
PTF

**DWUMIESIĘCZNIK
POŚWIĘCONY
UPOWSZECHNIANIU
WIEDZY
FIZYCZNEJ**

POSTĘPY FIZYKI

**TOM 41
ZESZYT 3-4
1990**

**PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE
WARSZAWA - ŁÓDŹ 1990**

ZARZĄD

Prezes

Prof. dr JANUSZ ZAKRZEWSKI

Wiceprezesa

Prof. dr ANDRZEJ OLEŚ
Prof. dr TADEUSZ SKALIŃSKI

Sekretarz Generalny

Doc. dr STANISŁAW G. ROHOZIŃSKI

Skarbnik

Doc. dr TADEUSZ PNIEWSKI

Członkowie Zarządu

Dr TERESA BIAŁECKA
Prof. dr JERZY DEMBCZYŃSKI
Doc. dr STANISŁAW HAŁAS
Prof. dr STANISŁAW ŁĘGOWSKI
Doc. dr STANISŁAW MICHALAK
Prof. dr JÓZEF TERLECKI
Prof. dr CECYLIA WESOŁOWSKA

oraz redaktorzy naczelni czasopism PTF

Prof. dr ADAM SOBICZEWSKI — *Postępy Fizyki*
Prof. dr WIESŁAW CZYŻ — *Acta Physica Polonica*
Dr JAN KALINOWSKI — *Delta*
Prof. dr ROMAN INGARDEN — *Reports on Mathematical Physics*

Przewodniczący Oddziałów Towarzystwa

Doc. dr MICHAŁ ŚWIĘCKI (Białystok)
Doc. dr MIKOŁAJ ROZWADOWSKI (Bydgoszcz)
Doc. dr JÓZEF ŚWIĄTEK (Częstochowa)
Doc. dr JERZY GRZYWACZ (Gdańsk)
Doc. dr MIECZYSLAW F. PAZDUR (Gliwice)
Doc. dr WIESŁAWA ZAREK (Katowice)
Dr ADAM S. WROŃSKI (Kielce)
Prof. dr JERZY Blicharski (Kraków)
Doc. dr STANISŁAW HAŁAS (Lublin)

Doc. dr JERZY GAWIN (Łódź)
Doc. dr MIECZYSLAW PIRÓG (Opole)
Doc. dr STANISŁAW K. HOFFMANN (Poznań)
Prof. dr ALEKSANDER SZYMAŃSKI (Rzeszów)
Dr HENRYK WREMBEL (Słupsk)
Doc. dr TADEUSZ REWAJ (Szczecin)
Prof. dr STANISŁAW DEMBIŃSKI (Toruń)
Prof. dr JAN ŻYLICZ (Warszawa)
Doc. dr hab. MARIA SUSZYŃSKA (Wrocław)

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

POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU
WIEDZY FIZYCZNEJ

TOM 41, Zeszyt 3–4

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE
WARSZAWA – ŁÓDŹ 1990

RADA REDAKCYJNA

Iwo Białynicki-Birula, Jerzy Czerwonko, Marek Demiański, Adam Kujawski, Marian Mięśowicz,
Ludwik Natanson, Tadeusz Skaliński, Maciej Suffczyński, Józef Szudy, Przemysław Zieliński

KOMITET REDAKCYJNY

Redaktor Naczelny – Adam Sobiczewski

Członkowie Redakcji – Tomasz Dietl, Magdalena Staszal, Barbara Wojtowicz

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

Redaktor techniczny PWN: Krystyna Chęcińska

Korespondenci Oddziałów PTF

mgr *Piotr Malinowski* (Białystok)
dr *Romualda Pfranger* (Częstochowa)
dr *Stanisław Zachara* (Gdańsk)
doc. dr *Eugeniusz Soczkiewicz* (Gliwice)
dr *Janusz Frąckowiak* (Katowice)
dr *Malgorzata Suchańska* (Kielce)
dr *Anna Kapuścik* (Kraków)
prof. dr *Tomasz Goworek* (Lublin)
prof. dr *Leszek Wojtczak* (Łódź)
dr *Wojciech Wojtanowski* (Opole)
prof. dr *Andrzej Graja* (Poznań)
mgr *Danuta Ficek* (Słupsk)
dr *Ewa Weinert-Rączka* (Szczecin)
doc. dr *Hanna Męczyńska* (Toruń)
dr *Wanda Ejchart* (Warszawa)
dr *Bernard Jancewicz* (Wrocław)

Jerzy Garbarczyk

Instytut Fizyki
Politechnika Warszawska
Warszawa

Protonowe przewodniki superjonowe

Protonic Superionic Conductors

Abstract: Properties, various classifications and crystalline structures of protonic, superionic conductors are reviewed. Transport mechanisms in those compounds are discussed. Most typical applications of protonic conductors are also presented.

1. Wstęp

Przewodniki superjonowe, czyli krystaliczne bądź amorficzne ciała stałe, które wykazują bardzo wysoką jonową przewodność elektryczną, od lat są przedmiotem dużego zainteresowania ze względu na swoje niezmiernie ciekawe właściwości fizyczne i możliwości praktycznych zastosowań. Związkom tym, poświęcono w polskiej literaturze naukowej książkę *Przewodniki superjonowe* [1], a obszerny artykuł przeglądowy na ich temat ukazał się również w *Postęпах Fizyki*, w 1985 r. [2].

W typowych materiałach superjonowych, ładunek elektryczny przenoszony jest zwykle za pośrednictwem takich jonów, jak Li^+ , Na^+ , Ag^+ lub F^- . Wyróżnioną i nietypową rolę wśród przewodników superjonowych odgrywają jednak przewodniki protonowe, w których transport ładunku, bezpośrednio lub pośrednio, zachodzi przy współdziałaniu jonów H^+ czyli protonów. Ta specjalna pozycja przewodników protonowych wynika z prostego faktu, że jon H^+ ($Z = 1$), jest około pięciu rzędów wielkości mniejszy oraz znacznie lżejszy od pozostałych jonów i, w odróżnieniu od nich, należy bardziej traktować go jako cząstkę kwantową niż klasyczną. Ze względu na swoją specyfikę, pozbawiony chmury elektronowej jon H^+ nierzadko określany bywa nietypowymi, jak na literaturę naukową, przymiotnikami, takimi np. jak niekonformistyczny [3] czy też nieortodoksyjny [4]. Dzięki małemu promieniowi (10^{-15} m) i silnemu polu elektrycznemu, skupionemu w niewielkim obszarze, proton jest cząstką niezwykle „przyczepną” i bardzo łatwo wiąże się z pewnymi molekułami takimi, jak H_2O , NH_3 lub N_2H_4 , które mogą występować w ciałach stałych. W następstwie tego powstają, odpowiednio, jony: hydronowe H_3O^+ , amonowe NH_4^+ oraz hydrazonowe N_2H_5^+ (rys. 1), które również mogą brać udział w transporcie ładunku elektrycznego. Ponieważ ładunek tych kationów pochodzi od przyłączonego protonu, przewodniki z takimi nośnikami również noszą, w literaturze specjalistycznej, nazwę przewodników protonowych.

Jerzy Garbarczyk

Instytut Fizyki
Politechnika Warszawska
Warszawa

Protonowe przewodniki superjonowe

Protonic Superionic Conductors

Abstract: Properties, various classifications and crystalline structures of protonic, superionic conductors are reviewed. Transport mechanisms in those compounds are discussed. Most typical applications of protonic conductors are also presented.

1. Wstęp

Przewodniki superjonowe, czyli krystaliczne bądź amorficzne ciała stałe, które wykazują bardzo wysoką jonową przewodność elektryczną, od lat są przedmiotem dużego zainteresowania ze względu na swoje niezmiernie ciekawe właściwości fizyczne i możliwości praktycznych zastosowań. Związkom tym, poświęcono w polskiej literaturze naukowej książkę *Przewodniki superjonowe* [1], a obszerny artykuł przeglądowy na ich temat ukazał się również w *Postęпах Fizyki*, w 1985 r. [2].

W typowych materiałach superjonowych, ładunek elektryczny przenoszony jest zwykle za pośrednictwem takich jonów, jak Li^+ , Na^+ , Ag^+ lub F^- . Wyróżnioną i nietypową rolę wśród przewodników superjonowych odgrywają jednak przewodniki protonowe, w których transport ładunku, bezpośrednio lub pośrednio, zachodzi przy współudziale jonów H^+ czyli protonów. Ta specjalna pozycja przewodników protonowych wynika z prostego faktu, że jon H^+ ($Z = 1$), jest około pięciu rzędów wielkości mniejszy oraz znacznie lżejszy od pozostałych jonów i, w odróżnieniu od nich, należy bardziej traktować go jako cząstkę kwantową niż klasyczną. Ze względu na swoją specyfikę, pozbawiony chmury elektronowej jon H^+ nierzadko określany bywa nietypowymi, jak na literaturę naukową, przymiotnikami, takimi np. jak niekonformistyczny [3] czy też nieortodoksyjny [4]. Dzięki małemu promieniowi (10^{-15} m) i silnemu polu elektrycznemu, skupionemu w niewielkim obszarze, proton jest cząstką niezwykle „przyczepną” i bardzo łatwo wiąże się z pewnymi molekułami takimi, jak H_2O , NH_3 lub N_2H_4 , które mogą występować w ciałach stałych. W następstwie tego powstają, odpowiednio, jony: hydronowe H_3O^+ , amonowe NH_4^+ oraz hydrazonowe N_2H_5^+ (rys. 1), które również mogą brać udział w transporcie ładunku elektrycznego. Ponieważ ładunek tych kationów pochodzi od przyłączonego protonu, przewodniki z takimi nośnikami również noszą, w literaturze specjalistycznej, nazwę przewodników protonowych.

natomiast, mechanizmy transportu ładunku w przewodnikach protonowych. Są one zupełnie inne niż w pozostałych przewodnikach jonowych i przypuszcza się, że mogą raczej przypominać procesy, które za pośrednictwem wody i protonów zachodzą w układach biologicznych. Dokładniejsze poznanie mechanizmów, dzięki którym protony przemieszczają się w ciałach stałych, może zatem przyczynić się do lepszego zrozumienia procesów biologicznych zachodzących w organizmach żywych.

Z chemicznego punktu widzenia, wiele stałych przewodników protonowych jest kwasami w postaci krystalicznej. Ponadto, często są to hydraty (wodziany), a cząsteczki H_2O , będące integralnymi składnikami struktur krystalicznych owych związków, odgrywają podstawową rolę w procesach przenoszenia ładunku elektrycznego. Ponieważ koncentracja molekuł H_2O w wielu przewodnikach protonowych może zależeć od parcjalnego ciśnienia pary wodnej, dosyć często przewodność protonowa hydratów zależy od wilgotności otaczającej atmosfery.

Inną charakterystyczną cechą stałych przewodników protonowych jest to, że większość z nich jest dobrymi wymiennicami jonowymi. Oznacza to, że istnieją strukturalne odpowiedniki tych związków, w których zamiast jonów H^+ , H_3O^+ lub NH_3^+ mogą znajdować się np. jony Li^+ , Na^+ bądź Ag^+ , które także mogą wykazywać znaczną ruchliwość w tych strukturach. Przejście od tych związków do izomorficznych odmian protonowych można zrealizować drogą wymiany jonowej, którą zwykle przeprowadza się poprzez zanurzenie danej próbki w odpowiednim roztworze lub w stopionej soli.

W niniejszym artykule dokonano przeglądu znanych do chwili obecnej przewodników protonowych. Obok ich właściwości strukturalnych i elektrycznych, opisano mechanizmy transportu protonowego w tych materiałach, a także ważniejsze ich zastosowania praktyczne.

2. Przegląd właściwości elektrycznych ważniejszych przewodników protonowych

Przewodnictwo jonowe przewodników protonowych jest aktywowane termicznie i rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Dla większości tych materiałów, zależność pomiędzy jonową przewodnością właściwą σ a temperaturą T , można przedstawić za pomocą wzoru Arrheniusa, tzn.

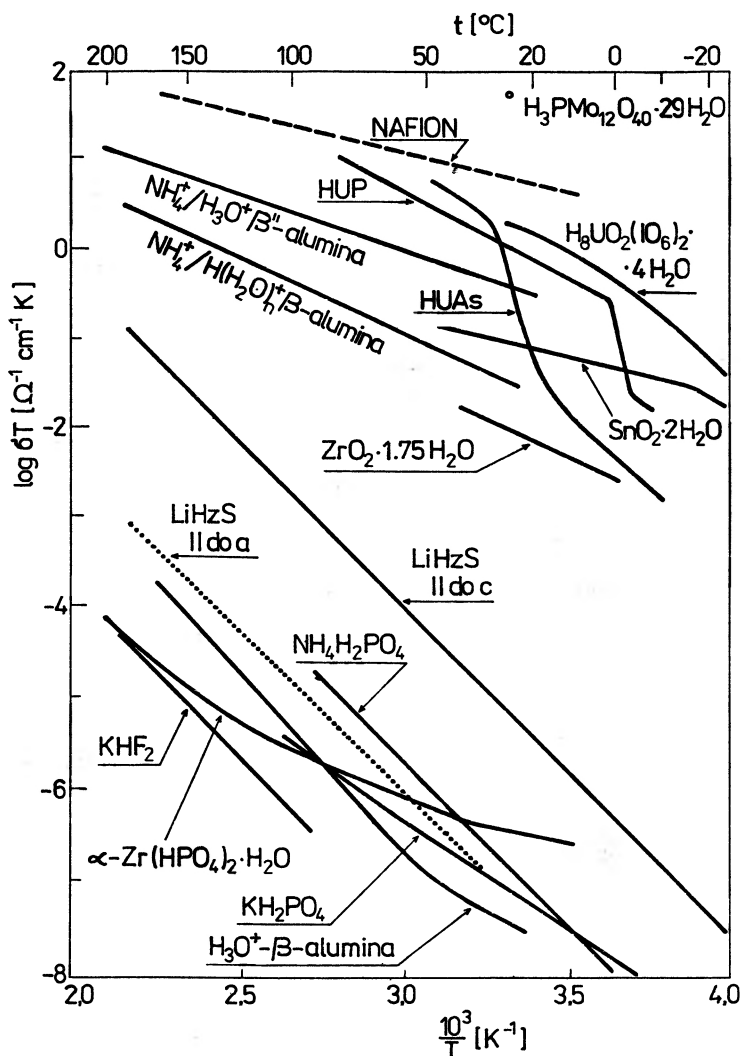
$$\sigma \cdot T = \sigma_0 \cdot \exp(-E/kT), \quad (1)$$

gdzie E oznacza energię aktywacji przewodnictwa, k jest stałą Boltzmanna, zaś σ_0 jest czynnikiem przedwykładniczym, zależnym między innymi od koncentracji nośników ładunku jonowego [1, 2]. Temperaturowe zależności elektrycznej przewodności jonowej ważniejszych przewodników protonowych przedstawione są na rys. 2, natomiast inne dane dotyczące tych materiałów zebrane są w tab. 2. Należy przypuszczać, że ze względu na szybki postęp prac badawczych z zakresu przewodników protonowych, ich lista może być już wkrótce wzbogacona o nowe, ważne przykłady.

T a b e l a 2. Właściwości elektryczne ważniejszych przewodników protonowych

Przewodnik protonowy	t [°C]	σ [$\Omega \cdot \text{cm}$] ⁻¹	E [eV]	Lit.	Uwagi
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ ·29H ₂ O	25	1,8 · 10 ⁻¹	0,16	[5, 9]	w > 70%
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ ·29H ₂ O	25	1,7 · 10 ⁻¹	—	[9]	w > 80%
H-NAFION	27	5 · 10 ⁻²	0,22	[10, 11]	patent f. Du Pont
HUAs = HUO ₂ AsO ₄ ·4H ₂ O	17	6 · 10 ⁻³	0,32	[12]	kryształ
	25	4 · 10 ⁻³	0,32	[13]	polikryształ
	25	1,3 · 10 ⁻⁴	0,41	[14]	polikryształ
HUAs = HUO ₂ PO ₄ ·4H ₂ O	37	6 · 10 ⁻³	0,33	[12]	kryształ
H ₈ UO ₂ (IO ₆) ₂ ·4H ₂ O	20	7 · 10 ⁻³	0,62	[15]	kryształ
NH ₄ ⁺ /H ₃ O ⁺ β"-alumina	25	10 ⁻³	0,26	[8]	kryształ
	200	10 ⁻²	—	[8]	—
H ₃ O ⁺ β"-alumina	25	10 ⁻⁶	0,44	[16]	kryształ
NH ₄ ⁺ β-alumina	250	10 ⁻³	—	[5]	—
H ₃ O ⁺ β-alumina	20	10 ⁻¹¹	0,78	[17]	t < 200°C
	100	10 ⁻⁸	1,26	[17]	t > 300°C
NH ₄ ⁺ /H ₃ O ⁺ β"-galat	27	10 ⁻⁵	0,23	[18]	kryształ
HSbO ₃ ·5,4H ₂ O	27	7,5 · 10 ⁻³	0,17	[10]	—
HSbTeO ₆ ·nH ₂ O	30	10 ⁻⁴ – 10 ⁻²	—	[19]	0 < w < 100%
HNbO ₃ ·nH ₂ O	27	1,5 · 10 ⁻⁴	0,22	[10]	—
α-Zr(HPO ₄) ₂	300	10 ⁻⁴	0,78	[20]	t > 220°C
			0,48	[20]	t < 220°C
α-Zr(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O	20	10 ⁻⁹ – 10 ⁻⁵	0,5–0,2	[20, 21]	5 < w < 95%
(H ₃ O)Zr ₂ (PO ₄) ₃	25	5 · 10 ⁻⁷	0,56	[5]	t < 150°C
HZr ₂ (PO ₄) ₃	300	10 ⁻⁵	0,44	[5]	t > 150°C
In(OH) ₃ ·1,4H ₂ O	27	3,5 · 10 ⁻³	0,25	[10]	—
SnO ₂ ·2H ₂ O	27	4,1 · 10 ⁻⁴	0,20	[10]	—
ThO ₂ ·4,6H ₂ O	27	4 · 10 ⁻⁴	0,21	[10]	—
ZrO ₂ ·2,3H ₂ O	20	3 · 10 ⁻⁵	0,35	[5, 10]	—
H-montmorillonit	20	10 ⁻⁴ – 10 ⁻²	—	[22, 23]	min. ilasty
H-natrolit	20	10 ⁻⁷ – 10 ⁻⁴	—	[23]	zeolit
H-mordenit	20	10 ⁻⁸ – 10 ⁻⁴	—	[23]	zeolit
LiHzS = LiN ₂ H ₅ SO ₄	100	2,7 · 10 ⁻⁶	0,75	[24]	kryształ
H ₃ OCIO ₄	25	3 · 10 ⁻⁴	—	[10]	—
H ₂ Al ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₇	27	3 · 10 ⁻⁴	—	[10]	—
(PEO) ₄ NH ₄ H ₂ SO ₄	19	2,4 · 10 ⁻⁴	0,59	[25]	polimer
(PEO) ₈ NH ₄ SCN	100	2 · 10 ⁻³	—	[26]	polimer
PEI(H ₂ SO ₄) _{0,5}	27	2,7 · 10 ⁻⁴	0,56	[27]	polimer
BaCe _{0,95} Yb _{0,05} O ₃	800	10 ⁻²	—	[29, 30]	H ⁺ /e ⁻
CsHSO ₄	147	10 ⁻⁴	—	[28]	Cs ⁺ /H ⁺

w – wilgotność względna w temp. pokojowej; H⁺/e⁻ – przewodnictwo protonowo-elektronowe,
Cs⁺/H⁺ – mieszane przewodnictwo jonowe



Rys. 2. Temperaturowe zależności przewodności elektrycznej wybranych przewodników protonowych [7, 8]

Nachylenie prostych, przedstawionych na rys. 2 jest miarą energii aktywacji dla danego przewodnika protonowego. Jednakże, nie we wszystkich przypadkach mamy do czynienia z idealnymi przebiegami prostoliniowymi. Dla niektórych związków, takich jak np. HUP czy HUAAs, w pokazanym zakresie temperatur, zachodzi przemiana fazowa, której towarzyszy zmiana struktury krystalicznej wymienionych przewodników. Objawia się to gwałtownym skokiem przewodności protonowej i zmianą energii aktywacji. Może być również taka sytuacja, że zależność $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ jest krzywoliniowa lub mamy dwa odcinki prostoliniowe o różnych nachyleniach. Świadczy to o zmianie mechanizmu transportu protonowego wraz ze wzrostem temperatury.

Ponieważ przewodniki protonowe stanowią obecnie dosyć liczną rodzinę związków chemicznych, zachodzi potrzeba dokonania pewnej klasyfikacji porządkującej. Podział taki powinien uwzględniać określone właściwości tych materiałów. I tak na przykład, jeśli interesuje nas jedynie dalekozasięgowe uporządkowanie jonów, to związki te można podzielić na przewodniki krystaliczne i amorficzne. Biorąc zaś pod uwagę skład chemiczny, można wprowadzić podział na przewodniki organiczne i nieorganiczne. Jeżeli, natomiast, uwzględni się stabilność termiczną przewodników protonowych, to możemy wyodrębnić związki nisko-, średnio- i wysokotemperaturowe. Specjalną klasyfikację stosuje się także dla hydratów przewodzących. Wszystkie te podziały będą omówione w niniejszym artykule. Na początek zajmijmy się nieorganicznymi przewodnikami krystalicznymi.

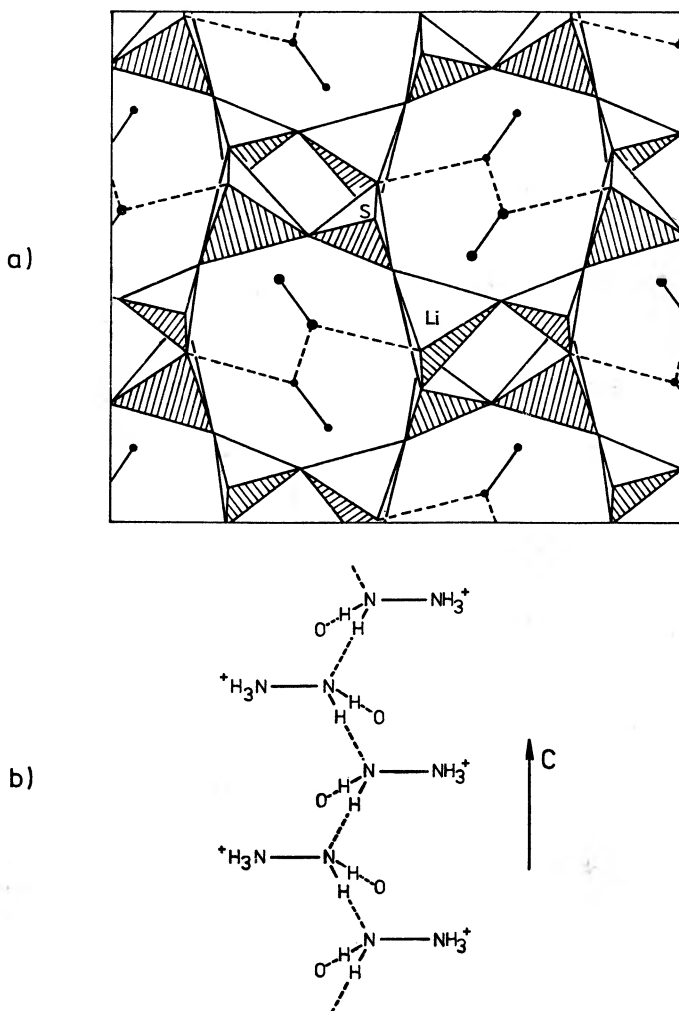
3. Krystaliczne przewodniki protonowe

Analizując struktury krystaliczne przewodników protonowych można dokonać wyraźnego podziału jonów tworzących te przewodniki. Jedne z nich tworzą bowiem sztywny i nieruchomy szkielet, podczas gdy inne, stanowiące rodzaj „pływu protonowego” wypełniają ów szkielet i mogą się przemieszczać pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Szkielet jonów nieruchomych może być tak ukształtowany, że transport protonów może mieć, w przybliżeniu charakter jedno-, dwu- lub trójwymiarowy. W konsekwencji możemy wyodrębnić przewodniki kanałowe (jednowymiarowe), warstwowe (dwuwymiarowe) oraz kadłubowe (trójwymiarowe).

3.1. Przewodniki jednowymiarowe

Przykładem jednowymiarowego przewodnika protonowego jest, krystalizujący w strukturze ortorombowej, siarczan litowo-hydrazynowy $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$, dla którego używa się niekiedy skrótu LiHzS [31, 32]. Kryształy tego związku zbudowane są z tetraedrów LiO_4 i SO_4 , które łączą się ze sobą wierzchołkami. Sieć wymienionych tetraedrów wytycza jednowymiarowe, równoległe do krystalograficznej osi c kanały, we wnętrzach których znajdują się jony hydrazynowe N_2H_5^+ (rys. 3a). Orientacja przestrzenna tych jonów jest taka, że kierunek $\text{N}-\text{N}$ jest prostopadły do osi c . Jony N_2H_5^+ połączone są ze sobą oraz ze ściankami kanałów słabymi wiązaniami wodorowymi, które zaznaczone są na rys. 3 linią przerywaną. Przewodnictwo jonowe LiHzS jest silnie anizotropowe, gdyż oporność elektryczna wzdłuż osi kanałów jest ponad dwa rzędy wielkości niższa aniżeli oporność wzdłuż, prostopadłej do niej, osi a (rys. 2).

Mechanizm transportu ładunku jonowego w LiHzS oraz w innych przewodnikach protonowych, zostanie omówiony w dalszej części artykułu. Charakterystyczną cechą $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ jest bardzo niskie napięcie dekompozycji tzn. napięcie elektryczne, które powoduje elektrolityczny rozkład związku. Jego wartość w temperaturze około 100°C wynosi zaledwie 35 mV [24]. Jednowymiarowe przewodnictwo jonowe wykazują również związki z rodziny tzw. holandytów [1, 2, 5]. Przykładem może być

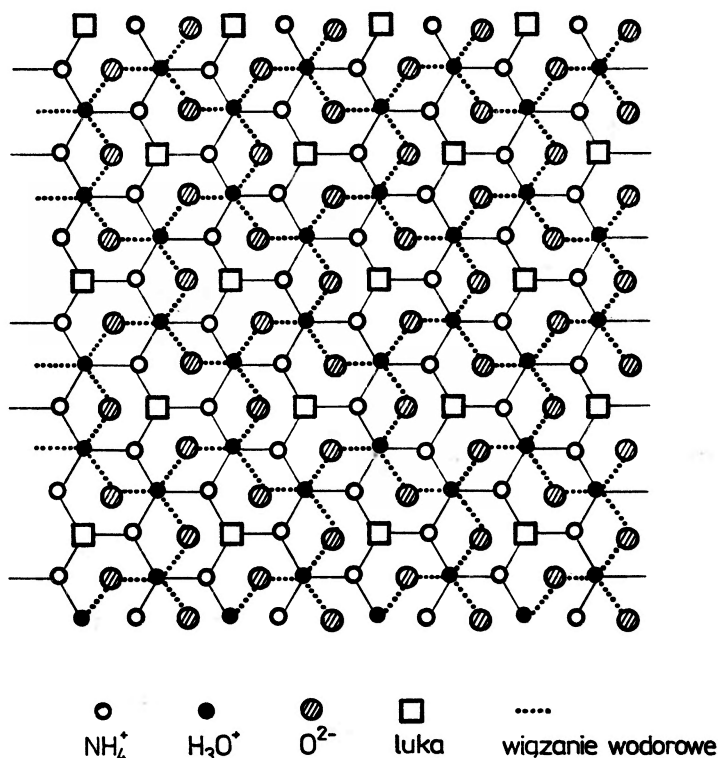


Rys. 3. Struktura krystaliczna $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$, a) przekrój w płaszczyźnie prostopadłej do osi c , b) łańcuch jonów N_2H_5^+ widoczny w płaszczyźnie równoległej do osi c [32]

$\alpha\text{-MnO}_2$ czyli $\text{BaMn}_8\text{O}_{16} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Przeprowadzając wymianę jonową w tym materiale można zastąpić występujące w kanałach kationy Ba^{2+} jonami H_3O^+ i w ten sposób otrzymać związek będący przewodnikiem protonowym.

3.2. Przewodniki dwuwymiarowe

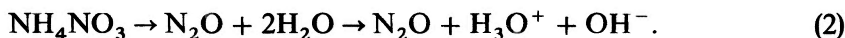
Wśród warstwowych przewodników protonowych, dwa są szczególnie ważne i wymagają szerszego omówienia. Są nimi β'' -alumina oraz HUP. Sodowa β'' -alumina czyli $\text{Na}_{1,67}\text{Mg}_{0,67}\text{Al}_{10,33}\text{O}_{17}$ jest jednym z najlepiej poznanych przewodników superjonowych oraz doskonałym wymienniczem jonowym [1, 2]. W ramach romboedrycznej struktury tego związku wyróżniamy warstwy gęstego upakowania



Rys 4. Płaszczyzna przewodzenia w $\text{NH}_4^+/\text{H}_3\text{O}^+$ β'' -aluminie, [8]

jonów tlenu, które oddzielone są od siebie warstwami luźnego upakowania, gdzie znajdują się ruchliwe jony Na^+ . Jony te, drogą wymiany jonowej, mogą być zastąpione innymi nośnikami ładunku [34, 35, 36]. W obszarach gęstego upakowania, oprócz jonów tlenu, znajdują się także jony glinu oraz jony pewnych domieszek (np. Mg^{2+}), stabilizujących strukturę krystaliczną β'' -aluminy. Ponieważ rozmieszczenie tych wszystkich jonów jest podobne do tego, jakie występuje w związkach o strukturze spinelu, omawiane warstwy noszą nazwę bloków spinelowych. Jony znajdujące się w wąskich warstewkach ($\approx 3 \text{ \AA}$) luźnego upakowania mają dużą swobodę przemieszczania się i dlatego te prawie dwuwymiarowe obszary noszą nazwę płaszczyzn przewodzenia. Oprócz jonów ruchliwych, znajdują się tam również nieruchome mostki tlenowe, łączące ze sobą dwa sąsiednie bloki spinelowe. Ścieżki przewodzenia w obszarach rozluźnionych tworzą charakterystyczną dwuwymiarową podsić „plastra miodu” (rys. 4). Podobną strukturę do β'' -aluminy wykazuje również β -alumina czyli $\text{Na}_{1,3}\text{Al}_{11}\text{O}_{17,15}$, której przewodność jonowa jest jednak nieco niższa [1]. Jak już wspomniano, protonową β'' (lub β)-aluminę można otrzymać metodą wymiany jonowej, wychodząc z odmiany sodowej lub potasowej. Źródłami jonów protonopochodnych H_3O^+ i NH_4^+ są, odpowiednio, roztwory wodne H_2SO_4 oraz stopiony NH_4NO_3 [8, 16, 17]. W rezultacie tych wymian można otrzymać: H_3O^+ β -aluminę, NH_4^+ β -aluminę, H_3O^+ β'' -aluminę oraz $\text{NH}_4^+/\text{H}_3\text{O}^+$

β'' -aluminę. Ten ostatni związek zasługuje na szczególne wyróżnienie bowiem wykazuje najwyższą przewodność protonową ze wszystkich wymienionych β -alumin. Interesujące jest również to, że pomimo iż wymiana jonowa odbywa się w stopionym NH_4NO_3 , końcowy produkt zawiera nie tylko jony NH_4^+ , lecz także jony H_3O^+ . Fakt ten można wytłumaczyć, jeśli się przyjmie, że w temperaturze wymiany (tzn. ok. 200°C), tylko część cząsteczek azotanu amonowego dysocjuje na jony NH_4^+ i NO_3^- , natomiast pozostała część rozpada się zgodnie z reakcją [8].



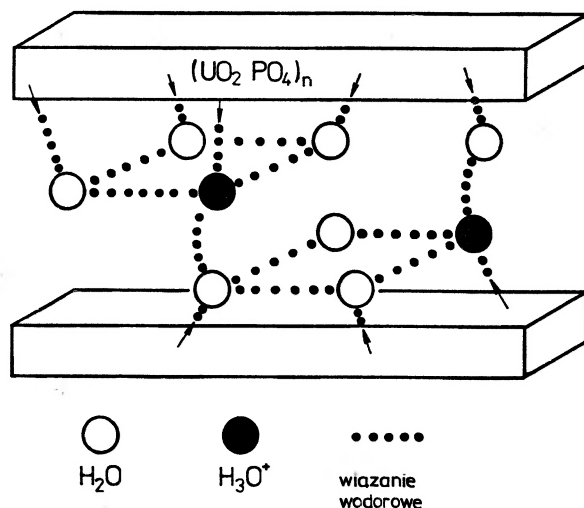
Powstające w tej reakcji jony H_3O^+ wnikają zatem do próbki β'' -aluminy, gdyż tak samo jak jony NH_4^+ , uczestniczą w wymianie jonowej. Wydaje się, że podobny efekt powinien również występować w przypadku próbek β -aluminy, zanurzonych w stopionym NH_4NO_3 . Analiza chemiczna wskazuje jednak, że takie kryształy zawierają prawie 100% jonów NH_4^+ i tylko śladowe ilości jonów H_3O^+ [8]. Jest to jednak zrozumiałe, bowiem ruchliwość jonów H_3O^+ w strukturze krystalicznej fazy β jest wiele rzędów wielkości niższa od ruchliwości w fazie β'' (tab. 2) i dlatego jony hydronowe nie wnikają do próbek β -aluminy tak łatwo, jak w przypadku β'' -aluminy.

Kolejną interesującą cechą $\text{NH}_4^+/\text{H}_3\text{O}^+$ β'' -aluminy jest to, że stosunek liczby jonów NH_4^+ do jonów H_3O^+ ma swoją optymalną i najbardziej prawdopodobną wartość, wynoszącą 1,5. Odpowiada to składowi $(\text{NH}_4)_{1,0}(\text{H}_3\text{O})_{0,67}\text{Mg}_{0,67}\text{Al}_{10,33}\text{O}_{17}$. Z najnowszych badań, przeprowadzonych przez grupę G. Farringtona [8] wynika, że skład taki prowadzi do powstania pewnej nadstruktury w płaszczyznach przewodzenia. Spośród sześciu wierzchołków, przedstawionych na rys. 4 sześciokątów, trzy obsadzone są jonami NH_4^+ , dwa jonami H_3O^+ natomiast pozostały jest nieobsadzony. Ponadto trzy protony, pochodzące z H_3O^+ , związane są wiązaniami wodorowymi z trzema, pobliskimi jonami tlenu, które łączą ze sobą dwa sąsiednie bloki spinelowe. Powstaje w ten sposób swoista nadstruktura (rys. 4), w obrębie której, wzdłuż wiązań wodorowych, można wyróżnić ścieżki przewodnictwa protonowego. O mechanizmie transportu protonowego będzie jednak mowa nieco później.

Podwyższenie temperatury próbek $\text{NH}_4^+/\text{H}_3\text{O}^+$ β'' -aluminy do pewnej wartości, powoduje wydzielanie się, najpierw H_2O ($130-250^\circ\text{C}$), a następnie NH_3 ($250-330^\circ\text{C}$). W rezultacie zniszczeniu ulega, wspomniana wyżej, sieć przewodzenia i oporność elektryczna rośnie gwałtownie o kilka rzędów wielkości.

Strukturalnym odpowiednikiem $\text{NH}_4^+/\text{H}_3\text{O}^+$ β'' -aluminy jest $\text{NH}_4^+/\text{H}_3\text{O}^+$ β'' -galat, tzn. związek w którym jony glinu są zastąpione jonami galu. Protonowa przewodność właściwa tego materiału jest jednak niższa od przewodności β'' -aluminy [18]. Innym warstwowym przewodnikiem protonowym jest fosforan wodorowo uranylowy $\text{H}_2\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (lub $\text{H}_3\text{OUO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), powszechnie znany w literaturze przedmiotu, pod nazwą HUP [12, 13, 37]. Kryształy tego związku składają się ze sztywnych warstw, zawierających grupy $(\text{UO}_2\text{PO}_4)^-$, „sklejonych” ze sobą dwupoziomowymi warstewkami przewodzenia, złożonymi z cząsteczek H_2O i jonów H_3O^+ (rys. 5). W warstwach sztywnych znajdują się, na przemian, jony uranylowe

UO_2^{2+} oraz tetraedry $[\text{PO}_4]^{3-}$. W warstwach przewodzenia, cząsteczki H_2O i jony H_3O^+ tworzą dwie kwadratowe podsieci, pomiędzy którymi i w ramach których, występują słabe wiązania wodorowe. Jest rzeczą godną odnotowania, że w odróżnieniu od β'' -aluminy, wymiana jonów H_3O^+ na inne kationy takie, jak np. Li^+ , Na^+ , K^+ czy nawet NH_4^+ , prowadzi do znacznego spadku przewodności jonowej w opisywanym związku [37, 38].



Rys. 5. Schemat warstwowej struktury krystalicznej HUP. Strzałki wskazują wiązania cząsteczek H_2O z grupami $[\text{PO}_4]^{3-}$, [37]

Identyczną strukturę krystaliczną i właściwości elektryczne podobne do HUP, wykazuje HUAs czyli $\text{HUO}_2\text{AsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [12]. W obu materiałach obserwuje się przemiany fazowe I-rodzaju, polegające na zmianie struktury krystalicznej z ortorombowej, o niższej przewodności protonowej, na tetragonalną o wyższej przewodności. Temperatury tych przemian wynoszą odpowiednio, 1°C (HUP) oraz 28°C (HUAs), [12]. Natomiast począwszy od ok. 50°C (HUAs) oraz 70°C (HUP) w obu związkach zaczyna się proces dehydratacji, który, podobnie jak w przypadku β'' -aluminy, prowadzi do znacznego spadku przewodności jonowej. Dzieje się tak ze względu na zanik ścieżek przewodnictwa protonowego, wytyczonych przez jony H_3O^+ i cząsteczki H_2O (rys. 5). Właściwości elektryczne HUP i HUAs są w wysokim stopniu anizotropowe. Według Howe'a [12] przewodność protonowa kryształów HUP, wzdłuż warstw przewodzenia wynosi, w temperaturze pokojowej, $6 \cdot 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ i jest 10^2 razy wyższa niż przewodność w kierunku prostopadłym do wspomnianych warstw. Zdaniem tego samego autora przewodność właściwa próbek, wykonanych ze sprasowanego proszku krystalicznego, jest niewiele niższa i wynosi $4 \cdot 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ [13]. Wartość ta została zakwestionowana przez Skou i współpracowników [14], którzy uważają że do tak wysokiego przewodnictwa wnosi swój przyczynek składowa powierzchniowa i że samoistna przewodność objętościowa materiału jest prawie o rząd wielkości niższa (tab. 2). Nawet przy

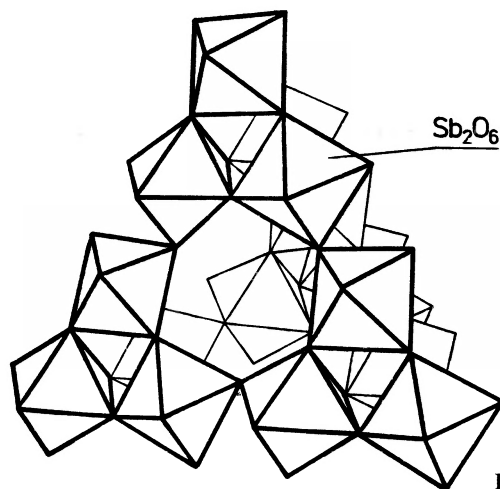
założeniu słuszności tej uwagi i tak należałoby zaliczyć HUP do bardzo dobrych przewodników protonowych i to już w temperaturze pokojowej.

Warstwowym przewodnikiem protonowym jest również α -Zr(HPO₄)₂, którego protonowa przewodność właściwa, wzdłuż warstw wynosi w temperaturze 30 °C ok. $10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, natomiast w płaszczyźnie prostopadłej do warstw wynosi zaledwie $3 \cdot 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ [20]. Uwodniona odmiana tego związku tzn. α -Zr(HPO₄)₂ · H₂O wykazuje w temperaturach poniżej 100 °C przewodnictwo powierzchniowe, które jest rosnącą funkcją wilgotności względnej atmosfery [20, 21].

Dobrymi przewodnikami protonowymi są również niektóre minerały ilaste (clays), czyli glinokrzemiany o strukturze warstwowej, w których jony Al³⁺ zostały wymienione na jony H⁺ [22]. Związki te charakteryzują się bardzo złożonym składem chemicznym i najczęściej używa się w odniesieniu do nich nazw mineralogicznych. Przykładem może być tzw. H-montmorylonit, którego przewodność protonowa w temperaturze 20 °C zawiera się w granicach $10^{-4} - 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, w zależności od składu chemicznego, a zwłaszcza zawartości wody [22, 23]. Warto jednak dodać, że pomiary elektryczne nie były przeprowadzane na próbkach monokrystalicznych, lecz na pastylkach, sprasowanych z proszku polikrystalicznego. Badania spektroskopowe w podczerwieni [22] ujawniły, że w odróżnieniu od wielu innych przewodników protonowych, H-montmorylonity nie zawierają jonów hydro-
nowych H₃O⁺, lecz „nagie” protony H⁺. Wymiana tych jonów na inne kationy nie prowadzi do pogorszenia przewodnictwa jonowego, tak jak to zachodzi w przypadku HUP lub HUAs.

3.3. Przewodniki trójwymiarowe

Przykładem szkieletowego przewodnika protonowego, wykazującego trójwymiarowe przewodnictwo jonowe, jest krystaliczny kwas antymonowy Sb₂O₅ · nH₂O, którego skład chemiczny można alternatywnie zapisać w postaci H₂Sb₂O₆ · (n - 1)H₂O lub HSbO₃ · (1/2)(n - 1)H₂O. Jest to reprezentant całej rodziny materiałów krystalicznych o tzw. strukturze pirochloru (pyrochlore structure) i składzie chemicznym H₂M₂O₆ · xH₂O, gdzie M = Sb, Ta lub Nb [19, 39, 40]. Podstawowym elementem tej struktury jest sztywny szkielet, złożony z oktaedrów [M₂O₆]²⁻, połączonych ze sobą wierzchołkami, tak jak przedstawia to rys. 6. W przestrzeni pomiędzy oktaedrami znajdują się cząsteczki H₂O oraz jony H⁺. Badania wykazują, że występujące tam protony związane są z molekułami wody, tworząc w rezultacie jony H₃O⁺. Trójwymiarowa sieć kanałów, które przebiegają pomiędzy oktaedrami, jest zatem wypełniona swoistym płynem protonowym, który może się przemieszczać pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Jonowa przewodność elektryczna kwasu antymonowego wzrasta ze wzrostem stopnia jego uwodnienia i dla n = 5,4 osiąga wartość ok. $10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ w temperaturze pokojowej (tab. 2). Warto jednak podkreślić, że chodzi tu o kwas antymonowy, wykazujący strukturę pirochloru. Istnieją bowiem także i inne odmiany tego związku np. krystaliczna o strukturze regularnej bądź odmiana amorficzna. Odmiany te cechuje jednak niższa przewodność protonowa [5].



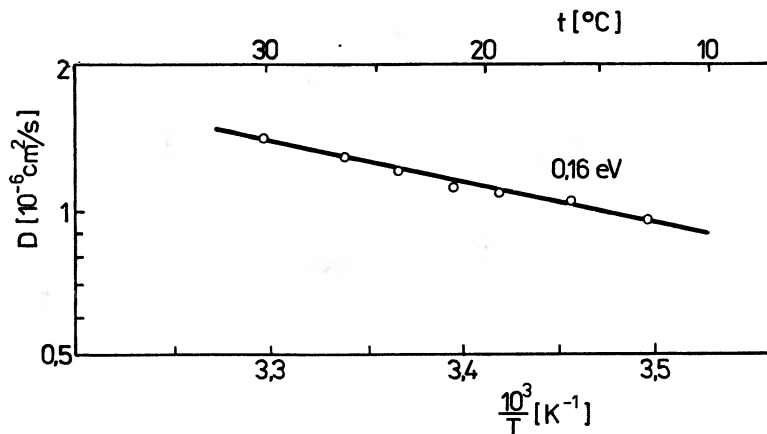
Rys. 6. Struktura krystaliczna $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, [39]

Do trójwymiarowych przewodników protonowych należą również tzw. zeolity [23]. Są to glinokrzemiany o szkieletcie krystalicznym ukształtowanym z tetraedrów $[\text{SiO}_4]^{4-}$ oraz $[\text{AlO}_4]^{5-}$, połączonych ze sobą wierzchołkami. Związki te, podobnie jak wiele innych przewodników protonowych, są wymiennicami jonowymi. Spośród zeolitów, wyróżniających się godną uwagi przewodnością protonową, dochodzącą do $10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ w temperaturze pokojowej, należy wymienić H-mordenit oraz H-natrolit [23].

4. Amorficzne przewodniki protonowe

Powyżej opisano ważniejsze krystaliczne przewodniki protonowe. Postać krystaliczna jest, niewątpliwie, bardzo pożądana we wszelkich badaniach podstawowych. Jak jednak wiadomo, otrzymanie materiałów krystalicznych nie zawsze jest łatwe, zwłaszcza jeśli potrzebne są duże, odpowiednie do pomiarów przewodności elektrycznej, próbki. Ze względu na tę trudność, w badaniach często stosuje się próbki polikrystaliczne bądź tabletki, powstałe ze sprasowanego proszku krystalicznego. Wyznaczanie przewodności elektrycznej takich próbek stwarza jednak spore problemy interpretacyjne, bowiem na przewodnictwo objętościowe nakłada się dodatkowo przewodnictwo powierzchniowe i międzyziarnowe, a separacja tych składowych nie zawsze jest możliwa.

Powyższej wady nie mają próbki materiałów amorficznych, przy otrzymywaniu których znikają, ponadto, trudności związane z kształtem i rozmiarem próbek. Przykładem takich przewodników są szkła protonowe, powstałe na bazie układu poczwórnego: $\text{H}-\text{UO}_2-\text{IO}_6-\text{H}_2\text{O}$ [15]. Rodzinę związków chemicznych, które można otrzymać z tego układu, opisuje wzór $\text{H}_{5n-2}\text{UO}_2(\text{IO}_6)_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$, gdzie $0,5 \leq n \leq 2$, zaś m jest funkcją wilgotności otaczającej atmosfery [15, 41]. Dla wartości n z przedziału od 1 do 1,5, otrzymuje się szklisty, żółtawy materiał charakte-

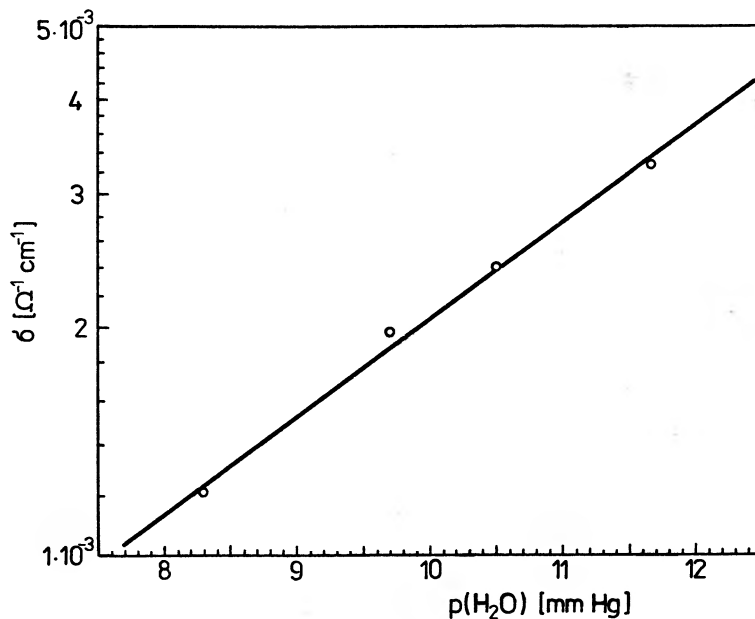


Rys. 7. Temperaturowa zależność współczynnika dyfuzji protonów w szkłe $H_{4,5}UO_2(IO_6)_{1,3} \cdot mH_2O$, wilgotność względna 40%

ryzujący się dużymi wartościami przewodności protonowej ($\sigma \approx 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) oraz współczynnika dyfuzji protonów ($D \approx 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) [41]. Podobnie, jak w przypadku innych przewodników jonowych zależność pomiędzy współczynnikiem dyfuzji protonów w tym materiale a temperaturą, można przedstawić wzorem

$$D = D_0 \cdot \exp(-E_d/kT), \quad (3)$$

gdzie $D_0 = \text{const}$ zaś E_d jest energią aktywacji dyfuzji (rys. 7). Dla szkła o składzie $H_{4,5}UO_2(IO_6)_{1,3} \cdot mH_2O$ wartość E_d wynosi 0,16 eV i jest jedną z najniższych dla



Rys. 8. Zależność protonowej przewodności elektrycznej $H_{4,5}UO_2(IO_6)_{1,3} \cdot mH_2O$ od parcjnego ciśnienia H_2O , $T = 24^\circ\text{C}$

przewodników protonowych. Z badań przeprowadzonych przez autora wynika, że przewodnictwo protonowe opisywanych związków wzrasta wykładniczo wraz ze wzrostem wilgotności otaczającej atmosfery. Przedstawiona na rys. 8 zależność pomiędzy logarytmem przewodności elektrycznej a parcjalnym ciśnieniem pary wodnej w powietrzu, może być podstawą do wykorzystania tego i podobnych materiałów w detektorach wilgoci.

Opisane powyżej przewodniki są nielicznymi, znanymi dotychczas szklami nieorganicznymi o wysokim przewodnictwie protonowym. Badane, wcześniej, przez Angella [42] inne szkła protonowe, takie jak np. $\text{HZn}_2\text{Cl}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ posiadają zdecydowanie gorsze właściwości elektryczne.

Następnym przykładem amorficznego, lecz tym razem organicznego przewodnika protonowego, jest tzw. H-NAFION. NAFION to handlowa nazwa kwasu nadfluorowęglosulfonowego, otrzymanego i opatentowanego w latach siedemdziesiątych przez firmę Du Pont [11]. Nazwa związku pochodzi od „Na-Fast-Ion-Conductor”, co wskazuje, że przewodnik ten w swojej pierwotnej postaci zawiera jony Na^+ . Ponieważ NAFION jest jednak bardzo dobrym wymienniczem jonowym, kationy Na^+ mogą być łatwo zastąpione jonami H^+ . Przewodnictwo protonowe H-NAFIONu rośnie od 10^{-3} do 10^{-2} $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ w zakresie temperatur od 0 do 30°C. Energia aktywacji przewodnictwa wynosi około 0,22 eV [11].

Warto podkreślić, że dużą zaletą amorficznych przewodników protonowych jest także i to, iż można je otrzymywać w postaci cienkich warstw. Ma to spore znaczenie przy ewentualnych zastosowaniach praktycznych tych materiałów.

5. Organiczne przewodniki protonowe

Poza H-NAFIONEM, wszystkie opisane wcześniej przewodniki protonowe były związkami nieorganicznymi. Należy się jednak spodziewać, że wysokie przewodnictwo protonowe wykazują również niektóre substancje organiczne w fazie stałej. Wyniki prac, przedstawionych na niedawnej Konferencji Joniki Ciała Stałego w Garmisch-Partenkirchen [25, 27], potwierdzają to przypuszczenie. Dobrymi przewodnikami protonowymi okazują się np. polimery zawierające politlenek etylenu $\text{PEO} = (-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}-)_n$. Zaliczyć do nich można: $(\text{PEO})_x\text{NH}_4\text{HSO}_4$, $(\text{PEO})_x\text{NH}_4\text{SCN}$ oraz $(\text{PEO})_x\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CF}_3$ [25, 26]. Najwyższą przewodność jonową w temperaturze pokojowej, wynoszącą $2,4 \cdot 10^{-4}$ $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, wykazuje pierwszy z wymienionych polimerów. Energia aktywacji przewodnictwa tego związku równa się 0,59 eV. Jak się przypuszcza nośnikami ładunku dodatniego we wszystkich tych polimerach są jony NH_4^+ . Należy jednak dodać, że jednocześnie możliwy jest także transport ładunku ujemnego, przenieszonego za pośrednictwem takich anionów, jak SO_3^- lub SCN^- . Inną charakterystyczną cechą polimerów, zawierających PEO jest to, że są one częściowo amorficzne a częściowo krystaliczne. Stopień ich krystaliczności maleje jednak wraz ze wzrostem temperatury.

Do innych polimerowych przewodników protonowych należą: $\text{PEI}(\text{H}_2\text{SO}_4)_x$, $\text{PEI}(\text{H}_3\text{PO}_4)_x$ oraz $\text{PAA}(\text{NH}_4\text{HSO}_4)_x$, gdzie PEI jest skrótem nazwy polietylene-

noimina (polyethylენიმინე), zaś PAA oznacza kwas poliakrylowy (polyacrylic acid) [27]. Przewodność elektryczna $PEI(H_2SO_4)_{0,5}$ w temperaturze pokojowej, zbliżona jest do tej, która charakteryzuje $(PEO)_4NH_4HSO_4$ i wynosi $2,7 \cdot 10^{-4}$ ($\Omega \cdot cm$)⁻¹. Godne uwagi przewodnictwo protonowe odkryto również w uwodnionym żelazocyjanku amonu $(NH_4)_4Fe(CN)_6 \cdot 1,5H_2O$ [43] oraz w całej rodzinie związków organicznych nazwanych AMINOSIL-ami, których reprezentantem jest $SiO_{1,5}(CH_2)_3NH_2 - (HCF_3SO_3)_{0,1}$ [44].

6. Klasyfikacja hydratów przewodzących

Jak wspomiano na początku, wiele przewodników protonowych to hydraty czystych substancji, których właściwości fizykochemiczne zależą w znacznej mierze od wchodzących w ich skład cząsteczek wody. Hydraty mogą się dosyć istotnie różnić między sobą własnościami mechanicznymi, elektrycznymi oraz stabilnością termodynamiczną, w tym zwłaszcza oddziaływaniem z wilgotną atmosferą. Różnorodność ta stała się podstawą do podziału przewodników protonowych na hydraty: szkieletove (framework hydrates), makrocząsteczkowe (particle hydrates) oraz pęczniące (swelling hydrates), [39, 45, 46].

6.1. Hydraty szkieletove

W hydratach szkieletowych wyróżniamy wyraźnie ukształtowany, sztywne szkielek krystaliczny, zbudowany z ujemnie naładowanych wielościanów (poliedrów), połączonych ze sobą wierzchołkami lub krawędziami (rys. 6). W pustych obszarach pomiędzy poliedrami znajduje się zaś dodatnio naładowany „płyn protonowy”, zawierający cząsteczki H_2O oraz takie jony, jak np. H_3O^+ lub NH_4^+ . Nazwa „płyn protonowy” jest w tym sensie uzasadniona, że ośrodek ten pełni rolę wypętlacza szkieletowej struktury opisywanych hydratów. Z drugiej jednak strony, trzeba zwrócić uwagę na fakt, że położenia cząsteczek wody oraz jonów przewodzących są dobrze określone w sensie krystalograficznym. W konsekwencji rentgenogramy (lub neutronogramy) hydratów szkieletowych charakteryzują się wyraźnymi i ostrymi

Przykładem hydratu szkieletowego jest, opisany wcześniej, kwas antymonowy, którego strukturę krystaliczną przedstawia rys. 6. Do tego typu hydratów należą również zeolity, protonowe odmiany β i β' -aluminy a także, zdaniem niektórych autorów, HUP [39, 45]. Koncentracja cząsteczek wody w tych wszystkich związkach, zależy od parcjalnego ciśnienia H_2O w otaczającej atmosferze, ale tylko do pewnej jego wartości. Po przekroczeniu tego progowego ciśnienia, zarówno stopień hydratacji związku, jak i jego przewodnictwo protonowe ulegają nasyceniu i oddziaływanie hydratów szkieletowych z wilgotnością atmosferyczną opisuje tzw. izoterma adsorpcyjna Brunauera I typu [45, 47]. Wskazuje ona, że proces adsorpcji H_2O polega na chemicznym związaniu (chemisorpcji) monomolekularnej warstewki wody na powierzchni próbki.

noimina (polyethyleneimine), zaś PAA oznacza kwas poliakrylowy (polyacrylic acid), [27]. Przewodność elektryczna PEI(H_2SO_4)_{0,5} w temperaturze pokojowej, zbliżona jest do tej, która charakteryzuje (PEO)₄NH₄HSO₄ i wynosi $2,7 \cdot 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

Godne uwagi przewodnictwo protonowe odkryto również w uwodnionym żelazocyjanku amonu (NH_4)₄Fe(CN)₆ · 1,5H₂O [43] oraz w całej rodzinie związków organicznych nazwanych AMINOSIL-ami, których reprezentantem jest SiO_{1,5}(CH₂)₃NH₂—(HCF₃SO₃)_{0,1} [44].

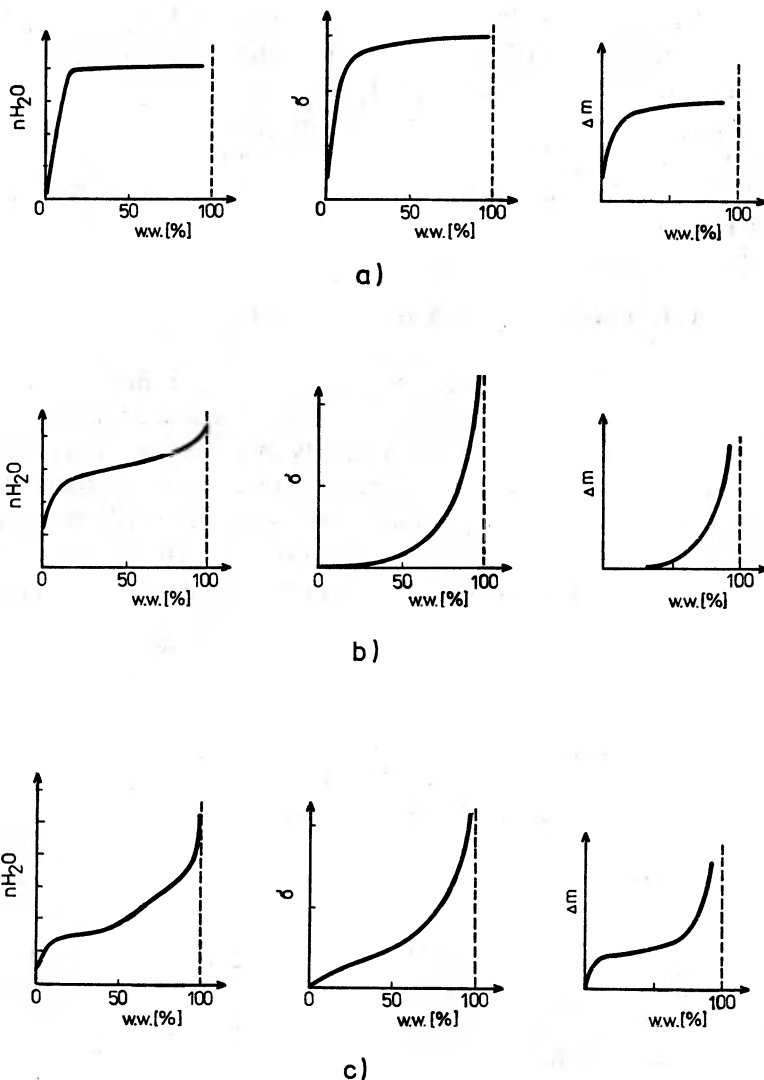
6. Klasyfikacja hydratów przewodzących

Jak wspomniano na początku, wiele przewodników protonowych to hydraty czyli substancje, których właściwości fizykochemiczne zależą w znacznej mierze od wchodzących w ich skład cząsteczek wody. Hydraty mogą się dosyć istotnie różnić między sobą własnościami mechanicznymi, elektrycznymi oraz stabilnością termodynamiczną, w tym zwłaszcza oddziaływaniem z wilgotną atmosferą. Różnorodność ta stała się podstawą do podziału przewodników protonowych na hydraty: szkieletowe (framework hydrates), makrocząsteczkowe (particle hydrates) oraz pęczniące (swelling hydrates), [39, 45, 46].

6.1. Hydraty szkieletowe

W hydratách szkieletowych wyróżniamy wyraźnie ukształtowany, sztywny szkielet krystaliczny, zbudowany z ujemnie naładowanych wielościanów (poliedrów), połączonych ze sobą wierzchołkami lub krawędziami (rys. 6). W pustych obszarach pomiędzy poliedrami znajduje się zaś dodatnio naładowany „płyn protonowy”, zawierający cząsteczki H₂O oraz takie jony, jak np. H₃O⁺ lub NH₄⁺. Nazwa „płyn protonowy” jest w tym sensie uzasadniona, że ośrodek ten pełni rolę wypełniacza szkieletowej struktury opisywanych hydratów. Z drugiej jednak strony, trzeba zwrócić uwagę na fakt, że położenia cząsteczek wody oraz jonów przewodzących są dobrze określone w sensie krystalograficznym. W konsekwencji rentgenogramy (lub neutronogramy) hydratów szkieletowych charakteryzują się wyraźnymi i ostrymi maksimumi dyfrakcyjnymi.

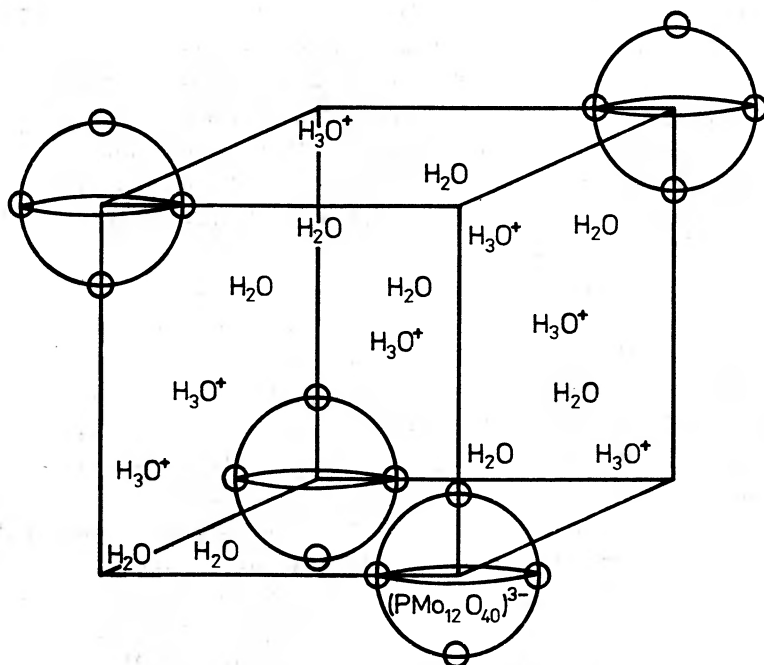
Przykładem hydratu szkieletowego jest, opisany wcześniej, kwas antymonowy, którego strukturę krystaliczną przedstawia rys. 6. Do tego typu hydratów należą również zeolity, protonowe odmiany β i β'' -aluminy a także, zdaniem niektórych autorów, HUP [39, 45]. Koncentracja cząsteczek wody w tych wszystkich związkach, zależy od parcjalnego ciśnienia H₂O w otaczającej atmosferze, ale tylko do pewnej jego wartości. Po przekroczeniu tego progowego ciśnienia, zarówno stopień hydratacji związku, jak i jego przewodnictwo protonowe ulegają nasyceniu i, w przybliżeniu, nie zależą już od wilgotności atmosfery (rys. 9a). Powierzchniowe oddziaływanie hydratów szkieletowych z wilgocią atmosferyczną opisuje tzw. izoterma adsorpcyjna Brunauera I typu [45, 47]. Wskazuje ona, że proces adsorpcji H₂O polega na chemicznym związaniu (chemisorpcji) monomolekularnej warstewki wody na powierzchni próbki.



Rys. 9. Zależność liczby hydratacyjnej n oraz przewodności protonowej σ od wilgotności względnej atmosfery dla a) hydratów szkieletowych, b) hydratów makromolekularnych, c) hydratów pęczniejących. Dla każdego typu hydratu podane są także izotermy adsorpcyjne tzn. zależności $\Delta m = f(w.w.)$, gdzie w.w. – wilgotność względna w temperaturze pokojowej, Δm – przyrost masy [45]

6.2. Hydraty makrocząsteczkowe

Tą umowną nazwą określa się hydraty złożone z oddzielnych zespołów poliedrów czyli makrocząsteczek, zanurzonych w „osnowie protonowej”, na którą składają się cząsteczki H_2O i jony H_3O^+ bądź OH^- . Nieruchome makrocząsteczki rozmieszczone są w owej osnowie zazwyczaj periodycznie oraz wykazują wysoki stopień wewnętrznej symetrii, natomiast spajający je ośrodek jest z reguły amorficzny, co sprawia że maksima dyfrakcyjne tych związków są silnie rozmyte.



Rys. 10. Struktura krystaliczna $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Typowymi przykładami hydratów makromolekularnych są heteropolikwasy, takie np. jak kwas fosfomolibdenowy o składzie chemicznym $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, gdzie $n \leq 29$. Struktura tego bardzo dobrego przewodnika protonowego przedstawiona jest na rys. 10. Rolę makrocząstek pełnią w tym przypadku aniony $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, które w przybliżeniu mogą być traktowane jak kule o promieniu ok. 12 Å [39]. Wewnętrzna budowa takiej makromolekuły jest nieco bardziej skomplikowana. Centralne położenie zajmuje w niej tetraedr PO_4 , który otoczony jest oktaedrami MoO_6 w ten sposób, że jony tlenu są rozmieszczone na zewnątrz, w przybliżeniu na powierzchni kuli. Badania strukturalne wykazały [39], że aniony $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ znajdują się wewnątrz dodatnio naładowanej osnowy, na którą składają się jony hydronowe oraz cząsteczki wody (rys. 10).

Do innych hydratów makromolekularnych należą uwodnione tlenki cyny i cyrkonu tzn. $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [10, 39]. W pierwszym związku mamy do czynienia z makrocząstkami o składzie SnO_{2+x} , których wewnętrzna struktura krystaliczna jest strukturą rutyłu. Ponieważ struktura ta zanika na powierzchni makromolekuł, do składu stechiometrycznego SnO_2 musimy wprowadzić poprawkę, której miarą jest parametr x . W drugim z wymienionych tlenków, makromolekuły o składzie ZrO_{2+x} wykazują wewnątrz strukturę fluorytu, którą, podobnie jak i w przypadku pierwszego związku, cechuje wysoki stopień zdefektowania przy powierzchni. Okazuje się, że im mniejsze są makrocząsteczki tym większe jest odstępstwo od ich składu stechiometrycznego. Dla przykładu, gdy średnica makrocząsteczek wynosi 0,1 mm odpowiednia wartość x równa się jedynie $1,5 \cdot 10^{-5}$,

natomiast przy średnicy $d = 25 \text{ \AA}$ mamy $x = 0,6$ [10]. Ze względu na różnice w oddziaływaniu pomiędzy makrocząsteczkami a otaczającymi je grupami hydroksylowymi, makromolekuły obu hydratów wykazują przeciwne ładunki elektryczne. W przypadku $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ są one naładowane ujemnie, a wiążący je „płyn” naładowany jest dodatnio (przewaga jonów H_3O^+). Natomiast w przypadku $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, makrocząsteczki naładowane są dodatnio, a otaczający je ośrodek naładowany jest ujemnie (przewaga jonów OH^-). W obu przypadkach spełniony jest zatem warunek elektrycznej neutralności.

W odróżnieniu od hydratów szkieletowych, w hydratách makrocząsteczkowych, zarówno koncentracja molekuł H_2O , jak i przewodnictwo protonowe nie osiągają nasycenia, lecz monotonicznie rosną ze wzrostem zewnętrznego ciśnienia parcjalnego pary wodnej (rys. 9b). Powierzchniowe oddziaływanie tych hydratów z wilgotną atmosferą opisuje tzw. izoterma Brunauera III-typu [45, 47]. Odpowiadający jej proces pochłaniania pary wodnej polega, w tym przypadku, na fizycznej adsorpcji H_2O w postaci monomolekularnej warstewki na powierzchni próbki.

W odróżnieniu od hydratów szkieletowych, które niezależnie od stopnia hydratacji zachowują stałą objętość, hydraty makrocząsteczkowe zmieniają swoją objętość w zależności od zawartości wody w ich strukturze. W konsekwencji prowadzi to do zmiany odległości pomiędzy naładowanymi makrocząsteczkami. Odległość tę można również zmieniać, stosując zewnętrzne ciśnienie izostatyczne. Pod jego wpływem pękają słabe wiązania wodorowe w obszarze osnowy protonowej, dzięki czemu gęstość hydratów makrocząsteczkowych można łatwo zwiększać poprzez prasowanie [39]. W przypadku hydratów szkieletowych, proces prasowania przebiega natomiast znacznie trudniej, bowiem o właściwościach strukturalnych i mechanicznych tych związków decyduje sztywny szkielet krystaliczny, w obrębie którego dominują znacznie silniejsze wiązania jonowe i kowalencyjne. Wiązania wodorowe występują jedynie w „płylinie protonowym”, wypełniającym puste obszary szkieletu.

6.3. Hydraty pęczniejące

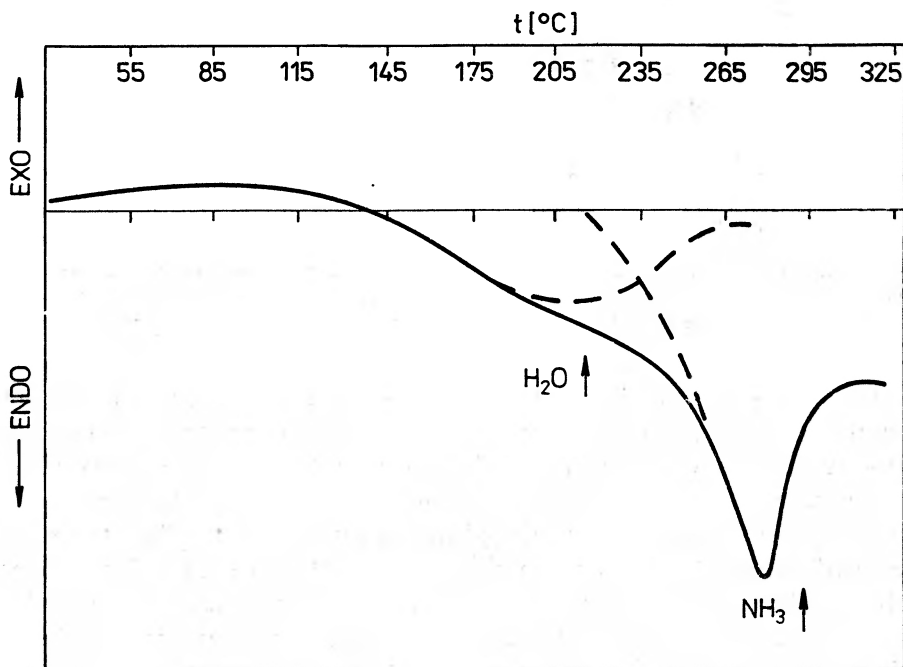
Ten typ hydratów wykazuje właściwości pośrednie pomiędzy hydratami szkieletowymi i makrocząsteczkowymi. Zarówno stopień uwodnienia, jak i przewodność protonowa tych związków wykazują, podobnie jak w hydratách szkieletowych, obszar *plateau*, jednakże przy wyższych ciśnieniach parcjalnych H_2O oba te parametry silnie rosną, co przypomina sytuację, jaka występuje w przypadku hydratów makrocząsteczkowych (rys. 9c). Podobnie ma się rzecz z izotermą adsorpcyjną, która wg klasyfikacji Brunauera jest izotermą II-typu [45, 47]. Wskazuje ona, że molekuły wody adsorbowane są warstwami i, że pierwsza z nich związana jest silniej niż następne. Oprócz adsorpcji, która jest procesem powierzchniowym, mamy również do czynienia (podobnie, jak dla innych hydratów) z procesem objętościowej absorpcji H_2O . Przykładem hydratu pęczniejącego jest warstwowy związek $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, w którym poszczególne warstwy V_2O_5 związane są ze sobą słabymi siłami van der Waalsa. Pomiędzy te warstwy mogą wnikać cząsteczki H_2O , co prowadzi do zwiększenia objętości, czyli do pęcznienia próbek tego związku.

7. Stabilność termodynamiczna przewodników protonowych

Większość przewodników protonowych jest stabilna w dosyć ograniczonym zakresie temperatur oraz parcjalnych ciśnień pary wodnej. W odpowiednio wysokich temperaturach i przy dostatecznie niskich wilgotnościach atmosfery, hydraty tracą zazwyczaj swoje dobre właściwości elektryczne. Wiąże się to z tym, że zbudowana głównie z cząsteczek H_2O i odpowiedzialna za wysokie przewodnictwo jonowe, podsić protonowa ulega zniszczeniu. Biorąc pod uwagę jedynie stabilność termiczną, przewodniki protonowe można podzielić na przewodniki: nisko-, średnio- i wysokotemperaturowe.

Do przewodników niskotemperaturowych należą hydraty, które rozpadają się poniżej $100^\circ C$, a często proces ich dehydratacji zaczyna się już w temperaturach niewiele wyższych od temperatury pokojowej. Takimi związkami są, między innymi, HUP oraz HUAs oraz hydraty z rodziny $H_{5n-2}UO_2(IO_6)_n \cdot mH_2O$. HUAs i HUP ulegają dehydratacji w temperaturach równych, odpowiednio, około $50^\circ C$ i $70^\circ C$ zaś dla wymienionych na końcu związków uranylowych, desorpcja H_2O zaczyna się już przy około $35^\circ C$ [15]. Pomimo niskiego progu termicznej stabilności, wymienione wyżej przewodniki mają bardzo istotną zaletę: wykazują one bowiem znaczną przewodność protonową ($\approx 10^{-3} \Omega^{-1} cm^{-1}$) już w temperaturze pokojowej (rys. 2).

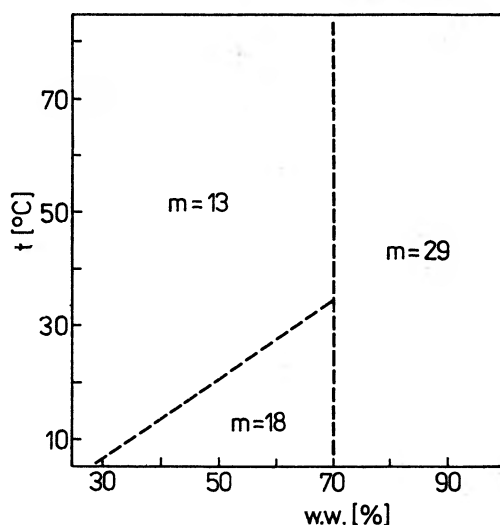
Średnotemperaturowe przewodniki protonowe, to materiały które są trwałe powyżej $100^\circ C$, a ich typowymi przykładami są: H_3O^+ β -alumina, NH_4^+ β -alumina oraz H_3O^+/NH_4^+ β'' -alumina. Dehydratacja zaczyna się w tych związkach w tem-



Rys. 11. Krzywa termicznej analizy różnicowej (DTA) dla NH_4^+/H_3O^+ β'' -aluminu, endo – proces endotermiczny, exo – proces egzotermiczny, [8]

peraturach ok. 200 °C, zaś w $\text{H}_3\text{O}^+/\text{NH}_4^+$ β'' -aluminie, dodatkowo, zachodzi uwalnianie się amoniaku, które rozpoczyna się w temperaturze około 250 °C [8]. Obie te reakcje uwidacznia krzywa termicznej analizy różnicowej (DTA), przedstawiona na rys. 11. Warto jednak dodać, że procesy te są odwracalne tzn. reakcja powstałego produktu z gazowym amoniakiem i z parą wodną, ponownie prowadzi do powstania β'' -aluminu o wyjściowym składzie. Innym średniotemperaturowym przewodnikiem protonowym jest α -Zr(HPO₄)₂, który jest stabilnym związkiem w jeszcze wyższych temperaturach niż protonowe β -aluminy, bo do 300 °C [20].

Reprezentantami wysokotemperaturowych przewodników protonowych są spieki ceramiczne o składzie SrCeO_3 , domieszkowane itrem bądź iterbem [29, 30]. W odróżnieniu od hydratów, związki te nie mają w swoim pierwotnym składzie wody, jako składnika strukturalnego. Jednakże w obecności atmosfery wodorowej lub w wilgotnej atmosferze, materiały te pochłaniają jony H^+ i wykazują znaczne przewodnictwo protonowe, zwłaszcza w zakresie temperatur od 600 do 1000 °C. Związki te wykazują ponadto pewne przewodnictwo elektronowe i będą jeszcze rozpatrywane w dalszej części tego artykułu.



Rys. 12. Zakres stabilności termodynamicznej $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ w zależności od temperatury i wilgotności względnej

Powyższe rozważania dotyczyły jedynie stabilności termicznej przewodników protonowych, przy ustalonych i przeciętnych warunkach wilgotności atmosferycznej. Niemniej ważny jest jednak problem ich stabilności barycznej, związany z cząstkowym ciśnieniem H_2O w otaczającej atmosferze. Jak już podkreślano wcześniej, zadowalającą stabilność pod tym względem wykazują hydraty szkieletowe, których stopień hydratacji, objętość oraz przewodność protonowa nie zależą w znaczny sposób od wilgotności atmosfery. Zgoła inaczej zachowują się hydraty makrocząsteczkowe oraz pęczniące, których strukturalne, mechaniczne i elektryczne właściwości, silnie zależą od poziomu równowagi, jaka ustali się pomiędzy nimi a otaczającą atmosferą. Rysunek 12 przedstawia jak w zależności od wilgotności i temperatury zmienia się liczba hydratacyjna „m” w stałym kwasie molibdofosforo-

wym $\text{H}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ który, jak już podkreślano jest typowym hydratem makrocząsteczkowym. Maksymalna wartość liczby m , wynosząca 29, odpowiada wilgotnościom względnym powyżej 70%, w zakresie temperatur od 10 do 80 °C [9]. W takim przedziale wilgotności i temperatur, kwas molibdofosforowy posiada najlepsze właściwości elektryczne, a jego przewodność protonowa dochodzi nawet do $10^{-1} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

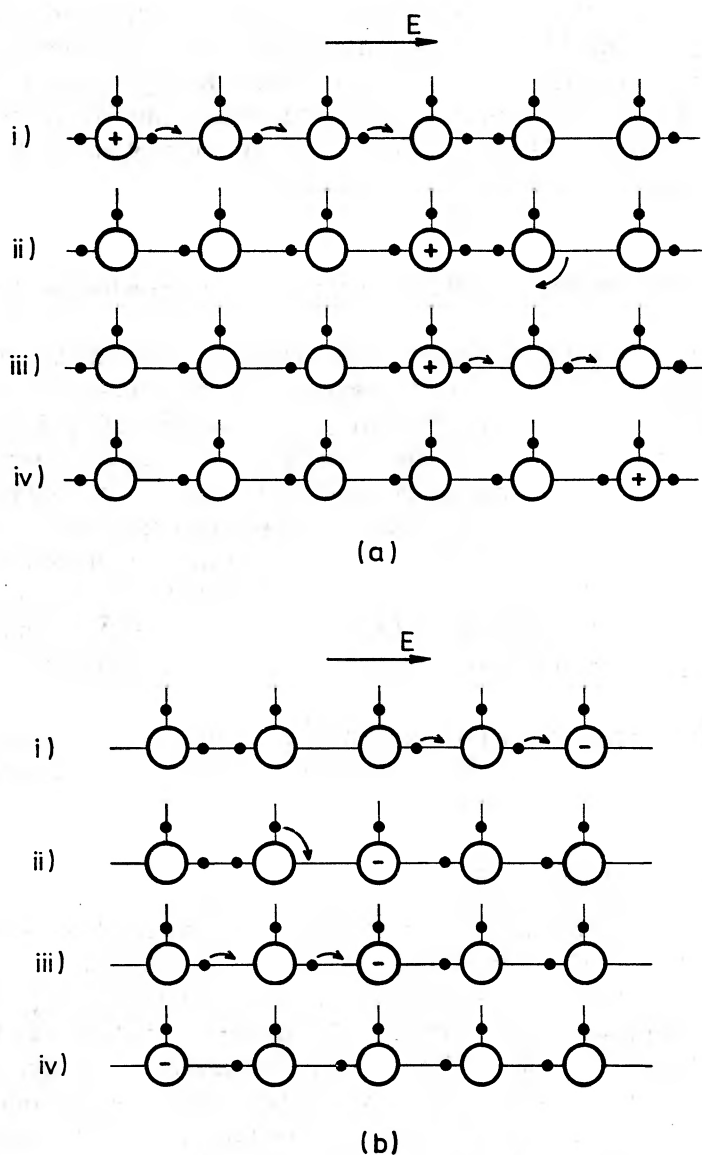
8. Mechanizmy transportu ładunku jonowego w przewodnikach protonowych

Podstawowe pytanie, przewijające się w badaniach przewodników protonowych, brzmi następująco: w jaki sposób dochodzi do przemieszczania się ładunku elektrycznego w tych związkach, pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Istnieje kilka modelowych mechanizmów transportu protonowego w ciałach stałych. Modele te opierają się na koncepcji podsieci protonowej która zgodnie z wcześniejszymi rozważaniami, stanowi bazę każdego przewodnika protonowego. Przypomnijmy, że podsieć taka składa się zazwyczaj z cząsteczek H_2O lub NH_3 oraz z jonów H_3O^+ , OH^- bądź NH_4^+ . Jony te, związane są z cząsteczkami wody (amoniaku) wiązaniami wodorowymi typu $\text{H} \cdots \text{O}$ ($\text{H} \cdots \text{N}$), które występują na linii łączącej proton z jonem tlenu pochodzącym z cząsteczki H_2O (lub jonem azotu z cząsteczki NH_3) [48].

Mechanizmami transportu jonowego, najczęściej branyymi pod uwagę w przypadku przewodników protonowych, są mechanizm Grotthussa oraz mechanizm wehikułowy.

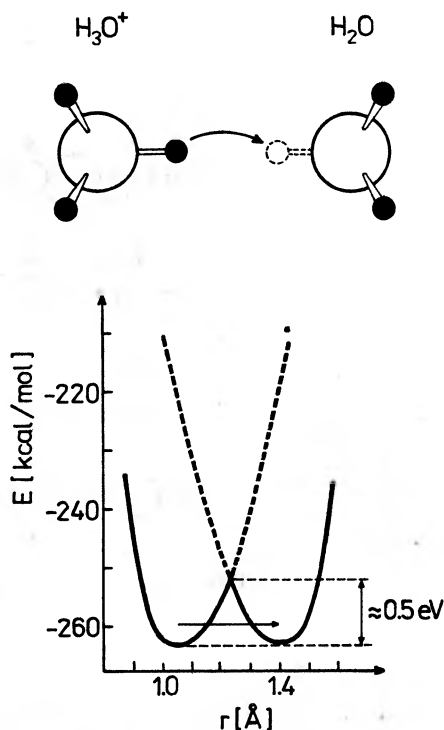
8.1. Mechanizm Grotthussa

Mechanizm ten, schematycznie przedstawiony jest na rys. 13a i b. Przypadek (a) dotyczy kationów H_3O^+ (lub NH_4^+), zaś przypadek (b) odnosi się do anionów OH^- . Dla obu przypadków idea mechanizmu jest jednak ta sama i opiera się na postulatcie przeskoku protonu z jonu H_3O^+ (NH_4^+) na cząsteczkę H_2O (NH_3), lub z cząsteczki H_2O na jon OH^- . Można zatem powiedzieć, że cząsteczka wody pełni tu rolę bądź akceptora bądź donora protonowego. Przeskok protonu odbywa się równolegle do kierunku zewnętrznego pola elektrycznego, wzdłuż wiązania wodorowego $\text{H} \cdots \text{O}$. Dla ustalenia uwagi przyjrzyjmy się bliżej przypadkowi (a) z rys. 13. Rozważania teoretyczne [4] wskazują, że bariera energetyczna oddzielająca stany protonowe na jonie H_3O^+ i cząsteczce H_2O , jest zbyt wysoka niż by to wynikało ze znacznego przewodnictwa elektrycznego wielu przewodników protonowych. Dlatego też postuluje się, że wyżej wspomniany przeskok protonu zachodzi nie klasycznie, lecz w wyniku kwantowomechanicznego zjawiska tunelowego (rys. 14). Proton, czyli jon H^+ jest pięć rzędów wielkości mniejszy i rząd lub dwa lżejszy od pozostałych jonów, a zatem nic dziwnego, że jego ruch powinien podlegać raczej prawom mechaniki kwantowej niż mechaniki klasycznej. Prawdopodobieństwo tunelowego przeskoku protonu z jonu hydronowego na cząsteczkę wody jest największe, gdy



Rys. 13. Mechanizm Grotthussa transportu protonowego: a) przemieszczanie się jonów H_3O^+ , b) przemieszczanie się jonów OH^-

wzajemna orientacja obu tych obiektów sprzyja takiemu przeskokowi. W przeciwnym razie zlokalizowany na jonie H_3O^+ proton będzie musiał pozostać w swoim położeniu do momentu, aż sąsiednia molekula H_2O obróci się w odpowiedni sposób pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego i umożliwi mu przeskok. Jest to schematycznie przedstawione w drugim i trzecim wierszu rysunku 13a. Na transport protonu w mechanizmie Grotthussa składają się zatem dwa etapy; pierwszy z nich to odpowiedni obrót cząsteczki H_2O , a drugi etap to tunelowy przeskok protonu,



Rys. 14. Schematyczne przedstawienie zjawiska tunelowego przy przeskoku protonu z H_3O^+ na H_2O . Dane liczbowe odnoszą się do wody w stanie ciekłym [4]

zgodnie z reakcją: $H_3O^+ + H_2O \rightarrow H_2O + H_3O^+$. Do energii aktywacji przewodnictwa protonowego wnosi swój przyczynek jedynie energia obrotu molekuly H_2O , gdyż tunelowy przeskok protonu odbywa się bez zmiany energii.

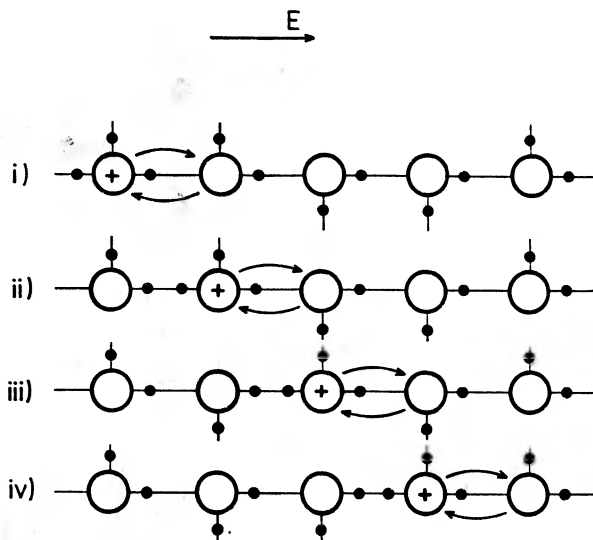
Analizując rys. 13 warto zauważyć, że mamy tam do czynienia z efektywnym przemieszczaniem się kationów H_3O^+ (przypadek *a*) lub anionów OH^- (przypadek *b*), pomimo iż rzeczywisty ruch translacyjny wykonują jedynie protony.

Mechanizmem Grotthussa próbuje się wyjaśnić przewodnictwo protonowe wielu przewodników protonowych, takich jak np. H_3O^+ β'' -alumina, NH_4^+/H_3O^+ β'' -alumina [8, 16, 17] czy też HUP [12, 13]. Należy też dodać, że mechanizm ten jest powszechnie znany w elektrochemii i stosuje się go do opisu przewodnictwa elektrycznego wody i ciepłych elektrolitów protonowych [4, 49].

Opisany powyżej mechanizm jest jedynie ze względów historycznych związany z nazwiskiem Grotthussa. Elektrochemik ten, mimo iż zajmował się przewodnictwem elektrycznym roztworów wodnych, żył bowiem na początku XIX wieku [4], a więc na długo przed odkryciem protonów i zjawiska tunelowego.

8.2. Mechanizm wehikułowy

Dla niektórych przewodników protonowych takich, jak HUAs ($HUO_2AsO_4 \cdot 4H_2O$) lub $LiHzS (=LiN_2H_5SO_4)$ stwierdzono, że energia aktywacji wyznaczona z pomiarów przewodności jonowej, jest znacznie wyższa niż energia aktywacji



Rys. 15. Mechanizm wehikułowy transportu protonowego

obrotu cząsteczki H_2O (HUAs) lub grupy $-\text{NH}_3^+$ (LiHzS), wyznaczona z badań NMR-u [50]. Jednocześnie, z tychże samych eksperymentów rezonansowych a także z badań dyfuzji cząsteczek H_2O , zawierających znaczonego tlen ^{18}O stwierdzono, że energia aktywacji translacyjnego ruchu H_2O (HUAs) lub N_2H_5^+ (LiHzS) pokrywa się, w granicy błędów doświadczalnych, z energią aktywacji przewodnictwa jonowego tych związków. Powyższy rezultat sugeruje zatem, że mechanizm przewodnictwa jonowego w wyszczególnionych materiałach nie może być wyjaśniony za pomocą modelu Grotthussa. Kreuer i Rabenau [24, 50] zaproponowali, w tej sytuacji, inny mechanizm transportu który nazwali mechanizmem wehikułowym. Jego istotę przedstawia rys. 15. Transport ładunku elektrycznego polega w tym przypadku na zamianie miejsc jonu H_3O^+ i sąsiadującej z nim cząsteczki H_2O . W gruncie rzeczy, mechanizm ten przypomina tzw. mechanizm podwójnej wymiany, znany z teorii dyfuzji jonów w ciałach stałych [52]. W kryształach jonowych wymiana taka jest bardzo mało prawdopodobna, ze względu na to, że wiązania jonowe są stosunkowo silne. Należy jednak sądzić, że w sieci, w której dominują słabe wiązania wodorowe, wspomniana wymiana zachodzi znacznie łatwiej. Nazwa mechanizmu wehikułowego wywodzi się stąd, że jon H_3O^+ można traktować jako proton przyczepiony do cząsteczki wody, która spełnia rolę wehikułu. W odróżnieniu od mechanizmu Grotthussa, mamy tu zatem do czynienia z rzeczywistym przemieszczaniem się jonów hydronowych pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Rodzaj wehikułu zależy od rodzaju podsieci protonowej, czyli od składu chemicznego związku. Wehikulami mogą być np. cząsteczki amoniaku NH_3 bądź hydrazyny N_2H_4 . Odpowiadającymi im nośnikami ładunku będą zatem jony amonowe NH_4^+ i hydrazonowe N_2H_5^+ .

Są dowody na to, że w tym samym przewodniku protonowym może nastąpić zmiana mechanizmu transportu jonowego pod wpływem zmiany temperatury [17] bądź pod wpływem ciśnienia zewnętrznego. Interesujące badania w tym względzie przeprowadził Kreuer ze współpracownikami [51]. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów przewodności elektrycznej doszli oni do wniosku, że pod wpływem wysokiego ciśnienia zewnętrznego, wynoszącego ok. 2,5 GPa w kryształach HUA, następuje zmiana mechanizmu transportu z wehikułowego na mechanizm Grotthussa.

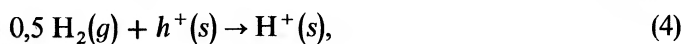
8.3. Inne mechanizmy

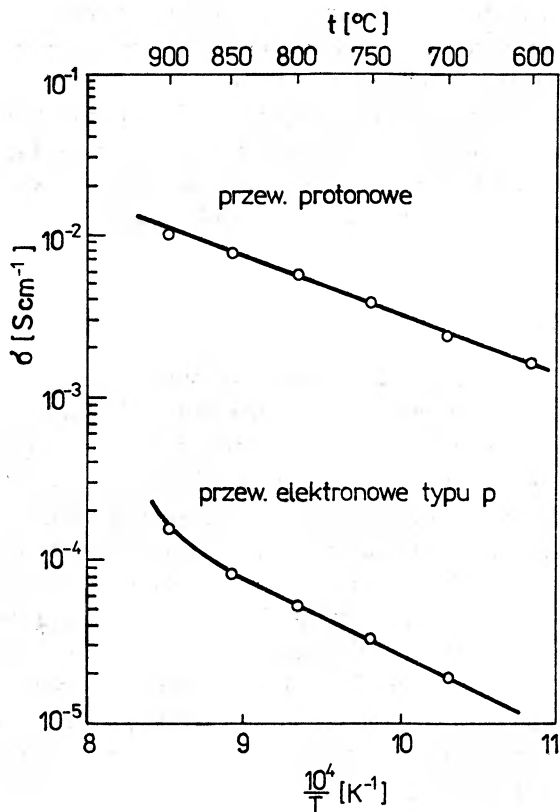
Mechanizmy Grotthussa i wehikułowy są najczęściej brany pod uwagę mechanizmami transportu jonowego w przewodnikach protonowych. Nie są to wszakże jedyne koncepcje dotychczas zaproponowane w literaturze przedmiotu. W zasadzie, mechanizm przewodzenia w konkretnym związku powinien być analizowany indywidualnie w odniesieniu do jego składu chemicznego, a zwłaszcza struktury krystalicznej. Dla przykładu, badania spektroskopowe w podczerwieni, przeprowadzone na minerałach ilastych typu H-montmorylonitu, nie wykazały istnienia w nich jonów H_3O^+ [22], mimo że stwierdzono znaczne przewodnictwo protonowe tych związków. Wobec faktu, że ani mechanizm Grotthussa ani wehikułowy, nie mogą mieć w tym przypadku zastosowania, zaproponowano że transport protonowy odbywa się na zasadzie prostego przeskoku (hopping) jonów H^+ .

Inne przykłady indywidualnego podejścia do zjawisk przewodnictwa elektrycznego w przewodnikach protonowych, można znaleźć w cytowanych już pracach [3] i [38].

9. Przewodniki protonowo-elektronowe

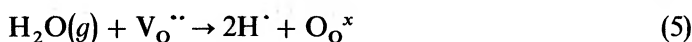
Istnieje wiele materiałów, które oprócz przewodnictwa protonowego wykazują jednocześnie znaczne przewodnictwo elektronowe. Mamy tu zatem ciekawy przypadek przewodników, w których nośnikami ładunku są zarówno elektrony jak i protony. Przykładem związków o takich właściwościach są niektóre tlenki o strukturze perowskitu, takie jak np. $SrCe_{1-x}M_xO_3$, które można otrzymać w postaci spieków ceramicznych [29, 30]. Rolę domieszek M ($x = 0,05$) pełnią tu zazwyczaj takie jony, jak Yb^{3+} , Y^{3+} lub Sc^{3+} . Powyższe materiały, w suchej i pozbawionej wodoru atmosferze, wykazują jedynie przewodnictwo elektronowe typu *p*. Jednakże, gdy atmosfera zawiera parę wodną lub gazowy wodór, dodatkowo pojawia się także przewodność protonowa, której wartość, w temperaturze 900 °C, dochodzi do $10^{-2} (\Omega \cdot cm)^{-1}$ (rys. 16). Proces generowania protonów w tych związkach, pod wpływem atmosfery wodorowej, przebiega zgodnie z następującą reakcją [5]:



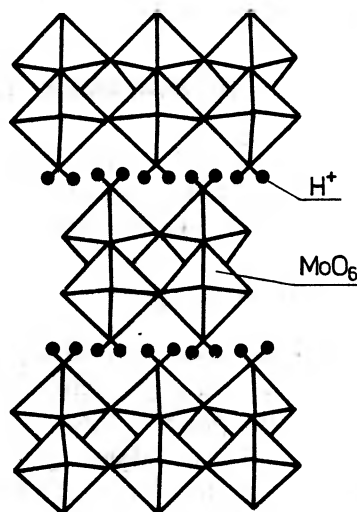


Rys. 16. Temperaturowa zależność protonowej i elektronowej przewodności elektrycznej $\text{SrCe}_{0,95}\text{Y}_{0,05}\text{O}_3$ w atmosferze wodorowej [$p(\text{H}_2) = 0,3 \text{ atm}$], [29]

gdzie $\text{H}_2(g)$ oznacza gazowy wodór, $h^+(s)$ – dziurę elektronową w strukturze pasmowej związku, zaś $\text{H}^+(s)$ – generowany w próbce, ruchliwy proton. Jak wykazują badania, właściwości podobne do $\text{SrCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ma wiele związków pokrewnych, np. takich w których Sr został zastąpiony przez Ba lub Ca natomiast Ce przez Zr lub Hf [30]. Wszystkie te materiały należą do wysokotemperaturowych przewodników protonowych. Odnosi się to również do innych tlenków o strukturze perowskitu, takich np. jak KTaO_3 , domieszkowany jonami Ca^{2+} , Fe^{3+} lub Ni^{2+} [53]. Również i ten związek wykazuje godną uwagi przewodność protonową ($10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$), po poddaniu go działaniu pary wodnej, w temperaturze około 900°C. Wymienione powyżej domieszki odgrywają zasadniczą rolę w procesie pochłaniania wodoru przez kryształy KTaO_3 . Ponieważ jony tych domieszek wbudowują się w miejsca jonów Ta^{5+} , muszą powstać luki tlenowe, w celu zapewnienia elektrycznej neutralności kryształu. Luki te mogą być następnie zajęte przez cząsteczki wody z wilgotnej atmosfery, a proces taki można zapisać następująco:



W zastosowanej tu notacji Krögera-Vinka [52, 53], $V_O^{\cdot\cdot}$ oznacza lukę po jonie tlenu, H^{\cdot} = H^+ , zaś O_O^x jest jonom tlenu w położeniu węzłowym.



Rys. 17. Struktura krystaliczna H_xMoO_3 , $x = 1,68$, [54]

Mieszane przewodnictwo elektronowo-protonowe obserwuje się także w związkach interkalowanych wodorem. Proces tzw. interkalacji wodorem polega na chemicznym lub elektrochemicznym wprowadzaniu tego pierwiastka do szkieletowych lub warstwowych struktur tych związków [54, 1, 2]. Godne uwagi przewodnictwo protonowe obserwuje się zwłaszcza w strukturach warstwowych, takich jak ta, przedstawiona na rys. 17 i odnosząca się do H_xMoO_3 [54]. Pokazane są tam trzy warstwy, utworzone z oktaedrów MoO_6 , związane ze sobą słabymi siłami van der Waalsa. Pomiędzy te warstwy można wprowadzać atomy wodoru. Jedną z metod polega na elektrochemicznym wprowadzaniu jonów H^+ z odpowiedniego elektrolitu, przy czym próbka MoO_3 pełni rolę katody. Elektrony, kompensujące dodatni ładunek protonów dopływają do próbki poprzez obwód zewnętrzny. Wyznaczony z badań NMR-owskich, współczynnik dyfuzji protonów w $H_{1,7}MoO_3$ wynosi w temperaturze pokojowej ok. 10^{-8} cm^2/s [54].

Znaczną ruchliwość protonów odkryto także i w innych związkach interkalowanych wodorem, takich jak np. wspomniany już hydrat $V_2O_5 \cdot nH_2O$ [46] lub też H_xWO_3 [55]. Wartość współczynnika dyfuzji chemicznej H^+ w tym ostatnim materiale zawarta jest w granicach od 10^{-10} do 10^{-9} cm^2/s , zaś odpowiadająca temu procesowi wartość energii aktywacji wynosi ok. 0,25 eV oraz 0,46 eV w zależności od tego, czy próbka jest amorficzna czy też krystaliczna. Należy podkreślić, że w odróżnieniu od związków typu $SrCe_{1-x}M_xO_3$, przewodnictwo protonowe w materiałach interkalowanych jest zwykle znacznie niższe od przewodnictwa elektronowego.

Na zakończenie warto przypomnieć, że przewodnictwo protonowe jest od dawna

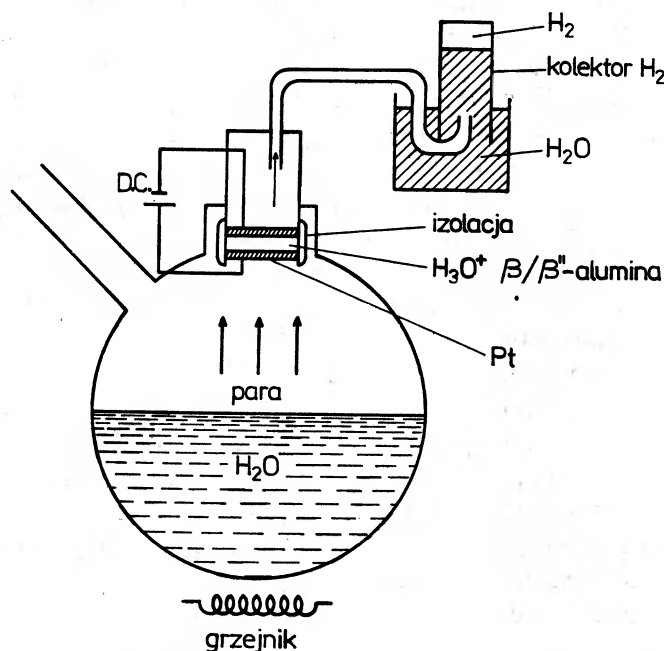
znaną cechą niektórych metali, a zwłaszcza palladu i platyny, w których można rozpuścić stosunkowo znaczne ilości wodoru. Współczynnik dyfuzji jonów H^+ w $\beta-PdH_{0,7}$ wynosi w temperaturze pokojowej ok. $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ [56].

10. Zastosowania przewodników protonowych

Zainteresowanie, które towarzyszy przewodnikom protonowym wynika w dużej mierze stąd, że materiały te znajdują się lub mogą znaleźć różnorodne zastosowania praktyczne. Niektóre z nich opisane są poniżej.

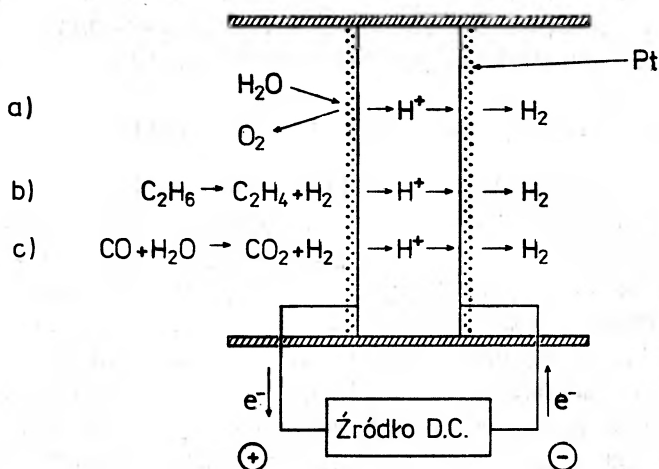
10.1. Elektrolizer pary wodnej

Niskotemperaturowa elektroliza pary wodnej wydaje się być atrakcyjną metodą otrzymywania tak ważnego technologicznie gazu, jakim jest wodór. Rysunek 18 przedstawia zasadę pracy elektrolizera, demonstrowanego na V Konferencji Joniki Ciała Stałego w Lake Tahoe, USA [57, 58]. Przewodnikiem protonowym, zastosowanym w tym urządzeniu jest H_3O^+ β''/β -alumina, tzn. materiał zawierający zarówno fazę β jak i β'' tego związku [59]. Ceramiczna tabletka tego materiału pokryta jest porowatymi elektrodami platynowymi, które połączone są ze źródłem stałego napięcia elektrycznego. Cząsteczki H_2O z pary wodnej adsorbowanej na elektrodzie dodatniej, ulegają dysocjacji, a powstające w tym procesie jony H_3O^+ wnikają do próbki i przemieszczają się w niej, zgodnie z kierunkiem zewnętrznego



Rys. 18. Schemat elektrolizera pary wodnej z H_3O^+ β/β'' -alumina jako przewodnikiem protonowym, [57]

pola elektrycznego. Po dotarciu do elektrody ujemnej, pobierają z niej elektrony i ulegają desorpcji w postaci gazowego wodoru (rys. 18). Opisany prototypowy elektrolizer może nieprzerwanie pracować ponad 1000 godzin w temperaturze 100 °C, przy napięciu 10 V [57].



Rys. 19. Schemat urządzenia do otrzymywania wodoru z a) H_2O , b) C_2H_6 , c) $(\text{H}_2\text{O} + \text{CO})$, wykorzystującego membranę z $\text{SrCeO}_3:\text{Yb}$, [29]

Innym elektrolizerem H_2O jest urządzenie, w którym rolę przewodnika protonowego spełnia membrana, wykonana z $\text{SrCeO}_3:\text{Yb}$ [29]. Temperatura pracy tego elektrolizera jest jednak znacznie wyższa niż poprzedniego i wynosi ok. 750 °C. Separatory wykonane z tego przewodnika można również stosować w urządzeniach do ekstrakcji wodoru z mieszaniny $(\text{CO} + \text{H}_2\text{O})$ lub z C_2H_6 (rys. 19). Temperatury, w których przebiega otrzymywanie wodoru wynoszą od 800 do 900 °C.

10.2. Ogniwo paliwowe

Zasada działania ogniwa paliwowego z przewodnikiem protonowym jako elektrolitem, jest odwróceniem zasady działania opisanego wyżej elektrolizera pary wodnej. Za pomocą elektrolizera otrzymujemy gazowy wodór (i tlen) kosztem dostarczonej z zewnątrz energii elektrycznej. W ogniwie paliwowym natomiast, kosztem spalania paliwa (w tym przypadku wodoru), wytwarzamy energię elektryczną. Innymi słowy, pojawiająca się siła elektromotoryczna ogniwa jest wynikiem silnie egzotermicznej reakcji syntezy wody, powstającej z wodoru i tlenu. Ze względów praktycznych, elektrolity protonowe ogniwa paliwowych powinny cechować się [60]:

- przewodnością protonową wyższą od $10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$
- zanedbywalnie małą przewodnością elektronową, oraz
- strukturalną stabilnością od 100 do około 400 °C.

Wysoka przewodność jonowa elektrolitu i jego zanedbywalna przewodność elektronowa są wymogami oczywistymi. Trzecie kryterium związane jest, natomiast, z tym

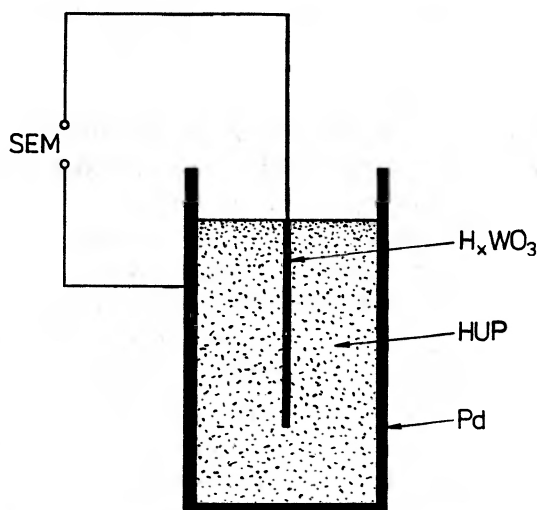
że w podanym zakresie temperatur, kinetyka reakcji tlenu z wodorem jest dostatecznie szybka, a jednocześnie nie zachodzą jeszcze ani dehydratacja elektrolitu, ani procesy korozyjne materiałów elektrodowych. Jednym z raczej niewielu przewodników protonowych, który spełnia wszystkie powyższe warunki, jest $\text{NH}_4^+/\text{H}_3\text{O}^+$ β'' -alumina, która jest stabilna do około 200°C i której przewodność protonowa w tej temperaturze jest rzędu $10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Innym przewodnikiem, który spełnia podane wymogi jest materiał, będący mieszaniną $\text{H}_2\text{AlP}_3\text{O}_{10}$ oraz AlPO_4 [61].

10.3. Mierniki cząstkowego ciśnienia H_2 , H_2O i NH_3

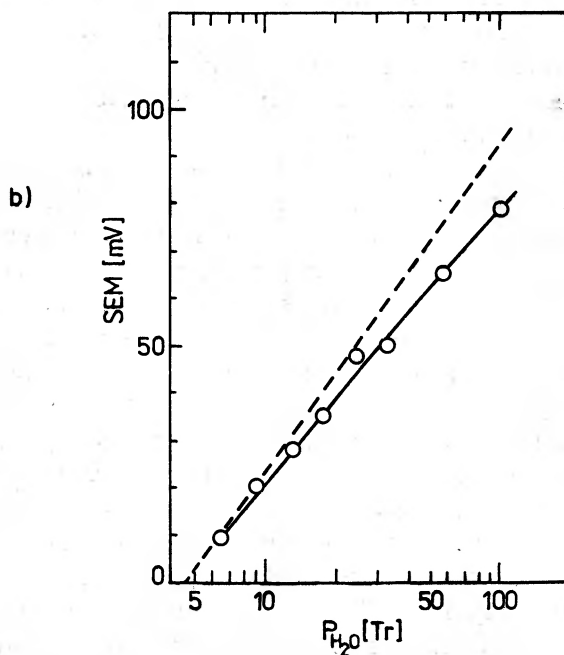
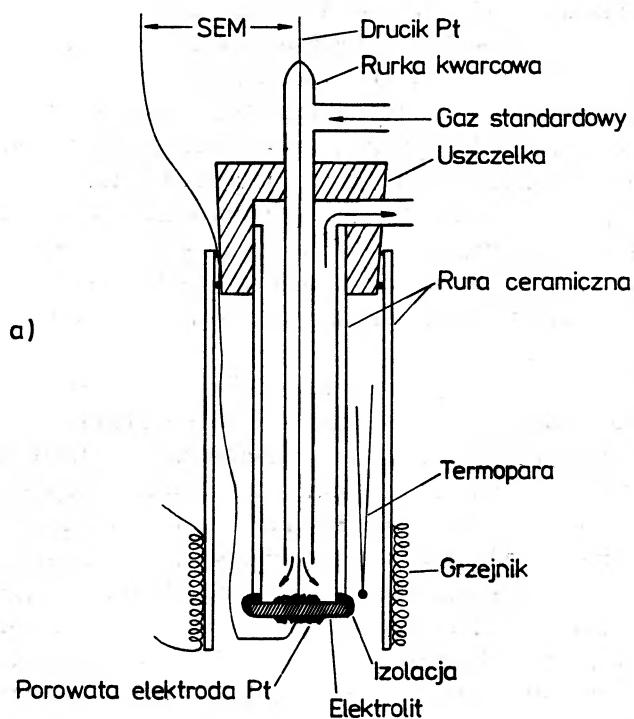
Naturalnym zastosowaniem przewodników protonowych jest ich wykorzystanie w miernikach parcjalnego ciśnienia wodoru, pary wodnej bądź amoniaku. Podstawowym elementem takich urządzeń jest stężeniowe ogniwo galwaniczne, w którym elektrolitem jest przewodnik protonowy. Elektrolit spełnia rolę separatora pomiędzy tzw. elektrodą roboczą a elektrodą odniesienia, o znanej aktywności chemicznej badanego składnika. W wyniku różnej koncentracji tego składnika (gazu), przy każdej z elektrod, w elektrolicie dochodzi do dyfuzji protonów, która będzie trwać aż do jej zahamowania przez, powstające wewnątrz separatora, pole elektryczne. W stanie równowagi między zaciskami ogniwa pojawi się zatem określona siła elektromotoryczna E , którą wyraża wzór Nernsta [1, 62]

$$E = -(kT/zq) \cdot \ln(p/p_{ref}). \quad (6)$$

W równaniu tym, p jest mierzonym ciśnieniem parcjalnym H_2 , H_2O lub NH_3 , p_{ref} jest znanym ciśnieniem odniesienia, k jest stałą Boltzmanna, T – temperaturą, zaś zq – ładunkiem przenoszonym przez jon ruchliwy w elektrolicie (dla przewodników protonowych $zq = e$). Występujący we wzorze (6) iloraz ciśnień, może być zastąpiony ilorazem koncentracji lub, ogólniej, stosunkiem aktywności chemicznych badanego gazu.



Rys. 20. Schemat miernika cząstkowego ciśnienia wodoru



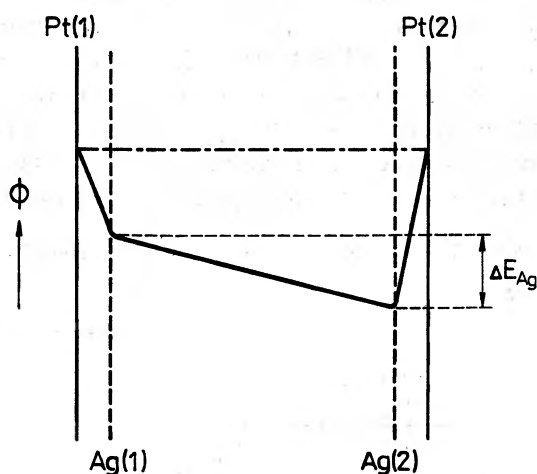
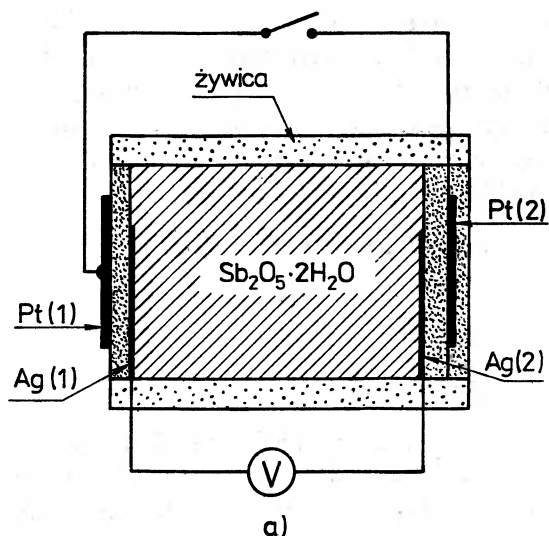
Rys. 21. a) Schemat miernika cząstkowego ciśnienia H_2O , b) zależność SEM ogniwa z rys. (a) od ciśnienia cząstkowego H_2O , [63]

Rysunek 20 przedstawia schemat przykładowego detektora wodoru [62]. Stałym elektrolitem jest, w tym przypadku, sprasowany proszek fosforanu wodorowo-uranowego (HUP), elektroda robocza wykonana jest z przepuszczającej wodór, cienkiej folii palladowej ($d < 0,2$ mm), natomiast elektroda odniesienia pokryta jest warstwą trójtlenku wolframu. W wyniku kontaktu z elektrolitem protonowym, skład chemiczny elektrody odniesienia zmienia się i przyjmuje postać H_xWO_3 , gdzie x jest ustalone. Opisany detektor wodoru można wykalibrować, stosując suchą mieszaninę argonu i wodoru o koncentracji H_2 z przedziału od 0,6 do 600 ppm [62]. Siła elektromotoryczna, użytego w mierniku ogniwa, rośnie liniowo od 0 do około 400 mV, podczas gdy $\log[H_2]$ zmienia się od -14 do 1. Warunki te odpowiadają temperaturze pracy $T = 25^\circ C$.

Na rysunku 21a pokazany jest schemat podobnego sensora, który służy do pomiaru parcjalnego ciśnienia pary wodnej [63]. W urządzeniu tym rolę elektrolitu spełnia pastylka wykonana z $SrCeO_3:Yb$. Ponieważ jest to wysokotemperaturowy przewodnik protonowy, temperatura pracy jest również odpowiednio wysoka i wynosi $400^\circ C$. Czujnik ten jest więc przykładem wysokotemperaturowego higrometru. Obie elektrody wykonane są z platyny i wykazują pewną porowatość, tak aby mogły być one penetrowane przez parę wodną. Elektroda odniesienia znajduje się w strumieniu gazu standardowego, który w tym przypadku jest mieszaniną powietrza i pary wodnej o temperaturze $0^\circ C$ [$p_{ref}(H_2O) = 4,6$ Tr]. Jak wspomniano wcześniej, $SrCeO_3:Yb$ oprócz przewodnictwa protonowego wykazuje również pewne nieznaczące przewodnictwo dziurowe. W związku z powyższym, wzór Nernsta (6) należy w tym przypadku zmodyfikować, mnożąc jego prawą stronę przez liczbę przenoszenia protonów, tzn. przez $t = \sigma(H^+)/\sigma(calk)$. Zależność E w funkcji $\log[p(H_2O)]$, dla opisanego miernika przedstawiona jest na rys. 21b. Linia ciągłą zaznaczona jest prosta poprowadzona przez punkty doświadczalne, a linią przerywaną prosta teoretyczna, wynikająca ze wzoru (6).

Zasada pracy opisanych powyżej detektorów, polega na pomiarze napięcia elektrycznego, wytwarzanego przez odpowiednie ogniwo stężeniowe. Mierniki te pracowały zatem w tzw. modzie potencjometrycznym. Są jednak też takie czujniki, w których zamiast napięcia mierzone jest natężenie prądu elektrycznego, płynącego przez ogniwo, które jest dodatkowo zasilane z zewnątrz. Jest to tzw. amperometryczny mod pracy [64]. Zaletą mierników pracujących w tym modzie jest to, że nie jest potrzebna elektroda odniesienia oraz że zależność $I = f(p)$ jest liniowa.

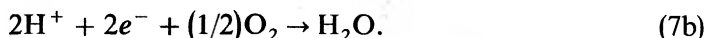
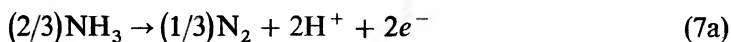
Detektor nie musi być koniecznie sondą dwuelektrodową. Spotyka się również czujniki czteroelektrodowe. Schemat takiego urządzenia, służącego do pomiaru ciśnienia cząstkowego amoniaku [64], przedstawiony jest na rys. 22. W mierniku tym mamy dwie elektrody platynowe Pt(1) i Pt(2) oraz dwie elektrody srebrowe. Elektroda Pt(1) spełnia rolę elektrody roboczej, zaś Pt(2) jest elektrodą odniesienia. Elektrolitem jest stały kwas antymonowy $Sb_2O_5 \cdot 2H_2O$. Z substancji tej wykonane są ponadto cienkie membrany ($d = 0,1$ mm), które oddzielają elektrody platynowe od elektrod srebrowych. Podobną membraną pokryta jest od zewnątrz elektroda odniesienia Pt(2). W związku z tym elektroda ta, w odróżnieniu od elektrody roboczej Pt(1), nie ma bezpośredniego kontaktu z otaczającą ogniwo atmosferą.



Rys. 22. a) Schemat miernika cząstkowego ciśnienia NH_3 , b) Profil potencjału elektrycznego w ogniwie, przy zwartych elektrodach platynowych, [64]

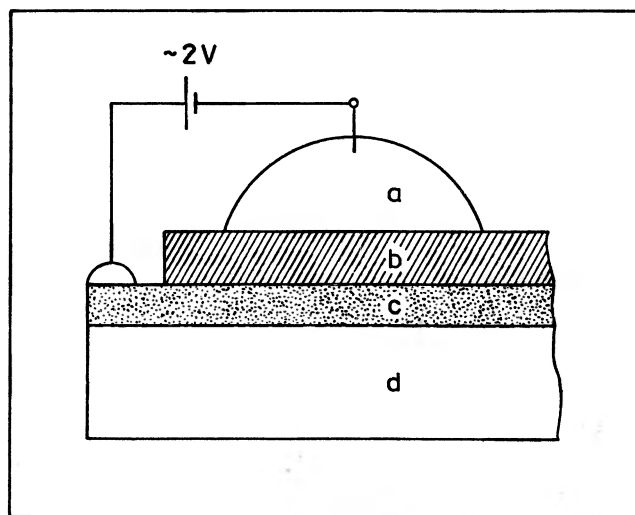
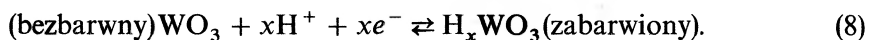
Miernik może działać zarówno wtedy, gdy elektrody Pt(1) i Pt(2) są rozwarne, jak i wówczas, gdy są one zwarte. W pierwszym przypadku dokonuje się pomiaru napięcia pomiędzy elektrodami platynowymi a w drugim przypadku, pomiędzy elektrodami srebrowymi. Ze względów praktycznych wybiera się tę drugą możliwość ponieważ, jak to stwierdzono doświadczalnie, czas odpowiedzi miernika na zmiany koncentracji NH_3 jest wówczas znacznie krótszy [64]. Gdy obwód zewnętrzny ogniwa z rys. 22a zostanie zamknięty, powstające pomiędzy elektrodami srebrowymi

napięcie ΔE_{Ag} zmienia się liniowo wraz z logarytmem koncentracji amoniaku. W temperaturze 20°C, zakresowi koncentracji od 50 do 5030 ppm odpowiada przedział napięcia od 20 do 140 mV. Profil potencjału elektrycznego w opisanym ogniwie jest przedstawiony schematycznie na rys. 22b. Prawdopodobny przebieg reakcji chemicznych, które zachodzą na elektrodzie roboczej i elektrodzie odniesienia jest następujący [64]:



10.4. Urządzenia elektrochromowe

Wiele przewodników z rodziny związków interkalowanych wykazuje ciekawe zjawisko zwane efektem elektrochromowym [1, 56, 65]. Polega ono na tym, że materiały należące do tej grupy zmieniają swoje zabarwienie, w wyniku np. elektrochemicznego wprowadzania do ich struktur niektórych jonów takich, jak H^+ , Na^+ lub Ag^+ . Przykładem związku o wymienionej właściwości jest H_xWO_3 czyli WO_3 interkalowany jonami H^+ . Ich źródłem może być dowolny, ciekły lub stały elektrolit protonowy taki, jak np. H_2SO_4 , HUP lub NAFION. Jony H^+ (lub H_3O^+) wprowadzane są do katody pokrytej WO_3 pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Jednocześnie do elektrody tej, obwodem zewnętrznym, dopływają elektrony, które neutralizują ładunek interkalowanych jonów H^+ . Proces elektrochromowy jest odwracalny i może być zapisany następująco [65]:



Rys. 23. Schemat komórki elektrochromowej z H_xWO_3 jako materiałem elektrodowym, a) elektrolit protonowy, b) H_xWO_3 , c) tlenek indowo-cynowy, d) szkło, [65]

Warto przy tym dodać, że WO_3 jest izolatorem elektronowym, natomiast zabarwiony na niebiesko H_xWO_3 jest zdegenerowanym półprzewodnikiem typu n i jednocześnie przewodnikiem protonowym. Układ, w którym można zrealizować zjawisko elektrochromowe nazywa się komórką elektrochromową [65], a jej schemat przedstawiony jest na rys. 23. Komórki tego typu są podstawową częścią różnych układów elektrochromowych. Układy takie mogą znaleźć zastosowanie jako siedmiosegmentowe wskaźniki cyfrowe, monitory ekranowe, wielkoformatowe tablice informacyjne bądź wskaźniki analogowe z pamięcią [56]. Zaletami urządzeń elektrochromowych są, między innymi, niskie napięcie zasilania, dobry kontrast oraz szeroki kąt dobrej czytelności.

*

* *

Chciałbym gorąco podziękować prof. W. Jakubowskiemu, doc. W. Boguszowi oraz drowi M. Wasiucionkowi, za dyskusje oraz cenne uwagi, które wykorzystałem przy redagowaniu niniejszego artykułu.

Literatura

- [1] W. Jakubowski, *Przewodniki superjonowe – właściwości fizyczne i zastosowania*, WNT, Warszawa 1988.
- [2] J. Garbarczyk, W. Jakubowski, *Postępy Fizyki* **36**, 5 (1985).
- [3] F. Ernsberger, *J. Amer. Ceram. Soc.* **66**, 747 (1983).
- [4] J. Bockris, A. Reddy, *Modern Electrochemistry*, t. 1. Plenum Press 1970.
- [5] A. Clearfield, *Chem. Rev.* **88**, 125 (1988).
- [6] L. Glasser, *Chem. Rev.* **75**, 21 (1975).
- [7] W. Weppner, *Solid State Ionics* **5**, 3 (1981).
- [8] J. De Nuzzio, G. Farrington, przyjęte do publikacji w *Solid State Ionics*.
- [9] O. Nakamura, I. Ogino, T. Kodama, *Solid State Ionics* **3/4**, 347 (1981)
- [10] P. Wiseman, w: *Progress in Solid Electrolytes*, red. T. Wheat, A. Ahmad, A. Kuriakose, Energy, Mines and Resources, Ottawa 1983, str. 197.
- [11] R. Slade, A. Hardwick, P. Dickens, *Solid State Ionics* **9/10**, 1093 (1983).
- [12] A. Howe, M. Shilton, *J. Solid State Chem.* **34**, 149 (1980).
- [13] M. Shilton, A. Howe, *Mat. Res. Bull.* **12**, 70 (1977).
- [14] E. Skou, I. Krogh-Andersen, K. Simonsen, E. Krogh-Andersen, *Solid State Ionics* **9/10**, 1041 (1983).
- [15] M. Shilton, A. Howe, w: *Fast Ion Transport in Solids*, red. P. Vashita, J. Mundy, G. Shenoy, North-Holland 1979, str. 727.
- [16] K. Frase, J. Thomas, A. McGhie, G. Farrington, *J. Solid State Chem.* **62**, 297 (1986).
- [17] G. Farrington, J. Briant, M. Breiter, W. Roth, *J. Solid State Chem.* **24**, 311 (1978)
- [18] S. Smoot, D. Whitmore, W. Halperin, *Solid State Ionics* **18/19**, 687 (1986).
- [19] X. Turrillas, G. Delabouglise, J. Joubert, *Solid State Ionics* **17**, 169 (1985).
- [20] G. Alberti, M. Casciola, U. Contantino, M. Leonardi, *Solid State Ionics* **14**, 289 (1984).
- [21] M. Casciola, D. Bianchi, *Solid State Ionics* **17**, 287 (1985).
- [22] S. Shieffield, A. Howe, *Mat. Res. Bull.* **14**, 929 (1979).
- [23] M. Lal, C. Johnson, A. Howe, *Solid State Ionics* **5**, 451 (1981).
- [24] K. Kreuer, W. Weppner, A. Rabenau, *Solid State Ionics* **3/4**, 353 (1981).
- [25] M. Daniel, B. Desbat, J. Lassegues, *Solid State Ionics* **28–30**, 627 (1988).
- [26] M. Stainer, L. Hardy, D. Whitmore, D. Shriver, *J. Electrochem. Soc.* **131**, 784 (1984).

- [27] M. Daniel, B. Desibat, F. Cruege, O. Trinquet, J. Lassegues, poz. [25] str. 637.
- [28] Ph. Colomban, M. Pham-Thi, A. Novak, *Solid State Ionics* **20**, 125 (1986).
- [29] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uschida, T. Yamauchi, K. Ogaki, *Solid State Ionics* **18/19**, 1003 (1986).
- [30] A. Mitsui, M. Miyayama, H. Yanagida, *Solid State Ionics* **22**, 213 (1987).
- [31] S. Brown, R. Frech, *Solid State Ionics* **18/19**, 1020 (1986).
- [32] I. Brown, *Acta Cryst.* **17**, 654 (1964).
- [33] W. Jakubowski, D. Whitmore, *J. Amer. Cer. Soc.* **62**, 381 (1979).
- [34] J. Garbarczyk, W. Jakubowski, M. Wasiucioneck, *Solid State Ionics* **9/10**, 249 (1983).
- [35] J. Garbarczyk, W. Jakubowski, M. Wasiucioneck, *Solid State Ionics* **18/19**, 653 (1986).
- [36] J. Garbarczyk, W. Jakubowski, M. Wasiucioneck, *Materials Science* **11**, 57 (1985).
- [37] M. Pham-Thi, Ph. Colomban, *Solid State Ionics* **17**, 295 (1985).
- [38] B. Sen, S. Sen, *Solid State Ionics* **18/19**, 1025 (1986).
- [39] W. England, M. Gross, A. Hamnet, P. Wiseman, J. Goodenough, *Solid State Ionics* **1**, 231 (1980).
- [40] R. Bell, M. Weller, poz. [25] str. 601.
- [41] J. Garbarczyk, *2nd Int. Symposium on Systems with Fast Ionic Transport*. Smolenice CSRS 1988, Booklet of Abstracts, str. 6. Ukazuje się też w *Proc. of Slovak Academy of Sciences* w 1989 r.
- [42] M. Hodge, C. Angel, *J. Chem. Phys.* **67**, 1647 (1977).
- [43] M. Abdel-Gawat, S. Bhat, poz. [25] str. 647.
- [44] Y. Charbouillot, C. Poinignon, M. Armand, *Proc. of the Int. Conference on Solid State Ionics*, Garmisch-Partenkirchen 1987, Extended Abstracts, str. 189.
- [45] Ph. Barboux, J. Livage, poz. [44] str. 179.
- [46] Ph. Barboux, R. Morineau, J. Livage, *Solid State Ionics* **27**, 221 (1988).
- [47] *Chemia fizyczna*, praca zbiorowa, PWN 1965, str. 488.
- [48] W. Kotos, *Chemia kwantowa*, PWN 1976, str. 226.
- [49] G.W. Castellan, *Physical Chemistry*, Addison-Wesley Publishing Comp. 1971, str. 724.
- [50] K. Kreuer, A. Rabenau, W. Weppner, *Angewandte Chemie*, International Edition in English, **21**, 208 (1982).
- [51] K. Kreuer, I. Stoll, A. Rabenau, *Solid State Ionics* **9/10**, 1061 (1983).
- [52] S. Mrowec, *Defekty struktury i zjawiska transportu w kryształach jonowych*, Ossolineum 1979, str. 97 i str. 13.
- [53] W. Lee, A. Nowick, L. Boatner, *Solid State Ionics* **18/19**, 989 (1986).
- [54] P. Dickens, S. Crouch-Baker, M. Teller, *Solid State Ionics* **18/19**, 89 (1986).
- [55] S. Lyon, D. Fray, *Solid State Ionics* **15**, 21 (1985).
- [56] S. Chandra, *Superionic Solids*, North-Holland 1981, str. 126.
- [57] P. Nicholson, M. Nagai, K. Yamashita, M. Sayer, M. Bell, *Solid State Ionics* **15**, 317 (1985).
- [58] P. Nicholson, M. Munshi, G. Singh, M. Sayer, M. Bell, *Solid State Ionics* **18/19**, 699 (1986).
- [59] W. Jakubowski, J. Garbarczyk, M. Wasiucioneck w: *Solid State Batteries*, red. A. Sequeira, A. Hooper, Nijhof-Publishers 1985, str. 455.
- [60] J. Jensen, w: *Solid State Protonic Conductors I*, red. J. Goodenough, J. Jensen, M. Kleitz, Odense University Press 1982, str. 3.
- [61] E. Montoneri, F. Saltzano, E. Findl, E. Kulesa, *Solid State Ionics* **18/19**, 944 (1986).
- [62] S. Lyon, D. Fray, *Solid State Ionics* **9/10**, 1295 (1983).
- [63] H. Iwahara, H. Uchida, J. Kondo, *J. Appl. Electrochem.* **13**, 365 (1983).
- [64] N. Miura, W. Worrell, *Solid State Ionics* **27**, 175 (1988).
- [65] E. Leja, K. Marszałek, T. Stapiński, *Acta Phys. Pol. A* **67**, 467 (1985).

Boris L. Altshuler

Leningradskij Institut Jądrienoj Fiziki
 B.P. Konstantinowa
 Leningrad, ZSRR

Patrick A. Lee

Department of Physics
 Massachusetts Institute of Technology
 Cambridge, Massachusetts, USA

Nieuporządkowane układy elektronowe*

Disordered electronic systems

Abstract: Quantum-mechanical coherence of electron wave functions in materials with imperfections has led to major revisions in the theory of electrical conductivity and to novel phenomena in submicron devices.

Powszechnie uważa się, że przewodnictwo elektryczne zwykłych metali, takich jak złoto, jest dobrze zrozumiane. Elektrony tworzą morze Fermiego składające się z fal płaskich modulowanych przez okresowy potencjał sieci krystalicznej. Ponieważ elektrony podlegają statystyce Fermiego, tylko niewielka ich liczba z pasma energii o szerokości $k_B T$ w pobliżu energii Fermiego bierze udział w przewodnictwie. W temperaturze pokojowej są one rozpraszane przez drgania sieci co powoduje utratę pędu i daje niezerowy opór właściwy $\rho(T)$. Dominującym mechanizmem rozpraszania w niskiej temperaturze jest oddziaływanie elektron – elektron. W granicy zerowej temperatury istnieje resztkowy opór właściwy ρ_0 spowodowany rozpraszaniem elektronów z powierzchni Fermiego przez niedoskonałości sieci, np. domieszki lub luki. Tematem niniejszego artykułu jest rola takich właśnie defektów statycznych, łamiących translacyjną symetrię sieci i będących źródłem nieporządku.

Na ogół opór właściwy daje się opisać następującym równaniem

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^n. \quad (1)$$

Wykładnik n jest równy 2 dla rozpraszania elektron – elektron, a dla rozpraszania elektron – fonon przybiera wartości w granicach od 3 do 5. Stała A jest dodatnia. Powyższy obraz wynika z modelu swobodnych elektronów, w którym zakłada się, że stany na powierzchni Fermiego można opisać funkcjami falowymi pojedynczych

*Artykuł, opublikowany w *Physics Today* 41, No 12, 36 (1988), został przetłumaczony za zgodą Autorów i Wydawcy [Translated with permission. Copyright © 1988, American Institute of Physics] (Przyp. Red.).

cząstek poruszających się w zewnętrznym potencjale. Uważano powszechnie, że oddziaływanie kulombowskie między cząstkami nie wpływa zasadniczo na sytuację. Taki punkt widzenia ma podstawy w teorii cieczy Fermiego zaproponowanej przez Lwa Landaua w 1956 r. Teoria ta wykazuje, że statystyka Fermiego oraz ograniczenia przestrzeni fazowej powodują, że istnieje jednoznaczna odpowiedniość między niskoenergetycznymi wzbudzeniami oddziałującego i nieoddziałującego układu fermionów. W konsekwencji wzbudzenia układu oddziałującego można opisywać jednocząstkowymi funkcjami falowymi. Mimo, iż teoria Landaua została stworzona dla układów jednorodnych, stosowano ją bez większych zastrzeżeń do układów nieuporządkowanych.

Dopiero w ciągu ostatnich dziesięciu lat okazało się, że prawie cały podany wyżej opis oporu elektrycznego metali załamuje się w granicy niskich temperatur. Oddziaływanie między elektronami w układach nieuporządkowanych prowadzi do istotnych modyfikacji teorii cieczy Fermiego: wykładnik n w powyższym równaniu przyjmuje wartość $1/2$, a nie 2 ; współczynnik A zaś może mieć znak dodatni lub ujemny w zależności od rodzaju oddziaływania [1]. Jeszcze bardziej zaskakującym było odkrycie, że w układach dwuwymiarowych, na przykład w cienkich warstwach, resztkowy opór właściwy ρ_0 , chociaż zaledwie logarytmicznie, dąży jednak faktycznie do nieskończoności w miarę obniżania temperatury [1, 2]. W zwykłych metalach zjawiska tego typu można zaobserwować jedynie w bardzo niskich temperaturach.

Okazuje się, że waga przytoczonych tutaj efektów rośnie wraz ze zwiększaniem się nieporządku. Na przykład dodanie germanu do złota powoduje wzrost oporu resztkowego ρ_0 przewyższający wkład od rozpraszania na fononach nawet w temperaturze pokojowej. W takim materiale omawiane wyżej poprawki, które w normalnym metalu są małe, stają się głównym czynnikiem określającym opór właściwy $\rho(T)$. Gdy koncentracja germanu osiąga 82% (tak, że związek ten słuszniej byłoby nazwać stopem $\text{Ge}_x\text{Au}_{1-x}$, gdzie $x = 0,82$), przewodnictwo przy temperaturze zerowej znika. Dla jeszcze większych x , opór rośnie w miarę obniżania temperatury i stop staje się izolatorem. Zjawisko to, znane jako przejście metal–izolator, było intensywnie badane począwszy od lat 1950-tych. Ponieważ przejście zachodzi w zerowej temperaturze i zależy od parametru opisującego nieporządek – w tym przypadku x – zagadnienie to sprowadza się do zrozumienia kwantowego stanu podstawowego nieuporządkowanego układu elektronowego. W ciągu kilku ostatnich lat, w analogii do teorii przejść fazowych drugiego rodzaju w temperaturze krytycznej, rozwinięto teorię skalowania przejścia metal–izolator.

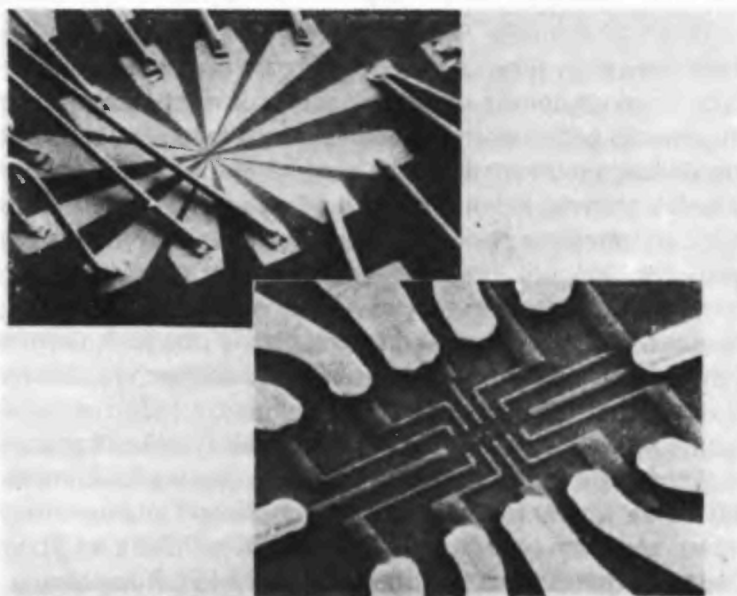
Lokalizacja elektronów

W pierwszym kroku ku zrozumieniu przejścia metal–izolator możemy potraktować poważnie teorię Landaua cieczy Fermiego i rozważyć model nieoddziałujących elektronów rozpraszanych przez przypadkowy potencjał związany z nieporządkiem. Jest to zagadnienie lokalizacji Andersona. Gdy nieporządek jest niewielki funkcja falowa lokalnie przypomina falę płaską, ale w skali dużych odległości będzie

rozpraszana przez przypadkowy potencjał. Odległość, na której faza funkcji falowej zmienia się w stosunku do fali płaskiej nazywa się średnią drogą swobodną. Należy się spodziewać, że fala wielokrotnie rozproszona, podobnie jak fala płaska ma nieznikającą amplitudę w całej próbce i odpowiada stanowi rozciągniętemu.

Trzydzieści lat temu Philip W. Anderson wykazał, iż należy oczekiwać jakościowej zmiany w zachowaniu się funkcji falowej w miarę wzrostu nieporządku [3]. W granicy bardzo silnego nieporządku, możemy wyobrazić sobie potencjał w postaci rozkładu głębokich studni potencjału, a funkcję falową w postaci kombinacji stanów związanych zanikających wykładniczo na zewnątrz centrów wiążących. Stany, których amplituda zanika wykładniczo z dala od centrum wiążącego nazywają się stanami zlokalizowanymi. Z fizycznego punktu widzenia można oczekiwać, że stany stają się zlokalizowane, gdy średnia droga swobodna jest porównywalna z długością fali. Przechodzenie stanów rozciągniętych w stany zlokalizowane w wyniku wzrostu nieporządku jest zasadniczą kwestią w teorii lokalizacji Andersona.

Lokalizacja Andersona prowadzi do przejścia metal–izolator ponieważ dany układ jest metalem lub izolatorem w zależności od tego czy stany na powierzchni Fermiego są rozciągnięte czy zlokalizowane. Obraz taki jest jednak zbyt uproszczony,



Rys. 1. Drut typu studni kwantowej o średnicy 75 nm. Powyżej: Mikroskopowy obraz elektronowy pokazujący złote drucziki przymocowane do kontaktów w polu widzenia o wymiarach $0,8 \times 0,5$ mm. Kontakty zbiegają się do obszaru o wymiarach 20×40 mikronów. Po prawej: ostrza kontaktów podłączone do ramki submikronowej ograniczającej obszar o wymiarach 2×12 mikronów, w którym znajduje się drucik typu studni kwantowej o średnicy 75 nm wraz z dziesięcioma poprzecznymi sondami napięciowymi. Przewodnictwo wzdłuż drutu w temperaturze ciekłego helu zachodzi z udziałem zaledwie kilku najniższych jednowymiarowych podpasem energetycznych zawierających w przybliżeniu tylko tysiąc elektronów. (Fotografia zamieszczona za zgodą Michaela Roukesa i Axela Scherera z Bell Communication Research)

jeśli weźmie się pod uwagę taki materiał jak $\text{Ge}_x\text{Au}_{1-x}$. Okazuje się wtedy, że nieporządek prowadzi do wzmocnienia oddziaływania między elektronami i poprawki do teorii cieczy Fermiego, które są mało istotne w dobrych metalach, zaczynają odgrywać dominującą rolę w pobliżu przejścia metal–izolator. Poniżej przedstawimy niektóre nowe wyniki dotyczące lokalizacji Andersona i oddziaływania między elektronami oraz sposób w jaki te dwa zjawiska pogłębiły nasze zrozumienie przejścia metal–izolator.

Spostrzeżenia dotyczące roli nieporządku zmuszają nas do zmiany tradycyjnego sposobu opisu przewodnictwa. Warto podkreślić, że nasze poglądy są atakowane z jeszcze jednej strony. Gwałtowny postęp technologii urządzeń submikronowych umożliwia produkcję coraz mniejszych struktur. (Jedna z takich struktur pokazana jest na rys. 1). Urządzenia takie, nazywane często układami mezoskopowymi, są duże w skali atomowej, ale wystarczająco małe na to, aby fala elektronowa mogła być koherentna w całej objętości próbki. Warunek spójności (koherencji) oznacza, że elektron może przepłynąć przez drut nie doznając zderzenia niesprężystego z fononami czy z innymi elektronami. Dla małych drucików, takich jak na rys. 1, warunek ten jest spełniony w temperaturze ciekłego helu. Ponieważ elektron może utracić energię i przejść do stanu równowagi z kąpielą termiczną jedynie w wyniku zderzeń niesprężystych, musieliśmy poddawać rewizji konwencjonalny opis dysypacji energii w oporniku.

Powszechnie stosowany formalizm w opisie przewodnictwa opiera się na wzorze Kubo opisującym reakcję liniową układu na potencjał elektromagnetyczny. W układach mezoskopowych, gdzie oporność jest całkowicie określona przez rozpraszanie na statycznym potencjale przypadkowym, a zderzenia niesprężyste prowadzące do dysypacji zachodzą głównie w kontaktach napięciowych i prądowych na zewnątrz „próbki”, istnieje alternatywne podejście, które często może być bardziej przekonujące. W podejściu tym, którego autorem jest Rolf Landauer z IBM, zakłada się, że elektrony są w równowadze z różnymi potencjałami chemicznymi panującymi w doprowadzeniach [4]. Próbka charakteryzująca się przypadkowym potencjałem elektrostatycznym jest traktowana jak centrum rozpraszające dla elektronów wpływających z kontaktów, a przewodność, którą definiuje się jako stosunek natężenia prądu do napięcia, jest proporcjonalna do współczynnika transmisji w teorii rozpraszania. Współczynnik proporcjonalności, e^2/h , jest ważną kombinacją stałych fundamentalnych, do której wkrótce powrócimy. Wzór Landauera dotyczył ściśle jednowymiarowej geometrii, wkrótce jednak został uogólniony na przypadek wielu sond i wielu kanałów przez Markusa Bütikera z IBM [5]. Rozszerzona wersja tego wzoru daje zadowalający opis oporności nawet w skrajnych sytuacjach, jak na przykład w drucie submikronowym przedstawionym na rys. 1. Wzór Landauera-Bütikera wiąże pewną własność nierównowagową, a mianowicie przewodność, z problemem rozpraszania i tym samym posiada wiele zalet zarówno z punktu widzenia koncepcyjnego jak i w aspekcie obliczeń numerycznych. Z drugiej strony wzór Kubo jest wygodniejszy w obliczeniach analitycznych. Oba podejścia odpowiadające traktowaniu potencjału chemicznego elektronów odpowiednio w sposób

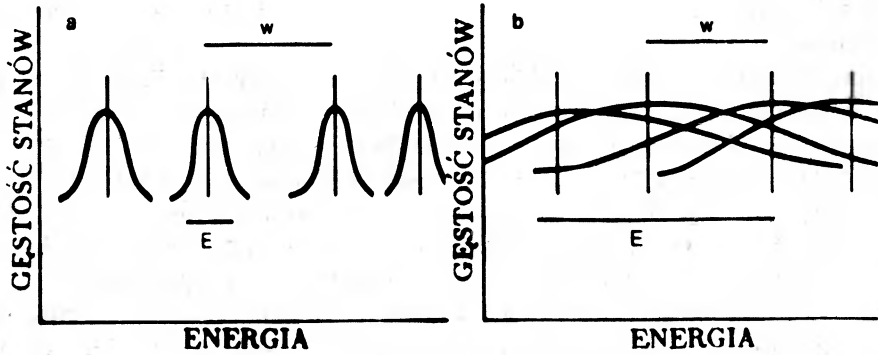
czysto elektromagnetyczny lub czysto chemiczny są sobie równoważne i uzupełniają się wzajemnie.

Badania struktur mezoskopowych wykazały, że przewodność próbki jest zdumiewająco czuła na pole magnetyczne, a także na przemieszczenie zaledwie kilku atomów domieszek. Zjawiska te są wywołane spójnością kwantową i połączone wysiłki teoretyków, eksperymentatorów i technologów w ciągu ostatnich kilku lat doprowadziły do znacznego postępu w ich zrozumieniu. Mimo, iż większość wyników teoretycznych uzyskano w efekcie skomplikowanych obliczeń, podstawowa fizyka wiążąca się z lokalizacją i oddziaływaniem jak również fizyka w skali mezoskopowej są proste i intuicyjne. W dalszej dyskusji skoncentrujemy się na dwóch podstawowych kwestiach: na roli bezwymiarowej przewodności będącej podstawowym parametrem teorii oraz na związku fali elektronowej z przypadkowo błędzącymi trajektoriami Feynmana.

Bezwymiarowa przewodność

Trzydzieści lat temu Anderson wprowadził, a następnie analizował, następujący prosty problem: jakie własności mają stany własne pojedynczej cząstki poruszającej się w potencjale przypadkowym? Przypadkowy potencjał jest zdefiniowany w ten sposób, że w dowolnym punkcie przestrzeni może on przyjmować wartości z pewnego przedziału z określonym prawdopodobieństwem. Anderson wykazał, że natura funkcji falowych ulega jakościowej zmianie, gdy profil funkcji rozkładu prawdopodobieństwa poszerza się [3]. (Szerokość rozkładu prawdopodobieństwa rośnie wraz z nieporządkiem i jest jego miarą). Przy dużym rozrzucie wartości potencjału staje się wielce prawdopodobne, że istnieją głębokie studnie potencjału mogące związać elektron. Funkcje falowe stanów związanych zanikają wykładniczo z odległością od centrum wiążącego. Stany, których funkcje falowe zanikają wykładniczo nazywamy zlokalizowanymi, podczas gdy stany, których amplituda, podobnie jak dla fal płaskich, jest różna od zera w całej objętości próbki nazywamy stanami rozciągłymi.

Wiele ważnych idei fizycznych dotyczących skalowania w teorii lokalizacji pochodzi z pracy Davida Thoulessa i współpracowników z początku lat 70-tych [6]. W podejściu wprowadzonym przez Thoulessa rozważa się hipersześciany o liniowych rozmiarach równych L w przestrzeni d -wymiarowej. Wyobraźmy sobie, że udało nam się w jakiś sposób zdiagnozować hamiltonian pojedynczej cząstki poruszającej się w przypadkowym potencjale w takim hipersześcianie i że średnia odległość między jednocząstkowymi poziomami energetycznymi w równa się $(N_0 L^d)^{-1}$, gdzie N_0 oznacza liczbę stanów energetycznych na jednostkę objętości i jednostkę energii. Teraz wyobraźmy sobie, że łącząc ze sobą hipersześciany zwiększamy próbkę (skalujemy) do rozmiaru $2L$. Stany własne każdego z sześcianów nie będą już dokładnymi stanami własnymi większego układu. Będą one zanikać z charakterystycznym czasem τ_D równym L^2/D , czyli czasem potrzebnym na przedyfundowanie cząstki przez próbkę i ucieczkę na zewnątrz: D jest stałą dyfuzji. Posługując się



Rys. 2. Schemat widma energetycznego elektronu w nieuporządkowanym ciele stałym. Stany własne mają szerokość E_c , a średnia odległość między poziomami wynosi w . Szerokość ta jest większa, gdy próbka jest otwarta na świat zewnętrzny i elektron ma szansę ucieczki. Bezwymiarowa przewodność g zdefiniowana jako E_c/w jest mniejsza od 1 w przypadku *a*, gdzie stany własne są zlokalizowane i większe od 1 w przypadku *b*, gdzie stany własne są rozciągłe

zasadą nieoznaczoności możemy związać z każdym poziomem energetycznym szerokość E_c daną przez \hbar/τ_D . Jeżeli, tak jak na rys. 2a, szerokość danego „stanu własnego” jest znacznie mniejsza od odległości między poziomami, stany własne połączonych sześciątów nie będą się silnie mieszać. Innymi słowy, w danym przedziale energii stany własne układu złożonego będą ograniczone w większości do jednego z podukładów i mogą być dobrze przybliżone przez złożenie stanów poszczególnych podukładów. Powiększając liniowe rozmiary próbki przez składanie jej z mniejszych sześciątów dochodzimy do wniosku, że stany własne, których energie spełniają warunek $w \gg E_c$ są coraz bardziej ograniczone do małych obszarów próbki, to znaczy są zlokalizowane. Z drugiej strony widzimy, że jeżeli $w \ll E_c$, tak jak na rys. 2b, to stany własne odpowiadające danemu sześciątowi silnie mieszą się ze stanami własnymi pozostałych sześciątów i w rezultacie stany własne dużego systemu mają dużą amplitudę we wszystkich podukładach. Odpowiednia funkcja falowa jest więc rozciągnięta.

Używając argumentów tego typu Thouless starał się wykazać, że w miarę powiększania skali długości charakter funkcji falowej zależy od stosunku E_c/w . Okazuje się, że stosunek ten wiąże się z przewodnością G próbki wzorem

$$G = (e^2/h)(E_c/w).$$

Zauważmy, że przewodność, w odróżnieniu od przewodnictwa właściwego σ , jest zdefiniowana jako stosunek natężenia prądu do spadku napięcia na próbce i jest własnością całej próbki, a nie właściwością samego materiału. Współczynnik e^2/h ma wymiar przewodności (jest równy w przybliżeniu $4 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$) i stał się w ostatnim czasie jeszcze słynniejszy jako jednostka kwantyzacji przewodnictwa Halla w kwantowym efekcie Halla. Możemy zdefiniować bezwymiarową przewodność g jako $G/(e^2/h)$. Znaczenie g polega na tym, że jest to wielkość zależna od skali długości, a jej zmiana ze wzrostem tej skali wskazuje czy stany własne na poziomie Fermiego

są zlokalizowane czy rozciągle. Dalsza dyskusja wykaże, że to proste spostrzeżenie ma wiele głębokich konsekwencji.

Thouless rozumował, że skoro przewodność drutu metalowego jest odwrotnie proporcjonalna do jego długości, to bezwymiarowa przewodność dostatecznie długiego przewodnika powinna być wystarczająco mała na to, aby stany elektronowe stały się zlokalizowane [7]. W ten sposób dochodzimy do zdumiewającego wniosku, że dostatecznie długi drut nie będzie przewodził prądu! Spostrzeżenie to jest słuszne jedynie w temperaturze zerowej ponieważ opiera się ona na założeniu, że funkcja falowa elektronu utrzymuje koherencję fazową wzdłuż całej próbki. Ponieważ koherencja fazowa jest niszczona wskutek zderzeń niesprężystych, a nie wskutek rozpraszania sprężystego powodowanego przez statyczny nieporządek, można opisać wpływ temperatury wprowadzający czas relaksacji fazy τ_ϕ , który jest równy czasowi między kolejnymi zderzeniami niesprężystymi. Ruch elektronu w ośrodku nieuporządkowanym jest dyfuzyjny, a zatem średnia droga przebyta przez elektron w czasie τ_ϕ , w którym utrzymuje się koherencja fazowa funkcji falowej wynosi

$$L_\phi = (D\tau_\phi)^{1/2}.$$

Tak więc niezbędnym warunkiem lokalizacji stanów elektronowych jest $L < L_\phi$. Prawdopodobieństwo rozpraszania niesprężystego znika w temperaturze zerowej, a więc w niskiej temperaturze długość L_ϕ może przyjmować bardzo duże wartości. W temperaturze poniżej 1 K może to być nawet kilka mikronów. Thouless oszacował τ_ϕ dla rozpraszania elektron–fonon i na tej podstawie przewidział gwałtowny wzrost oporu drutu poniżej pewnej temperatury. Ta zaskakująca sugestia spowodowała, że wiele grup badawczych zaczęło produkować małe druciki i cienkie warstwy, aby badać ich przewodność w niskich temperaturach. W rezultacie Gerald Dolan i Douglas Osheroff zaobserwowali proporcjonalny do $\log T$ wzrost oporu cienkich warstw Pd–Au, co zapoczątkowało szereg nieoczekiwanych odkryć w fizyce urządzeń o wymiarach mikronowych [8].

Kolejnym ważnym następstwem wprowadzenia koncepcji bezwymiarowej przewodności jest teoria skalowania lokalizacji i odkrycie efektu słabej lokalizacji. Pierwszy krok wykonał Franz Wegner, który sformułował teorię skalowania analogicznie do teorii zjawisk krytycznych w ten sposób, że bezwymiarowa przewodność odgrywa rolę zmiennej skalowania [9]. Jeżeli przejście metal–izolator odpowiada punktowi krytycznemu, to w sposób oczywisty przewodność powinna zanikać płynnie w miarę jak koncentracja domieszek zbliża się do wartości krytycznej n_c . Wynika to z tego, że w okolicy punktu krytycznego musi istnieć pewna rozbieżna długość $\xi \sim |n - n_c|^{-\nu}$ i na podstawie analizy wymiarowej można spodziewać się, że przewodnictwo σ będzie dane przez $\sigma \approx (e^2/h)g/\xi$. Jeżeli g skaluje się do punktu stałego g^* w punkcie krytycznym otrzymamy

$$\sigma \approx (n - n_c)^\mu, \quad (2)$$

gdzie $\mu = \nu$. Równanie (2) pozostaje w sprzeczności z ogólnie panującym w tamtym czasie przekonaniem, że w punkcie przejścia metal–izolator przewodnictwo właściwe powinno zmieniać się skokowo o wielkość nazywaną minimalnym przewodnictwem.

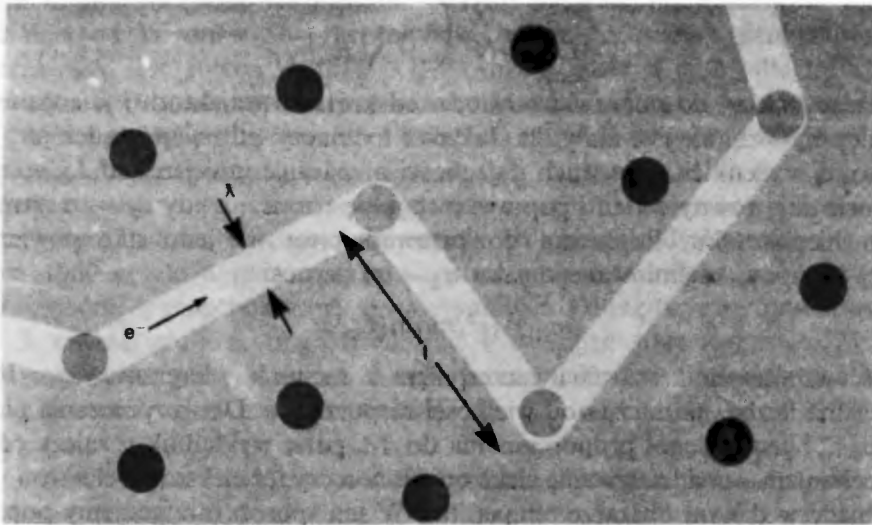
wem właściwym σ_{\min} . Ten powszechny pogląd opierał się na wynikach eksperymentów wykonywanych we względnie wysokich temperaturach (powyżej 1 K). Tymczasem w ciągu ostatnich dziesięciu lat wykonano wiele doświadczeń w temperaturze rzędu milikelwinów potwierdzających słuszność wzoru (2) [2].

W słynnej pracy Elihu Abrahamsa, Andersona, Donalda Licciardello i T.V. Ramakrishnana [10] przedstawiono jednoparametrową teorię skalowania lokalizacji i w przejrzysty sposób wywiedziono, że jedyną zmienną skalowania jest bezwymiarowa przewodność g . Na poparcie tej hipotezy wykonano diagramatyczny rachunek zaburzeń dający, nawet w dobrych metalach, gdzie nieporządek jest względnie mały, logarytmicznie rozbieżną poprawkę do przewodnictwa właściwego. W ten sposób została zapoczątkowana seria odkryć zdumiewających zjawisk znanych pod nazwą „słabej lokalizacji”. Chcąc przedstawić jakościowe argumenty dotyczące podstaw tych zjawisk dochodzimy do następnego ważnego pojęcia: związku między falą elektronową i trajektoriami przypadkowego błędzenia Feynmana.

Feynmana trajektorie przypadkowego błędzenia

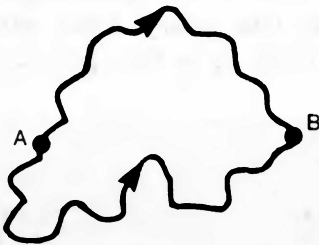
Ze sformułowania Richarda Feynmana mechaniki kwantowej wynika, że amplituda przejścia cząstki między dwoma punktami jest równa sumie klasycznych amplitud po wszystkich trajektoriach łączących te punkty. W mechanice klasycznej zaś rozważa się jedynie trajektorię najbardziej prawdopodobną. W przypadku cząstki swobodnej dominujący wkład dają trajektorie leżące wewnątrz prostej rurki o średnicy rzędu długości fali de Broglie'a λ . Wyobraźmy sobie, że atomy domieszek są rozłożone w sposób przypadkowy w przestrzeni, a ich koncentracja jest równa n_{imp} . Dla uproszczenia przyjmijmy granicę unitarną, w której przekrój czynny na rozpraszanie jest rzędu λ^2 . W takiej sytuacji trajektorie Feynmana tworzą powyginane w sposób przypadkowy rurki, których proste odcinki łączą kolejne centra rozpraszające (rys. 3). Średnia długość prostego odcinka jest równa średniej drodze swobodnej l , która może być oszacowana przez przyrównanie objętości rurki $\lambda^2 l$ do średniej objętości przypadającej na domieszkę n_{imp}^{-1} . Tak więc l^{-1} równa się w przybliżeniu $n_{imp} \lambda^2$, co zgadza się z wynikiem otrzymanym w teorii transportu Boltzmann. Wygodnie jest wprowadzić czas rozpraszania elastycznego τ odpowiadający czasowi, w jakim elektron pokonuje odległość l .

Rozważmy teraz rozchodzenie się elektronu od punktu A do punktu B. Fale poruszające się wzdłuż trajektorii o różnych długościach dochodzą do punktu B z przypadkowymi fazami, a więc prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w punkcie B jest z dobrym przybliżeniem równe sumie prawdopodobieństw odpowiadających różnym trajektoriom. Innymi słowy człony interferencyjne po uśrednieniu dają zero, a dodawanie prawdopodobieństw odpowiada opisowi boltzmannowskiemu lub klasycznej dyfuzji. Nie jest to jednak prawdą w przypadku zamkniętych pętli, to znaczy jeśli rozważamy prawdopodobieństwo powrotu do punktu wyjścia. Wtedy dwa odcinki o tej samej długości dadzą interferencję konstruktywną (rys. 4). Zgodnie z teorią kwantową ich wkład będzie zatem dwa razy

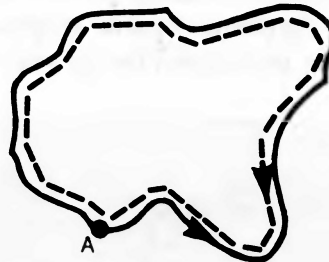


Rys. 3. Typowa trajektoria Feynmana opisująca przypadkowe błędzenie w ciele stałym. Zgodnie ze sformułowaniem Feynmana mechaniki kwantowej, amplituda przejścia cząstki między dwoma punktami jest równa sumie klasycznych amplitud po wszystkich możliwych trajektoriach łączących te punkty. Tutaj trajektorie Feynmana tworzą rurki o szerokości $\lambda/2\pi$ powyginane w sposób przypadkowy w ten sposób, że ich proste odcinki łączą pary silnych centrów rozpraszających związanych z domieszkami (kółka). Średnia droga swobodna l jest długością typowego odcinka

a



b



Rys. 4. Propagacja elektronu między dwoma punktami w ciele stałym. a: Dwie typowe trajektorie Feynmana opisujące propagację od A do B. b: Linia ciągła i przerywana reprezentują trajektorie Feynmana i trajektorię z odwróconym czasem interferujące ze sobą konstruktywnie, zwiększając prawdopodobieństwo powrotu do punktu wyjścia. Powoduje to spadek stałej dyfuzji i przewodnictwa

większy niż dla klasycznej dyfuzji. Zwiększenie prawdopodobieństwa powrotu odpowiada zmniejszonej stałej dyfuzji i redukuje przewodnictwo. Można oszacować przyrost rozpraszania do tyłu pytając o to, jaka część wszystkich trajektorii odpowiada powrotowi do punktu wyjścia w czasie krótszym od τ_ϕ , po którym koherencja jest zniszczona wskutek zderzeń niesprężystych. Oszacowanie takie prowadzi do wniosku, że względny przyrost przewodności właściwej w trzech wymiarach jest dany przez

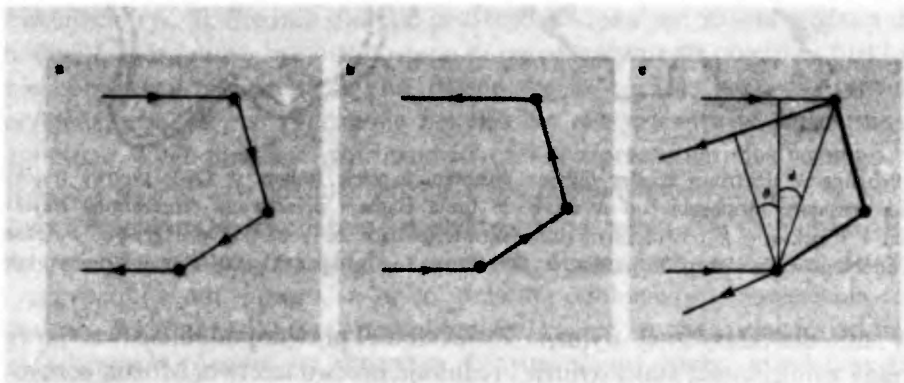
$$\frac{\delta\sigma}{\sigma} \approx -\frac{\lambda^2}{l^2} \left(1 - \sqrt{\frac{\tau}{\tau_\phi}}\right). \quad (3)$$

Dominujący wkład do poprawki pochodzi od krótkich trajektorii i jest skończony w granicy $\tau_\phi \rightarrow \infty$, ale jest mały dla dużych l to znaczy, gdy nieporządek jest mały. Przeciwnie, w cienkich warstwach o grubości a znacznie mniejszej od L_ϕ wszystkie trajektorie dają równy wkład i poprawka staje się rozbieżna gdy $\tau_\phi \rightarrow \infty$ nawet dla słabego nieporządku. Poprawka do przewodnictwa na jednostkę powierzchni cienkiej warstwy, zdefiniowanego jako $\sigma_2 = a\sigma$ wynosi

$$\delta\sigma_2 = (e^2/\pi h) \ln(L_\phi/a). \quad (4)$$

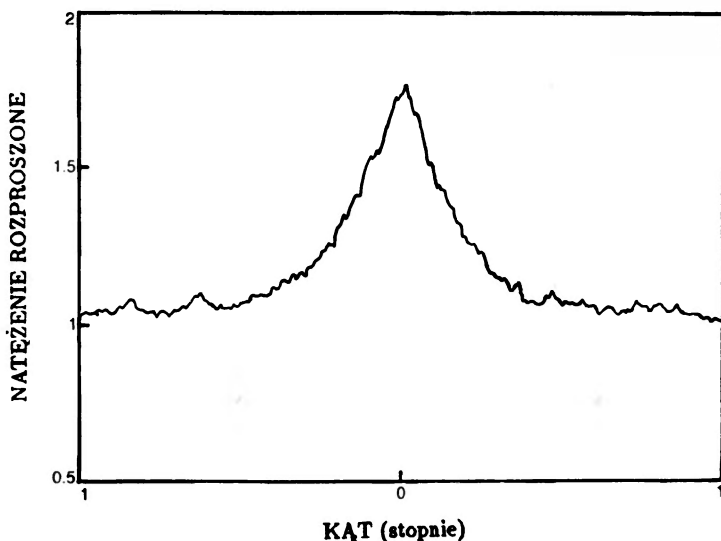
Wartość współczynnika została zaczerpnięta z rachunku diagramowego. Jest to uniwersalna liczba, niezależna od wielkości nieporządku. Dla rozpraszania niesprężystego, τ_ϕ^{-1} jest na ogół proporcjonalna do T^p , gdzie wykładnik p zależy od tego jaki mechanizm – oddziaływanie elektron – fonon czy też elektron – elektron – jest dominujący w danym obszarze temperatur. W ten sposób otrzymujemy poprawkę typu $\ln T$ do przewodności właściwej w cienkich warstwach. Rozbieżność logarytmiczna jest jeszcze jednym przejawem tego, że zgodnie z teorią skalowania 2 jest wymiarem progowym.

Widzimy, że słaba lokalizacja wynika z interferencji między pewną zamkniętą trajektorią i trajektorią otrzymaną przez odwrócenie czasu, nazywaną dalej trajektorią sprzężoną. Nazwa ta przywodzi na myśl optyczną analogię słabej lokalizacji. Rozważmy promień laserowy padający na silnie rozpraszający ośrodek, na przykład układ przypadkowo rozłożonych kul dielektrycznych. Na rysunku 5a przedstawiono wielokrotne rozpraszanie promienia na trzech takich centrach rozpraszających. Aby obliczyć natężenie światła rozproszonego do tyłu należy dodać amplitudę fali sprzężonej przedstawionej na rys. 5b. Obie te fale są w fazie ponieważ pokonują



Rys. 5. Rozpraszanie światła do tyłu. a: Fala świetlna jest rozpraszana na układzie trzech centrów w ten sposób, że kierunki fali padającej i odbitej są równoległe. b: Fala odwrócona w czasie, czyli sprzężona, interferująca z falą pokazaną na rys. 5a. c: Rozpraszanie w kierunku Θ dalekim od kierunku rozpraszania pod kątem 180° do tyłu. Małe wartości Θ odpowiadają obszarowi wzmocnienia. Istnieje pewne przesunięcie fazowe między daną trajektorią i trajektorią sprzężoną

równe drogi i natężenie rozproszone do tyłu podwaja się. Przeciwnie, pod kątem Θ z dala od kierunku do tyłu, tak jak na rys. 5c, różnica dróg fali padającej i sprężonej jest równa $d(\sin(\Theta + \Phi) - \sin \Phi)$, gdzie d jest odległością między pierwszym i ostatnim centrum rozpraszającym. Interferencja staje się zanedbywalna, gdy różnica ta jest porównywalna z długością fali λ . Oczekujemy zatem podwojenia natężenia rozproszonego do tyłu w stożek o kącie rozwarcia $\Theta \approx d/\lambda \approx l/\lambda$, ponieważ d jest na ogół tego samego rzędu co średnia droga swobodna l . Okazuje się, że zjawisko koherentnego rozpraszania do tyłu było dyskutowane teoretycznie już w 1969 r., ale dopiero ostatnio zostało ono zaobserwowane ilościowo [11]. Wyniki jednej z grup pokazane są na rysunku 6. Obraz fizyczny przedstawiony na rys. 5 można również przeformułować rozważając przecinające się trajektorie Feynmana w przestrzeni pędów, tak jak to zrobił Bergmann projektując wspaniałe doświadczenia z cienkimi warstwami [12].



Rys. 6. Natężenie światła laserowego, rozpraszanego do tyłu na stężonej, wodnej zawieszinie mikroskopijnych kulek lateksowych. Godny zauważenia jest wzrost o czynnik prawie równy 2 w kierunku rozpraszania 180° . Krzywa ciągła odpowiada teorii. (Dane zaczerpnięte z: E. Akkermans, P.E. Wolf, R. Maynard. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1471 (1986))

Najbardziej dramatyczne efekty słabej lokalizacji w układach elektronowych zachodzą w obecności pola magnetycznego, kiedy to teoria przewiduje ujemne magnetoprzewodnictwo. W standardowej teorii transportu pole magnetyczne prostopadłe do kierunku prądu prowadzi do dryfu nośników w kierunku prostopadłym do pola i prądu zwiększając w ten sposób oporność. Teoria słabej lokalizacji zaś przewiduje zmniejszenie oporności wskutek włączenia pola magnetycznego tak, że w niskich temperaturach można spodziewać się efektu już w polu rzędu kilkudziesięciu gaussów [2]. W obecności pola magnetycznego prostopadłego do cienkiej

warstwy metalu każda trajektoria Feynmana uzyskuje dodatkową fazę $\int \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l}$, gdzie całka konturowa obliczona jest wzdłuż trajektorii. Tak więc trajektoria na rys. 4 oraz trajektoria do niej sprzężona uzyskują przeciwne fazy w polu magnetycznym. Ich fazy po powrocie do punktu wyjścia różnią się o $2\oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l}$ — to znaczy o podwojony strumień indukcji otoczony przez pętlę — co prowadzi do zniszczenia konstruktywnej interferencji dającej słabą lokalizację. Oporność maleje, gdy różnica faz jest rzędu π . Powierzchnia typowej pętli jest L_Φ^2 , tak więc powyższy warunek może być sformułowany jako $HL_\Phi^2 \approx \Phi_0$, gdzie $\Phi_0 = hc/e$ jest kwantem strumienia. Ponieważ w niskiej temperaturze droga L_Φ jest dużo większa od średniej drogi swobodnej l , tak jak już wcześniej wspomniano, skala pól H staje się bardzo mała, rzędu kilkudziesięciu gausów. Ujemne magnetoprzewodnictwo stwierdzono po raz pierwszy w warstwie inwersyjnej w krzemowym tranzystorze MOSFET, a następnie w warstwach metalicznych [2, 12].

Jeszcze bardziej dramatycznym przejawem tego rodzaju fizyki są oscylacje magnetoprzewodnictwa w próbce w kształcie pustego cylindra [13]. Jeżeli tylko ścianki cylindra są wystarczająco cienkie, a jego obwód jest mniejszy lub porównywalny z L_Φ , to różnica faz między każdą trajektorią Feynmana i trajektorią do niej sprzężoną będzie zawsze taka sama i równa $2\Phi/\Phi_0$, gdzie Φ jest całkowitym strumieniem indukcji przez przekrój poprzeczny cylindra. Przewodnictwo mierzone wzdłuż cylindra powinno zatem oscylować w funkcji pola magnetycznego z okresem $\Phi_0/2$, co odpowiada kwantowi strumienia dla ładunku $2e$. Zjawisko to zostało zaobserwowane po raz pierwszy w Instytucie Problemów Fizyki w Moskwie przez zespół składający się z ojca i syna: Yu. V. Szarwina i D. Yu. Szarwina [14].

Wpływ oddziaływania

Oddziaływanie kulombowskie w metalach na ogół nie jest słabe: energia potencjalna i kinetyczna elektronów w metalach są tego samego rzędu. Z drugiej strony większość własności metali można opisać traktując elektrony jako gaz nieoddziałujących fermionów. Wynika to z teorii Landaua cieczy Fermiego, według której układy silnie oddziałujących fermionów — to jest ciecz Fermiego — mogą być opisane za pomocą wzbudzeń zwanych kwazicząstkami, które nawet w silnie oddziałujących układach elektronowych są słabo ze sobą sprzężone. Kwazicząstki są dobrze zdefiniowane jeżeli ich szerokość rozpadu γ jest mała w porównaniu z ich energią ϵ mierzoną od poziomu Fermiego. Z zasady zakazu Pauliego wynika, że przestrzeń fazowa dostępna dla rozpadu kwazicząstki na pary elektron — dziura jest proporcjonalna do ϵ^2 . W efekcie, nisko energetyczne kwazicząstki są dobrze zdefiniowane. Kwadratowa zależność wydajności rozpraszania od energii daje poprawkę typu T^2 do oporności związanej ze zderzeniami elektron — elektron. Chociaż renormalizacja gęstości stanów kwazicząstek w teorii cieczy Fermiego może

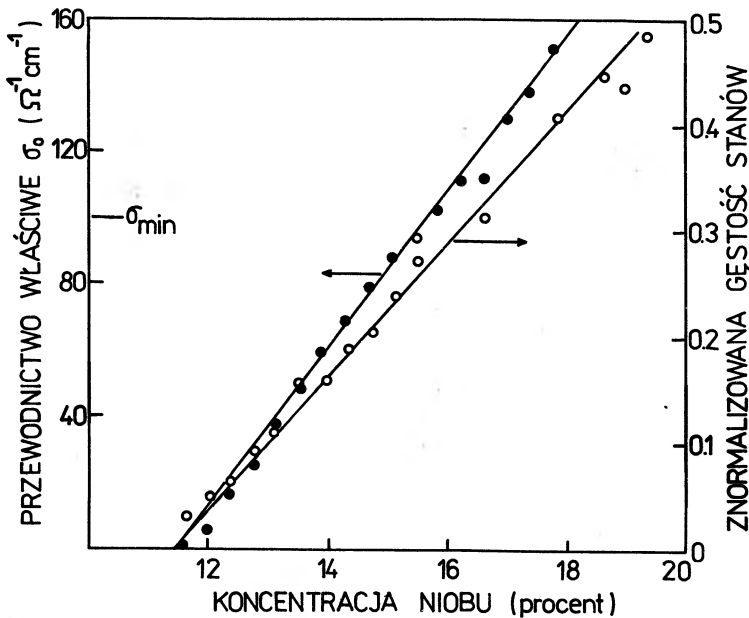
być bardzo duża, nie mniej jednak pozostaje ona nadal gładką funkcją energii, tak samo jak dla nieoddziałujących fermionów.

Teoria cieczy Fermiego jest słuszna jedynie dla układów translacyjnie niezmienniczych, dla których pęd jest dobrą liczbą kwantową zarówno dla stanów własnych całkowitej energii jak i dla kwazicząstek. Uproszczenie oferowane przez teorię cieczy Landaua jest więc nieużyteczne w układach nieuporządkowanych, które z definicji nie są translacyjnie niezmiennicze. Mimo to panowało do niedawna powszechne przekonanie, że taki obraz cieczy Fermiego powinien być nadal słuszny, przynajmniej przy względnie słabym nieporządku. Altshuler i Arkadij G. Aronow wykazali, że nie jest to prawdą [1]. Pokazali oni, że w trzech wymiarach tempo rozpraszania elektron – elektron zmienia się jak $\varepsilon^{3/2}$, a poprawka do przewodnictwa właściwego w niskich temperaturach zachowuje się jak $T^{1/2}$. Poza tym jednocząstkowa gęstość stanów na osobliwość typu $|\varepsilon|^{1/2}$ na poziomie Fermiego. W dwóch wymiarach modyfikacje te są jeszcze poważniejsze. Na przykład, poprawka do przewodnictwa właściwego zachowuje się jak $\ln T$ ze współczynnikiem tego samego rzędu co e^2/h , to znaczy tego samego rzędu co poprawka od słabej lokalizacji dana równaniem 4. Jak już wspomniano, poprawka typu $\ln T$ w cienkich warstwach była najwcześniejszym sygnałem anomalnych własności transportowych nieuporządkowanych metali [8]. Fizycznym źródłem takiego zachowania jest fakt, że funkcje falowe w ośrodkach nieuporządkowanych nie są falami płaskimi, ale falami wielokrotnie rozproszonymi na przypadkowym potencjale. Stany własne o różnych energiach odpowiadają temu samemu nieuporządkowanemu potencjałowi, a zatem są skorelowane przestrzennie. Korelacja przestrzenna wzmacnia amplitudę rozpraszania dwóch elektronów o zbliżonych energiach. W rzeczywistości staje się ona rozbieżna, gdy różnica energii tych elektronów dąży do zera. Aby ocenić wzrost amplitudy należy rozważyć dwa elektrony, których energia różni się o ε . Z zasady nieoznaczoności wynika, że stany obu elektronów są prawie nierozróżnialne w czasie krótszym niż \hbar/ε . W ciągu tego czasu amplitudy oddziaływania dodają się. Gdy występuje nieporządek, cząstki poruszają się w sposób dyfuzyjny i mogą ponownie spotkać się ze sobą w ciągu czasu \hbar/ε . Możemy zatem przypuścić, że stała sprzężenia efektywnie zwiększy się o ułamek tych trajektorii Feynmana, które prowadzą cząstkę do punktu wyjścia w czasie krótszym niż \hbar/ε . Współczynnik wzmocnienia amplitudy można otrzymać za pomocą rozważań prowadzących do równań 3 i 4, ale zastępując τ_ϕ przez \hbar/ε . Jak wspomniano wyżej, poprawki są osobliwe jako funkcje $|\varepsilon|$, ale znikają w granicy słabego nieporządku, gdy średnia droga swobodna dla rozpraszania elastycznego staje się nieskończona.

Pewne bardzo zagadkowe dane w literaturze dotyczącej szkieł metalicznych bardzo dobrze zgadzają się z regułą \sqrt{T} , która zgodnie z powyższym wynikać może z teorii lokalizacji z oddziaływaniem [2]. Przewidywania tej teorii dotyczące funkcji gęstości stanów (osobliwość typu $|\varepsilon|^{1/2}$ na poziomie Fermiego) również zostały potwierdzone eksperymentalnie. Zgodność między teorią i doświadczeniem dotycząca gęstości stanów rozwiązuje istniejący od dawna problem „anomalii zero-napięciowej” w charakterystyce tunelowej nieuporządkowanych metali.

Przejście metal – izolator

Teoria lokalizacji przewiduje, że współczynnik dyfuzji, a tym samym przewodnictwo właściwe znika w punkcie przejścia metal – izolator, ale inne wielkości fizyczne, takie jak jednocząstkowa gęstość stanów powinny pozostawać stałe i analityczne. Doświadczenia tunelowe mierzące jednocząstkową gęstość wskazują, że gęstość stanów na poziomie Fermiego, podobnie jak przewodnictwo właściwe znika w punkcie przejścia metal – izolator [2, 15] (zobacz rys. 7). Jasnym jest więc, że należy uwzględnić jakiś inny mechanizm pola lokalizacją, na przykład oddziaływanie między elektronami.



Rys. 7. Przejście metal – izolator. Związek Nb_xSi_{1-x} staje się metalem, gdy koncentracja atomów niobu przekracza 11,5%. Czarne kółka przedstawiają dane dotyczące przewodnictwa właściwego i odnoszą się do lewej osi pionowej. Kolorowe kółka reprezentują znormalizowaną gęstość stanów $N(0)/N(100\text{ mV})$ na poziomie Fermiego i odnoszą się do prawej osi. Zauważmy, że przewodnictwo płynie, a nie skokowo, zanika w funkcji x i osiąga wartości znacznie poniżej σ_{min} co przeczy starej teorii. Warto również zauważyć, że gęstość stanów, podobnie jak przewodnictwo, znika w punkcie przejścia metal – izolator. (Dane zaczerpnięte z: G. Hertel, D.J. Bishop, E.G. Spencer, J.M. Rowell, R.C. Dynes, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 743 (1983))

Nie mamy jeszcze pełnej teorii przejścia metal – izolator, ale w ciągu ostatnich kilku lat udało się rozwinąć teorię uwzględniającą zarówno efekty lokalizacji jak

i oddziaływania [16]. Nowa teoria ma dodatkowe dwie ważne zmienne skalowania poza bezwymiarową przewodnością występującą w teorii skalowania w zastosowaniu do lokalizacji. Zmienne te opisują amplitudy rozpraszania singletowego i trypletowego. Podobnie jak w teorii bardziej standardowych przejść fazowych, zachowanie w punkcie przejścia metal–izolator może być sklasyfikowane według kilku klas uniwersalności, z których każda odpowiada innemu zbiorowi wykładników krytycznych. Zachowanie się zmiennych skalowania – to znaczy, czy skalują się one do zera, stałej czy nieskończoności – zależy od klas uniwersalności, a fizyczna realizacja klas uniwersalności z kolei zależy od siły rozpraszania z odwróceniem spinu, rozpraszania wskutek oddziaływania spin–orbita i pól magnetycznych.

Doświadczenia przeprowadzone nad warstwami wykonanymi ze stopów, takich jak $Au_{1-x}Ge_x$ i $Nb_{1-x}Si_x$ wykazują, że wykładnik przewodnictwa μ , który jest zdefiniowany w równaniu 2 jest bliski jedności (zob. rys. 7). Z kolei, wykładnik ten jest równy 0,5 w nieskompensowanym krzemie domieszkowanym fosforem. Najnowsze doświadczenia pokazały, że jego wartość zmienia się między 0,5 i 1 w miarę wprowadzania kompensacji. W naturalny sposób można wyjaśnić różne wykładniki krytyczne opisujące różne klasy uniwersalności – na przykład, rozpraszanie z odwróceniem spinu może być ważne w warstwach wykonanych ze stopów, ale z jakichś powodów nie tak ważne w domieszkowanych, nieskompensowanych półprzewodnikach. Ostateczne jednak rozwiązanie problemu przejścia metal–izolator wymaga wykonania jeszcze bardzo dużej pracy. Następujące ważne zagadnienia pozostają ciągle nierozwiązane:

1) Obecna teoria odpowiada fizycznemu obrazowi, w którym transport ładunku, spinu i ciepła dokonuje się za pośrednictwem tego samego nośnika kwazicząstkowego. Tak więc pozostaje pewna reminiscencja kwazicząstkowego obrazu teorii cieczy Fermiego z tym, że kwazicząstki są dyfuzyjne, a nie typu fal płaskich [17]. Jedną z konsekwencji tego faktu jest to, że prawo Wiedermanna-Franza, przewidujące stosunek przewodnictwa termicznego do elektrycznego równy $(\pi^2/3)(k/e)^2 T$, powinno obowiązywać po metalicznej stronie przejścia metal–izolator aż do samego przejścia. Przewidywanie to i w ogólności istnienie kwazicząstek wymaga sprawdzenia.

2) Obecna teoria w rzeczywistości nie bierze pod uwagę dawno znanego problemu istnienia lokalnych momentów magnetycznych po stronie metalicznej przejścia metal–izolator. Lokalne momenty mogą powstawać z udziałem stanów bardzo odległych od energii Fermiego. Stany te nie są rozważane w teorii skalowania, która bierze pod uwagę jedynie stany z sąsiedztwa poziomu Fermiego. Doświadczenia z jądrowym rezonansem magnetycznym i najnowsze równoczesne pomiary podatności magnetycznej i ciepła właściwego prowadzone aż do bardzo niskich temperatur w krzemie domieszkowanym fosforem dostarczają silnych argumentów przemawiających za istnieniem lokalnych momentów po metalicznej stronie przejścia [18]. Lokalne momenty mogą kontrolować siłę rozpraszania z odwróceniem spinu, które z kolei określa klasę uniwersalności danego układu.

Układy mezoskopowe

Najnowsze osiągnięcia w dziedzinie techniki litograficznej umożliwiły produkcję układów w skali submikronowej. Ponieważ w temperaturze rzędu milikelwinów droga L_ϕ jest rzędu mikrona lub większa, można badać w tych temperaturach układy, których rozmiary są mniejsze lub porównywalne z L_ϕ . W tych warunkach kwantowa koherencja fali elektronowej jest podstawowym czynnikiem określającym zjawiska fizyczne. Otwiera to nową dziedzinę, nazywaną fizyką układów mezoskopowych, w której bada się struktury wielkie w skali atomowej, ale na tyle małe, że kwantowa koherencja jest istotna i uśrednianie makroskopowe znane z fizyki statystycznej nie prowadzi do prawidłowego opisu próbki. W układach tych występują fluktuacje, które są charakterystyczne dla danej próbki i są odtwarzalne. Największa liczba zebranych danych dotyczy fluktuacji przewodności w małych strukturach w funkcji pola magnetycznego, potencjału chemicznego i innych parametrów. Richard Webb i Sean Washburn w swoim artykule [19] opisują prace doświadczalne i ostatnie osiągnięcia w dziedzinie układów mezoskopowych, natomiast Yoseph Imry dokonał znakomitego przeglądu koncepcji teoretycznych [20].

Pochodzenie fluktuacji można wyjaśnić na podstawie wzoru Landauera wiążącego przewodność z prawdopodobieństwem transmisji. [4] Amplituda prawdopodobieństwa przejścia elektronu z jednego końca próbki do drugiego jest proporcjonalna do sumy amplitud wszystkich błędzących przypadkowo poprzez próbkę trajektorii Feynmana. W obecności pola magnetycznego każda trajektoria Feynmana uzyska dodatkową fazę $\int \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l}$ tak, że interferencja między dwiema typowymi trajektoriami ulegnie drastycznej zmianie, jeżeli strumień zamknięty przez te trajektorie będzie rzędu Φ_0 . Na ogół pole powierzchni ograniczonej przez te trajektorie jest tego samego rzędu co pole powierzchni próbki. Tak więc w wyniku powyższego rozumowania należy oczekiwać, że przewodnictwo właściwe będzie fluktuować przy takiej zmianie pola ΔH , że iloczyn powierzchni próbki przez ΔH jest porównywalny z kwantem strumienia Φ_0 . Zostało to potwierdzone zarówno przez dane doświadczalne jak i symulacje numeryczne.

Powyższy argument nie dostarcza jednak żadnych informacji dotyczących wielkości fluktuacji i można by się spodziewać, że ich uśrednienie daje zero ponieważ liczba trajektorii Feynmana jest bardzo duża, szczególnie, gdy rosną wymiary próbki. Okazuje się, że wielkość tych fluktuacji wykazuje zdumiewającą uniwersalność polegającą na tym, że fluktuacja przewodności jest rzędu e^2/h niezależnie od rozmiarów próbki, wymiaru i wielkości nieporządku, o ile tylko jest on na tyle słaby, aby nie zachodziła lokalizacja, a temperatura jest wystarczająco niska [21]. Wiele doświadczeń potwierdziło koncepcję uniwersalnego zachowania się fluktuacji przewodności i jej uogólnienie na temperatury skończone.

Aby nadać temu wynikowi głębszy sens zauważmy, że przy przejściu od próbki do próbki w przypadku skończonych próbek należy oczekiwać fluktuacji wszelkich wielkości fizycznych, w tym przewodności, z tej prostej przyczyny, że każda próbka ma inny rozkład domieszek. Jednakże standardowe fluktuacje statystyczne podlegają

prawu wielkich liczb tak, że w przestrzeni d -wymiarowej fluktuacje względne powinny spełniać

$$\langle \delta G^2 \rangle / \langle G \rangle^2 \approx (L_c/L)^d \quad (5)$$

Tutaj L_c oznacza długość koherencji, którą można by naiwnie powiązać z pewną długością mikroskopową taką jak, na przykład, średnia odległość między domieszkami. Okazuje się, że z powodu kwantowej koherencji L_c jest długością mezoskopową, której skala określona jest przez L_ϕ , a więc równanie (5) pozostaje słuszne jedynie dla $L \gg L_\phi$. Stosując prawo Ohma w przypadku $L \leq L_\phi$ otrzymujemy $\langle G \rangle \sim L^{d-2}$, co po uwzględnieniu faktu, że uniwersalne fluktuacje przewodności $\langle \delta G^2 \rangle$ są w przybliżeniu równe e^2/h prowadzi do $\langle \delta G^2 \rangle / \langle G \rangle^2 \sim L^{4-2d}$ tak więc dla $d < 4$ fluktuacje są znacznie większe niż to przewiduje równanie (5). W szczególności w dwóch wymiarach nawet względne fluktuacje są niezależne od rozmiaru (dopóki nie zajdzie lokalizacja), co wskazuje na to, że w układzie nie zachodzi samo uśrednianie się.

Jeżeli spojrzymy na fluktuacje przewodności z punktu widzenia mechaniki kwantowej, dojdziemy do przeciwnego wniosku, a mianowicie, że fluktuacje są słabsze niż na to wskazuje naiwne oczekiwanie. Zgodnie z równaniem (1) przewodność bezwymiarowa jest po prostu liczbą $N(E_c)$ poziomów energetycznych zawartych w przedziale energetycznym o szerokości E_c . Gdyby poziomy energetyczne były rozłożone w sposób przypadkowy, to fluktuacje wielkości $N(E_c)$ byłyby równe $N(E_c)^{1/2}$, a więc znacznie większe od jedności, czyli od poprawnego wyniku. Ta oczywista sprzeczność może być zilustrowana rysunkiem 2b, na którym pokazano, że złożenie wielu rozmytych, ale przypadkowo rozłożonych wartości własnych prowadzi do silnych fluktuacji gęstości stanów. Rozwiązanie sprzeczności polega na tym, że wartości własne hamiltonianu z przypadkowym potencjałem nie są rozłożone w sposób przypadkowy, ponieważ istnieje tendencja odpychania się wartości własnych. Freeman Dyson (Institute for Advanced Study) badał problem sztywności spektralnej i stwierdził, że względne odchylenie kwadratowe fluktuacji $N(E)$ zachowuje się jak $\ln N(E)$, czyli jest znacznie mniejsze niż wynikające z całkowitej przypadkowej statystyki $N(E)^{1/2}$. Dyson uzyskał swój wynik obliczając liczbę stanów w ściśle określonym oknie energetycznym o szerokości E . W naszym przypadku uzasadnione jest rozmycie krawędzi okna o energię rzędu E_c i można pokazać, że wynik Dysona sprowadza się do jedności, co zgadza się z koncepcją uniwersalnej fluktuacji przewodności [22].

Niesłychana czułość przewodności próbki na pole magnetyczne prowadzi do następującego pytania: Jak wrażliwa jest przewodność na małe zmiany potencjału przypadkowego? Odpowiedź na to pytanie dali Altshuler i Boris Z. Spivak [23] oraz Shechao Feng, Lee i A. Douglas Stone [24], którzy doszli do wniosku, że jeżeli usunąć część domieszek równą $\delta N/N_{imp}$ z próbki o rozmiarze L , to przewodność zmieni się o

$$\delta G \sim \begin{cases} e^2/h, & \text{gdy } \delta N/N_{imp} > l^2/L^2 \\ (e^2/h)(L/l)(\delta N/N_{imp})^{1/2}, & \text{gdy } \delta N/N_{imp} < l^2/L^2. \end{cases} \quad (6)$$

W szczególności zmiana położenia tylko jednej domieszki daje δG równe pewnemu ułaskowi e^2/h niezależnie od rozmiaru próbki L . Ten niespodziewany wynik można również zrozumieć stosując koncepcję błądzących przypadkowo trajektorii Feynmana. Z rysunku 3 wynika, że każda przechodząca przez próbkę trajektoria Feynmana odwiedza $(L/l)^2$ domieszek, tak więc ułamek napotkanych domieszek równa się $(L/l)^2/N_{imp}$. Wynika stąd, że każda domieszka jest odwiedzana przez dokładnie taki sam ułamek, $(L/l)^2/N_{imp}$, wszystkich trajektorii Feynmana. Przemieszczenie jednej domieszki zmienia fazę wszystkich trajektorii, które ją odwiedzają. Aby zmienić fazę wszystkich trajektorii Feynmana przechodzących przez próbkę musimy przemieścić $N_{imp}(l/L)^2$ zgodnie z zależnościami (6).

Czułość przewodności na przemieszczenie pojedynczych domieszek otwiera możliwość zastosowania jej do obserwacji powolnych procesów dynamicznych, takich jak dyfuzja domieszek, dynamika szkieł spinowych czy układy dwupoziomowe. Już teraz obserwuje się fluktuacje w skali czasowej rzędu sekund i minut w warstwach bizmutu w temperaturze poniżej 1 K i uważa się, że są one związane z pewnymi przemieszczeniami atomów w warstwie. Wiadomo, że powolne zmiany konfiguracji prowadzą do powstawania szumu $1/f$ w metalach; istnieje sugestia że w szklach metalicznych podstawowym źródłem zmian konfiguracji są układy dwupoziomowe co prowadzi do przewidywań wzrostu szumu $1/f$ z obniżeniem temperatury [24]. Najnowsze doświadczenia z warstwami miedziowo-węglowymi i bizmutowymi [25] wyraźnie potwierdzają tę hipotezę i wykazują, że szum $1/f$ w temperaturze poniżej 50 K pochodzi głównie od tego typu fluktuacji. Tak więc zjawiska interferencji kwantowej nie ograniczają się jedynie do submikronowych próbek i milikelwinowych temperatur.

Nasza wiedza na temat falowej natury elektronów w ośrodkach nieuporządkowanych powinna być przydatna przy zrozumieniu rozchodzenia się fal klasycznych, na przykład fal elektromagnetycznych czy dźwiękowych w tych ośrodkach. Nadchodzące lata powinny przynieść dalszy postęp w zrozumieniu otwartych ciągle kwestii, takich jak przejście metal–izolator.

Tłumaczył z jęz. angielskiego
Witold Bardyszewski

Instytut Fizyki Teoretycznej UW
Warszawa

Literatura

- [1] Przegląd prac poświęconych efektom oddziaływania w układach nieuporządkowanych dokonany jest w artykule: B.L. Altshuler, A.G. Aronov, w *Electron—Electron Interaction in Disordered Systems*, M. Pollak, A.L. Efros (red.), North Holland, Amsterdam, 1985, str. 1.
- [2] Przegląd prac poświęconych przejściu metal–izolator oraz słabej lokalizacji dokonany jest w artykule: P.A. Lee, T.V. Ramakrishnan, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 287 (1985).
- [3] P.W. Anderson, *Phys. Rev.* **109**, 1492 (1958).
- [4] R. Landauer, *IBM J. Res. Dev.* **1**, 223 (1957).

- [5] M. Büttiker, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1761 (1986); M. Büttiker, *IBM J. Res. Dev.* **32**, 317 (1988).
- [6] J.T. Edwards, D.J. Thouless, *J. Phys. C* **5**, 807 (1972); D.J. Thouless, *Phys. Rep.* **13**, 93 (1974).
- [7] D.J. Thouless, *Phys. Rev. Lett.* **39** 1167 (1977).
- [8] G.J. Dolan, D.D. Osheroff, *Phys. Lett.* **43**, 721 (1979).
- [9] F. Wegner, *Z. Phys. B* **25**, 327 (1976).
- [10] E. Abrahams, P.W. Anderson, D.C. Licciardello, T.V. Ramakrishnan, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 673 (1979).
- [11] K.M. Watson, *J. Math. Phys.* **10**, 688 (1969); D.A. de Wolf, *IEEE Trans. Antennas Propag.* **19**, 254 (1971); E.L. Ivchenko, G.E. Pikus, B.S. Razbirin, A.I. Starukhin, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **72**, 2230 (1977); A.I. Starukhin, *ibid.*, Y. Kuga, A. Ishimaru, *J. Opt. Soc. Am. A* **8**, 831 (1984); M.P. Van Albada, A. Langendijk, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2692 (1985); P.-E. Wolf, G. Maret, *Phys. Lett.* **55**, 2696 (1985).
- [12] Praca przeglądowa: G. Bergmann, *Phys. Rep.* **101**, 1 (1984).
- [13] B.L. Altshuler, A.G. Aronov, B.Z. Spivak, *Pisma v Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **33**, 101 (1981).
- [14] D.Yu. Sharvin, Yu.V. Sharvin, *Pisma Zh. v Eksp. Teor. Fiz.* **34**, 285 (1981).
- [15] W.L. McMillan, J. Mochel, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 556 (1981).
- [16] A.M. Finkel'shtein, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **84**, 168 (1983).
- [17] C. Castellani, G. Kotliar, P.A. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 323 (1987).
- [18] Najnowsze referencje można znaleźć w: M.A. Paalanen, J.E. Graebner, R.N. Bhatt, S. Sachdev, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 597 (1988).
- [19] R.A. Webb, S. Washburn, *Phys. Today*, **41**, No. 12, 46 (1988).
- [20] Y. Imry, w *Directions in Condensed Matter Physics*, G. Grinstein, G. Mazenko, (red.) World Scientific, Singapore 1986.
- [21] B.L. Al'tshuler, *Pisma v Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **41**, 520 (1985); P.A. Lee, A.D. Stone, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1622 (1985).
- [22] B.L. Altshuler, B.I. Shklovskii, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **91**, 220 (1986).
- [23] B.L. Altshuler, B.Z. Spivak, *Pisma v Zh. Eksp. Fiz.* **42**, 363 (1985).
- [24] S. Feng, P.A. Lee, A.D. Stone, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1960 (1986).
- [25] G.A. Garfunkel, G.B. Alers, M.B. Weissman, J.M. Mochel, D.J. Van Harlingen, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2773 (1988).

Melvin Schwartz

Digital Pathways, Inc.
Mountain View, California
USA

Pierwszy eksperyment z wysokoenergetycznymi neutrinami*

The first high-energy neutrino experiment

Nobel Lecture, December 8, 1988, Stockholm

W pierwszej części mojego wykładu chciałbym Państwu opowiedzieć nieco o stanie wiedzy na polu fizyki cząstek elementarnych z początku lat 60-tych, kładąc szczególny nacisk na oddziaływania słabe. Druga część mojego wykładu będzie dotyczyła zaplanowania, wykonania i analizy wyników pierwszego eksperymentu z wysokoenergetycznymi neutrinami. Moi koledzy, Jack Steinberger i Leon Lederman przedyskutują rozwój fizyki wysokoenergetycznych neutrin, rozpoczętej wraz z tym pierwszym eksperymentem i znaczenie tego wysiłku widzianego w kontekście dzisiejszej wiedzy o strukturze cząstek elementarnych.

1. Wstęp historyczny

Do r. 1960 oddziaływania cząstek elementarnych zostały podzielone na cztery klasy według ich siły. Najśłabsze z nich, oddziaływanie grawitacyjne, nie odgrywa zasadniczej roli w doświadczeniach laboratoryjnych i będziemy je zaniedbywać. Pozostałe to:

1.1. Oddziaływania silne

Ta klasa dotyczy oddziaływań pomiędzy tzw. hadronami. Do hadronów należą dobrze nam znane neutrony i protony, a także piony i inne mezony, które wiążą je razem w jądro. Jest oczywiste, że oddziaływanie, które wiąże dwa protony w jądrze musi pokonać odpychanie elektrostatyczne starające się je oddalić od siebie. Oddziaływania silne mają krótki zasięg, działając zazwyczaj na odległość 10^{-13} cm, ale na tej odległości są mniej więcej o dwa rzędy wielkości silniejsze od oddziaływań elektromagnetycznych.

*Wykład noblowski, wygłoszony 8 grudnia 1988 r. w Sztokholmie, został przetłumaczony za zgodą Autora i Fundacji Nobla. [Translated with permission. Copyright © 1989 by the Nobel Foundation] (przyp. Red.).

Zgodnie z obecną wiedzą, hadrony składają się z najbardziej elementarnych, silnie oddziałujących cząstek zwanych kwarkami. Usłysz Państwo o nich jeszcze później.

1.2. Oddziaływania elektromagnetyczne

Wszyscy Państwo znają oddziaływania elektromagnetyczne z codziennych doświadczeń. Ładunki tego samego znaku odpychają się. Ładunki przeciwnego znaku przyciągają się. Ziemia działa jak gigantyczny magnes. W rzeczywistości materia trzyma się dzięki oddziaływaniu elektromagnetycznemu pomiędzy elektronami i jądrami. Z wyjątkiem neutrin wszystkie cząstki oddziałują elektromagnetycznie dzięki swojemu ładunkowi bądź właściwościom magnetycznym, lub zdolności do bezpośredniego reagowania na ładunek czy moment magnetyczny. W 1960 r. jedynymi znanymi cząstkami elementarnymi, z wyjątkiem hadronów, były trzy leptony – elektron, mion i neutrino, podejrzewano zresztą, że mogą istnieć dwa typy neutrin. Zarówno elektron jak i mion oddziałują elektromagnetycznie.

1.3. Oddziaływania słabe

Na początku tego wieku odkryto, że niektóre jądra mogą się rozpadać z emisją elektronów lub pozytonów. Takie rozpady, zwane „beta”, miały dwie ważne cechy:

a) Były „powolne”. Mówiąc ściślej, czasy życia rozpadających się jąder odpowiadały oddziaływaniom znacznie słabszym niż elektromagnetyczne.

b) W bilansie brakowało energii i pędu.

Kiedy zmierzono widmo emitowanych elektronów, stało się jasne, że w rozpadzie musi uczestniczyć jeszcze jakaś cząstka, jeśli energia, pęd i moment pędu mają być zachowane. Cząstka ta powinna mieć masę bliską zeru i spin połówkowy. Fakt ten został po raz pierwszy zauważony przez Pauliego. Fermi nazwał później tę cząstkę neutrinem.

Rozwój teorii Fermiego oddziaływań słabych pozwolił na dokładniejsze ustalenie własności neutrina. Neutrino ma spin $1/2$ i oddziałuje z materią z bardzo małym prawdopodobieństwem. Przewidywany przekrój czynny na oddziaływanie z materią neutrina z rozpadu beta wynosi ok. 10^{-43} cm². Oznacza to, że takie neutrino mogłoby średnio przejść w ołowiu odległość jednego roku świetlnego, nie wywołując żadnej reakcji.

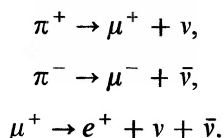
Rozpady beta można zapisać w następujący sposób:

$$Z \rightarrow (Z + 1) + e^{-} + \bar{\nu},$$

$$Z \rightarrow (Z - 1) + e^{+} + \nu.$$

Ponieważ nie udało się zarejestrować bezneutrinowego podwójnego rozpadu beta, tzn. reakcji $Z \rightarrow (Z + 2) + e^{-} + e^{-}$, stwierdzono, że neutrino (ν) i antyneutrino ($\bar{\nu}$) są rzeczywiście różnymi cząstkami. W latach 50-tych, w serii eksperymentów związanych z odkryciem niezachowania parzystości, ustalono także, że neutrina i antyneutrina są wytwarzane w stanie o całkowitej podłużnej polaryzacji (skrętności), przy czym neutrina są lewoskrętne a antyneutrina prawoskrętne.

W latach 40-tych i 50-tych odkryto wiele innych przejawów słabych oddziaływań. Pion, który jak już wspomniano, jest hadronem wiążącym nukleony w jądrze, może być również produkowany w stanie swobodnym. Jego masa wynosi ok. 273 masy elektronu i rozpada się on średnio po $2,5 \cdot 10^{-8}$ sekundy na mion i cząstkę o własnościach podobnych do neutrino. Mion (μ) z kolei zachowuje się zupełnie jak ciężki elektron, jego masa jest równa ok. 207 masom elektronu. Rozpada się średnio po $2,2 \cdot 10^{-6}$ s na elektron i dwa neutrino. Kiedy odkryto opisane powyżej reakcje, założono, że przebiegają one w następujący sposób:



W 1960 r. wiedzano także, że w tych rozpadach nie jest zachowana parzystość oraz, że powstające w nich neutrino mają taką samą skrętność jak neutrino emitowane w rozpadzie beta.

Nie trzeba dodawać, iż w 1959 r. panowało ogólne przekonanie, że neutrino stowarzyszone z rozpadem beta są tymi samymi cząstkami, co neutrino powstające w rozpadach pionu i mionu. Jedyną wskazówką, iż mogłoby być inaczej był artykuł G. Feinberga z 1958 r., w którym udowodniono, że jeżeli istnieje naładowany bozon (W) pośredniczący w oddziaływaniach słabych, to rozpad $\mu \rightarrow e + \gamma$ powinien zachodzić z prawdopodobieństwem ok. 10^{-4} . Ponieważ granica eksperymentalna ($\approx 10^{-8}$) była znacznie niższa, argumenty zawarte w tym artykule traktowano jako dowód nieistnienia bozonu pośredniczącego. Feinberg zaznaczył jednak, że bozon pośredniczący może mimo to istnieć, jeśli neutrino mionowe jest różne od neutrino elektronowego.

Dodam jeszcze ostatnią uwagę historyczną na temat neutrino. W latach pięćdziesiątych Cowenowi i Reinesowi, w niezwykle trudnym, pionierskim eksperymencie udało się bezpośrednio zaobserwować oddziaływanie neutrino z materią. Użyli oni reaktora jądrowego, w którym wytwarzane są duże strumienie neutrino, i zaobserwowali reakcję $\bar{\nu} + p \rightarrow n + e^+$. Zmierzony przekrój czynny był zgodny z wymaganiami teorii.

2. Pomysł, planowanie i wykonanie eksperymentu

Pierwszy pomysł eksperymentu powstał pod koniec 1959 r. Na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Columbia była tradycja spotkań przy kawie, na których żywo dyskutowano najnowsze problemy ze świata fizyki. Na jednym z takich spotkań profesor T.D. Lee prowadził dyskusję na temat możliwości badania oddziaływań słabych przy wysokich energiach. Rozważano szereg eksperymentów, wszystkie projekty odrzucono jako niewykonalne. To spotkanie pozostawiło odczucie pewnej frustracji, że nigdy nie będzie można oddzielić wysokoenergetycznych słabych oddziaływań od całej reszty, która zachodzi, jeśli pozwolimy wysokoenergetycznym cząstkom oddziaływać z tarczą. Jedyny promień nadziei związany był z przewidywa-

niem, że przekrój czynny charakterystyczny dla słabych oddziaływań rośnie jak kwadrat energii cząstek w układzie środka masy, przynajmniej dotąd, dokąd nie pojawią się efekty związane z bozonem pośredniczącym, albo jakimś innym mechanizmem tłumiącym.

Tego wieczoru zarysowała mi się kluczowa idea – przypuszczalnie neutrina z rozpadu pionu można wyprodukować w ilościach wystarczających na to, aby można było za ich pomocą przeprowadzić eksperyment. Szybkie rachunki „na kolanie” wskazywały na możliwość użycia do tego któregoś z budowanych właśnie albo planowanych akceleratorów. Zadzwoiłem z tą nowiną do T.D. Lee do domu i jego entuzjazm był porywający. Następnego dnia, od rana, rozpoczęło się planowanie eksperymentu. W tym czasie Lee i Yang zaczęli się dokładniej zastanawiać, czego można by się dowiedzieć z takiego eksperymentu i jakie są oczekiwane przekroje czynne.

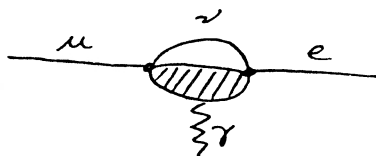
Niedługo potem dowiedzieliśmy się, że Bruno Pontecorvo miał także wiele pomysłów podobnych do naszych. Zaproponował on eksperyment z neutrinami z zatrzymanych pionów, ale dyskutował także, na konferencji w Związku Radzieckim, możliwość użycia wysokoenergetycznych pionów. Jego wkład w fizykę neutrin był z całą pewnością znaczący.

Leon Lederman, Jack Steinberger, Jean-Marc Gaillard i ja spędziliśmy dużo czasu starając się zdecydować jaki byłby idealny detektor neutrin. Nasz pierwszy wybór, jeśli to by było możliwe, padłby na dużą freonową komorę pęcherzykową zbudowaną przez Jacka Steinbergera. (W tej komorze, przy synchronie o zmiennym gradencie w Brookhaven, zaobserwowalibyśmy 10-krotnie mniej zdarzeń niż w komorze iskrowej, której w końcu użyliśmy. Z tego powodu nie użyliśmy komory pęcherzykowej.)

Na szczęście dla nas, właśnie w tym czasie wynaleziono komorę iskrową. Gaillard, Lederman i ja pojechaliśmy do Princeton do laboratorium Cronina, żeby ją obejrzyć. Była mała, ale idea była z pewnością właściwa. We trójkę zdecydowaliśmy oprzeć nasz eksperyment na dziesięcotonowej komorze iskrowej.

Latem 1960 r., Lee i Yang znowu zasadniczo wpłynęli na nasze poglądy. Wykazali oni, że niewystępowanie rozpadu $\mu \rightarrow e + \gamma$ w zasadzie nie może być wytłumaczone bez zapostulowania dwóch rodzajów neutrin. Argumenty, które przedstawili na konferencji w Rochester w 1960 r. wyglądały mniej więcej następująco:

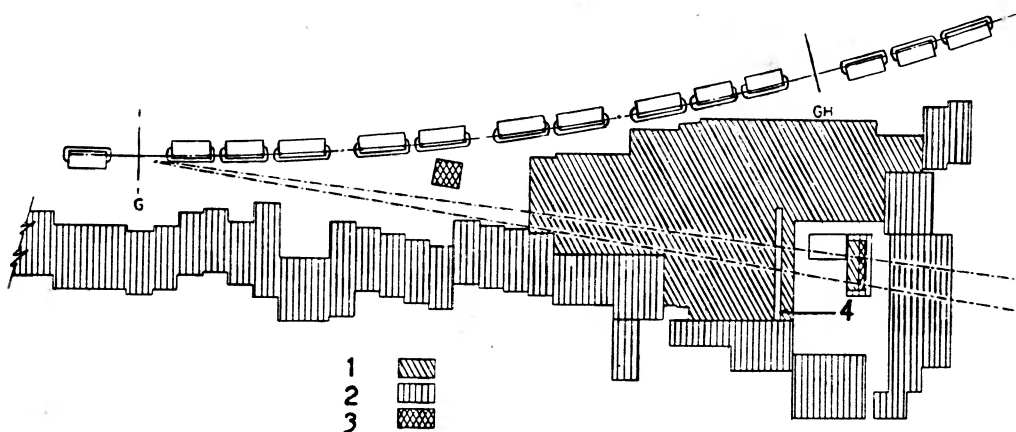
1. Prosty model punktowego oddziaływania czterofermionowego prowadzi do przekrojów czynnych rosnących jak kwadrat energii w układzie środka masy.
2. Oddziaływanie punktowe musi przy tym zachodzić w fali S , zatem przekrój czynny nie może przekroczyć $\pi\lambda^2$, jeżeli unitarność ma być zachowana. Pogwałcenie unitarności nastąpiłoby przy ok. 300 GeV.
3. Musi zatem istnieć mechanizm tłumiący wzrost przekroju czynnego zanim energia osiągnie 300 GeV. Mechanizm ten implikowałby, że obszar oddziaływania ma pewien „rozmiar”, co z kolei oznaczałoby istnienie prądów i ładunków sprzęgających się z fotonem. To sprzężenie prowadziłoby do reakcji $\mu \rightarrow e + \gamma$ zgodnie z poniższym diagramem 1.



4. Przewidywane prawdopodobieństwo rozpadu $\mu \rightarrow e + \gamma$ nie powinno różnić się znacząco od 10^{-5} . Fakt doświadczalny, że to prawdopodobieństwo jest mniejsze od 10^{-8} był silnym argumentem za hipotezą istnienia dwóch neutrin.

To rozumowanie spowodowało, że ważnym motywem eksperymentu stało się zbadanie problemu czy $\nu_\mu = \nu_e$. Gdyby był tylko jeden rodzaj neutrina, wówczas, zgodnie z przewidywaniem teorii, powinna zostać wyprodukowana równa liczba mionów i elektronów. Jeżeli istniałyby dwa rodzaje neutrina, liczby wyprodukowanych mionów i elektronów byłyby różne. W rzeczywistości, z argumentów Lee i Yanga tłumaczących brak reakcji $\mu \rightarrow e + \gamma$ wynikało, że neutrina mionowe nie powinny produkować żadnych elektronów.

Dochodzimy teraz do konstrukcji eksperymentu. Zaangażowani w ten wysiłek byli Gordon Danby, Jean-Marc Gaillard, Konstantin Goulianos, Nariman Mistry oraz Leon Lederman, Jack Steinberger i ja. Do produkcji pionów użyto zbudowanego właśnie synchrotronu o zmiennym gradiencie (A.G.S.) w Narodowym Laboratorium w Brookhaven. Chociaż maksymalna energia akceleratora wynosiła 30 GeV, było konieczne użycie go przy energii 15 GeV, żeby zmniejszyć tło od wysokoenergetycznych mionów.



Rys. 1. Schemat eksperymentu neutrinowego przy synchrotronie o zmiennym gradiencie (A.G.S.). 1 – stal, 2 – beton, 3 – ołów, 4 – parafina

Piony były wytwarzane w zderzeniu wiązki protonów z synchrotronu z tarczą berylową umieszczoną na końcu 3-metrowego prostego odcinka synchrotronu (rys. 1). Detektor został ustawiony pod kątem $7,5^\circ$ do kierunku wiązki protonów za

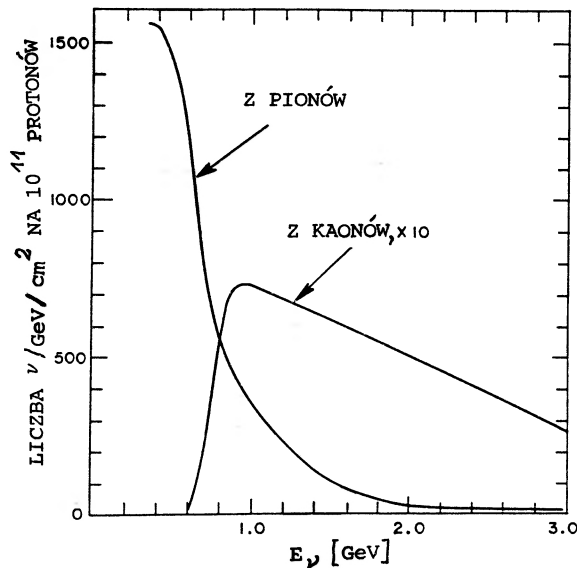
13,5-metrową stalową ścianą wykonaną z osłon zdemontowanego krążownika. Dodatkową osłonę z betonu i ołowiu umieszczono tak, jak to widać na rys. 1.

Ograniczenie tła promieniowania kosmicznego wymagało zminimalizowania czasu, w którym wiązka uderzała w tarczę. Każdy tzw. „przypadek” zachodzący poza tym czasem mógł być wykluczony, jako nie spowodowany wysokoenergetycznym promieniowaniem wytwarzanym przez synchrotron. A.G.S. przy 15 GeV pracował w cyklach 1,2-sekundowych. Wiązka składała się z 20 nanosekundowych impulsów co 220 ns. Wiązka była kierowana na tarczę przez 20–30 μ s w każdym cyklu akceleratora. Zatem tarcza była bombardowana przez tylko $2 \cdot 10^{-6}$ s, w każdej sekundzie czasu realnego.

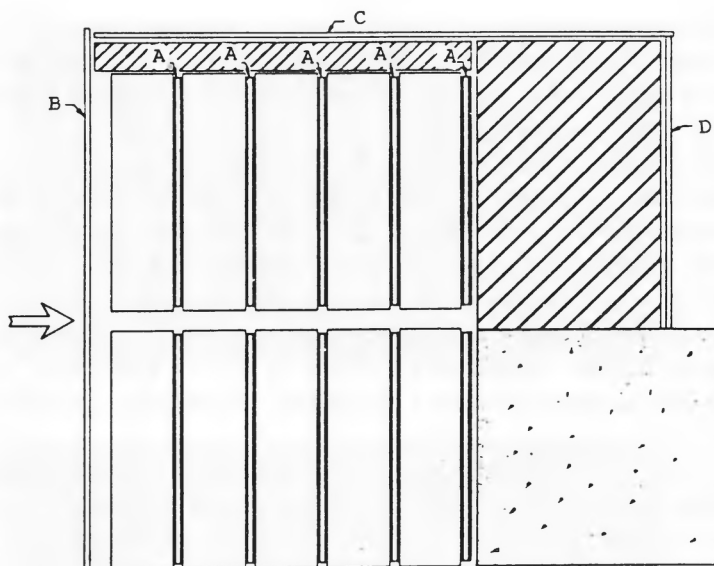
Efektywne wykorzystanie struktury wiązki wymagało bramkowania detektora impulsem pionów, który pojawiał się w momencie uderzenia wiązki w tarczę. Osiągnięto to stosując okno czasowe o długości 30 ns, które było włączane sygnałem z licznika Czerenkowa umieszczonego przed ścianą osłonową. Dopasowanie czasowe między sygnałem z licznika a momentem dotarcia neutrin do detektora uzyskano podnosząc energię synchrotronu do 30 GeV i pozwalając mionom przedrzeć się przez osłonę.

Przy okazji, to ściśle dopasowanie czasowe pozwoliło w 90% wyeliminować tło związane z powolnymi neutronami.

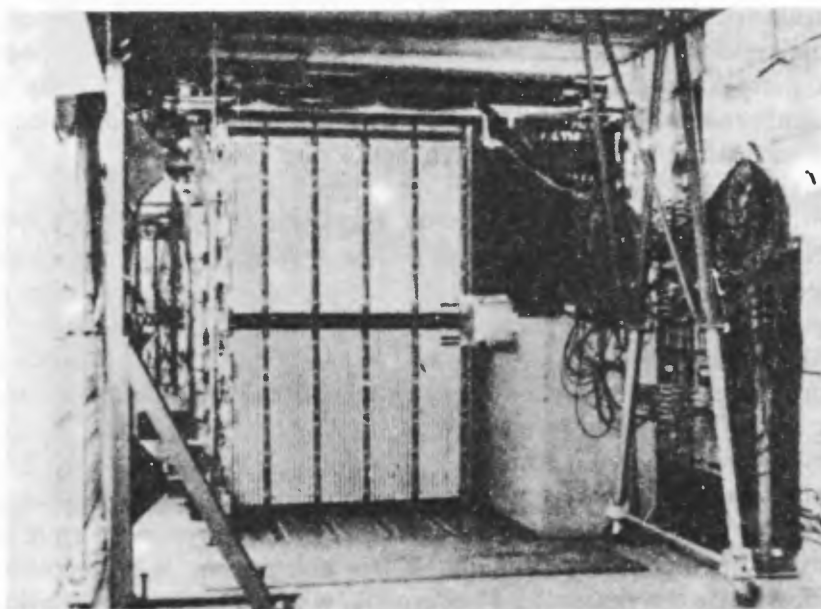
Szybkość produkcji kaonów i pionów była dobrze znana w tym czasie i można było w prosty sposób obliczyć oczekiwany strumień neutrin. Na rysunku 2 pokazujemy widmo energetyczne neutrin dla wiązki protonów o energii 15 GeV pochodzące z rozpadów zarówno pionów jak i kaonów. Jest jasne, że głównie rozpady kaonów są źródłem neutrin o energii większej od ok. 1,2 GeV. (Te neutrina pochodzą z reakcji $K^\pm \rightarrow \mu^\pm + \left(\frac{\nu}{\bar{\nu}}\right)$).



Rys. 2. Przewidywane widmo energetyczne neutrin dla wiązki protonów z A.G.S. o energii 15 GeV



Rys. 3. Usytuowanie komory iskrowej i liczników (widok z przodu); neutrina wchodzi z lewej strony. Liczniki wyzwalające oznaczono literami A. Liczniki B, C i D pracowały w antykoincydencji



Rys. 4. Fotografia komory i liczników

Nie trzeba dodawać, że główna ściana osłonowa była dostatecznie gruba, żeby zatrzymać wszystkie cząstki oddziałujące silnie. W rzeczywistości można się było spodziewać, że z osłony mogą wydobywać się jedynie te hadrony, które pochodzą

z reakcji neutron na ostatnich metrach. Miony o energii do 17 GeV byłyby zatrzymane tracąc energię na jonizację. Jedyne znaczące tło było spowodowane przez neutrony przedostające się przez betonową podłogę; zostały one wyeliminowane w drugiej części eksperymentu.

Komora iskrowa jest pokazana na rys. 3 i 4. Składa się ona z dziesięciu modułów, każdy z 9 aluminiowych płyt o wymiarach $44 \times 44 \times 1$ cala przedzielonych kawałkami przezroczystego plastiku o grubości $3/8$ cala. Przód, góra i boki urządzenia były pokryte licznikami antykoincydencyjnymi, żeby zredukować tło promieni kosmicznych i mionów, które przeszły przez osłonę. W sumie czterdzieści liczników wyzwalających zostało umieszczonych pomiędzy modułami i na końcu aparatury. Każdy licznik wyzwalający składał się z dwu płaszczyzn scyntylatora przedzielonych $3/4$ -calowymi płytami z aluminium. Scyntylatory pracowały w koincydencji.

Przypadki wybierano do dalszej analizy, jeśli pochodziły z czułego obszaru detektora z wyłączeniem dwóch pierwszych płaszczyzn, dwóch cali z góry i z dołu i czterech cali z przodu i z boków. Co do przypadków składających się z jednego śladu, wymagano także, żeby, po ekstrapolacji do tyłu przez dwie szczeliny, pozostawały w zdefiniowanym powyżej obszarze detektora. Przypadki te odrzucano, jeśli kąt pomiędzy śladem a kierunkiem neutron był większy niż 60° .

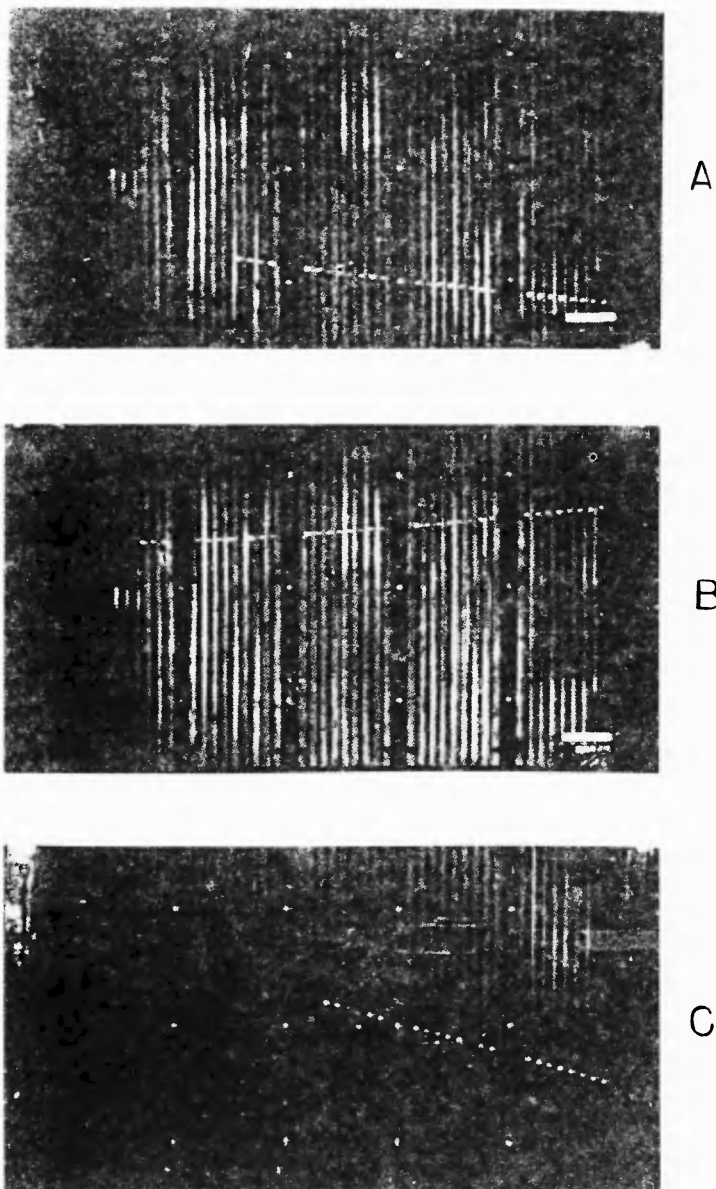
Znaleziono w sumie 113 przypadków spełniających te wymagania. 49 z nich miało krótki pojedynczy ślad. Wszystkie z nich, z wyjątkiem trzech, zasłyły w pierwszej części eksperymentu, zanim ulepszono osłonę i uznano je za pochodzące od tła. Z perspektywy czasu można stwierdzić, że niektóre z nich były zapewne przypadkami prądów neutralnych, ale wówczas niemożliwe było odróżnienie ich od oddziaływań neutronów przechodzących nad i pod osłonę.

Pozostałe przypadki dzieliły się na następujące klasy:

- a) 34 „pojedyncze miony” z widocznym pędem przekraczającym 300 MeV/c. Nietóre z nich przedstawione są na rys. 5. Wśród nich są takie, które mają jedną lub dwie dodatkowe iskry w wierzchołku, pochodzące prawdopodobnie z jąder odrzutu.
- b) 22 przypadki „wierzchołkowe”. W niektórych z nich wydziela się dość dużo energii. Te przypadki to prawdopodobnie miony wraz z towarzyszącymi im pionami wyprodukowanymi w zderzeniu (rys. 6).
- c) 8 kandydatów na przypadki „kaskadowe”. Wybrano z nich 6, których potencjalny zasięg, jeśli byłyby to miony, odpowiadałby pędowi powyżej 300 MeV/c. Były to jedyne przypadki w tym eksperymencie, które mogłyby być pojedynczymi elektronami. Wkrótce omówimy je szczegółowo.

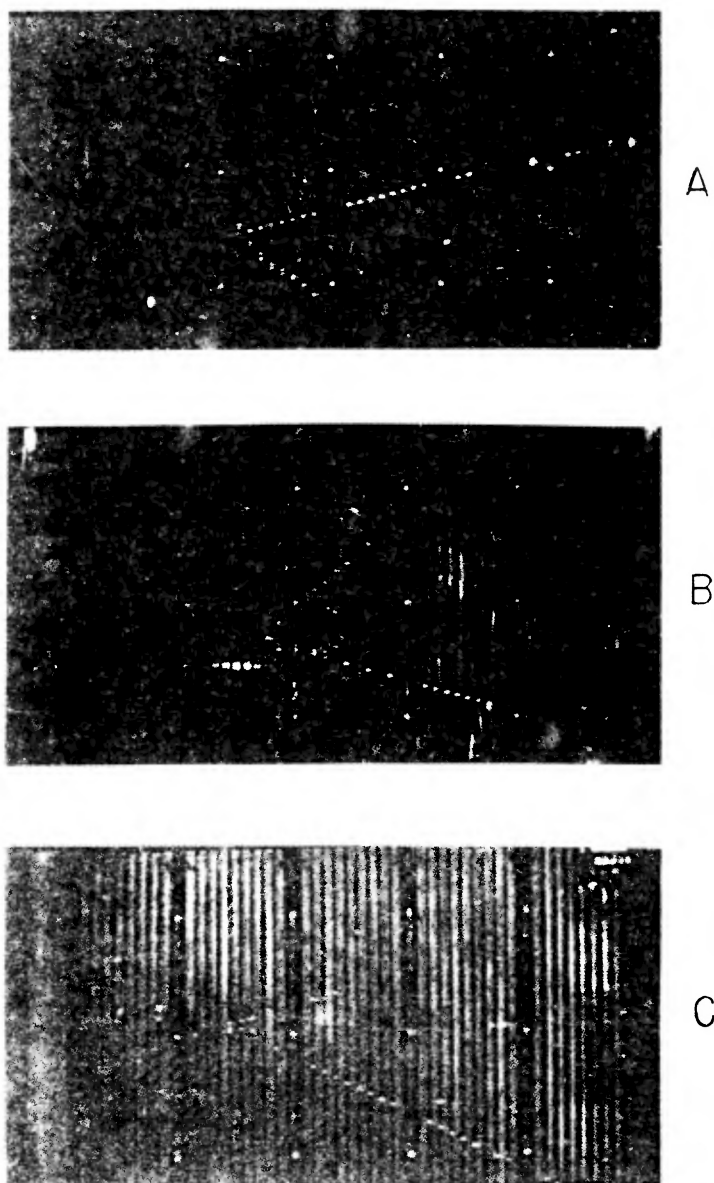
Było dosyć łatwo wykazać, że 56 przypadków z kategorii (a) i (b) było prawie całkowicie pochodzenia neutrinowego:

Przeprowadzając eksperyment przy wyłączonym akceleratorze i rejestrując promieniowanie kosmiczne, można było ustalić górną granicę wynoszącą 5 ± 1 na liczbę przypadków z pojedynczym mionem, które mogły być spowodowane takim tłem. W rzeczywistości niewielka asymetria na rys. 7 jest zgodna z tym przypuszczeniem.



Rys. 5. Typowe przypadki z pojedynczym mionem

Łatwo było wykazać, że te przypadki nie były spowodowane przez neutrony. Wracając do rys. 7 możemy zauważyć, że przypadki te wskazują w kierunku tarczy przez główną część stalowej osłony. Nie więcej niż 10^{-4} przypadków powinno pochodzić z neutronów przechodzących przez osłonę (tzn. innych niż wyprodukowane przez neutrino w ostatniej stopie osłony stalowej). Gdyby tak nie było, usunięcie czterech stóp osłony stalowej spowodowałoby zwiększenie liczby przypadków



Rys. 6. Typowe przypadki „wierzchołkowe”

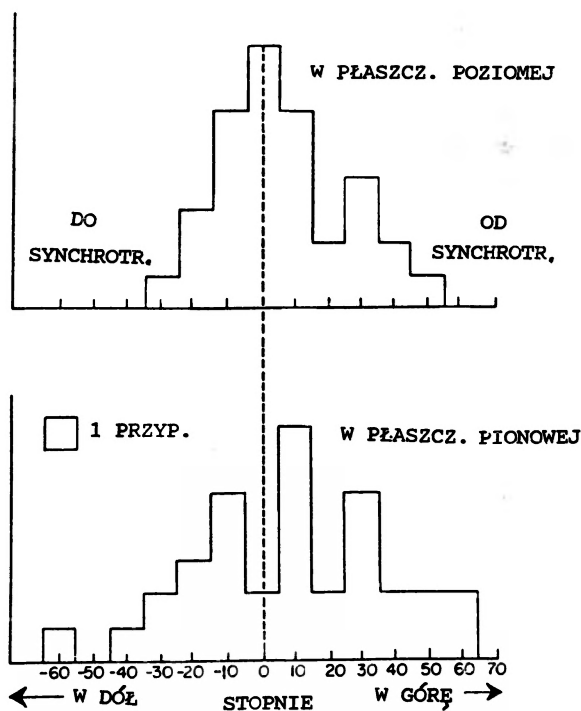
stukrotnie. Takiego wzrostu nie zaobserwowano. Co więcej, gdyby przypadki były spowodowane przez neutrony, to grupowałyby się przy pierwszych komorach. W rzeczywistości przypadki z pędem przekraczającym $300 \text{ MeV}/c$ były równomiernie rozłożone w detektorze.

Dowód, że przypadki z pojedynczym śladem były głównie przypadkami mionowymi jest oparty na braku oddziaływań. Gdyby te ślady pochodziły od pionów,

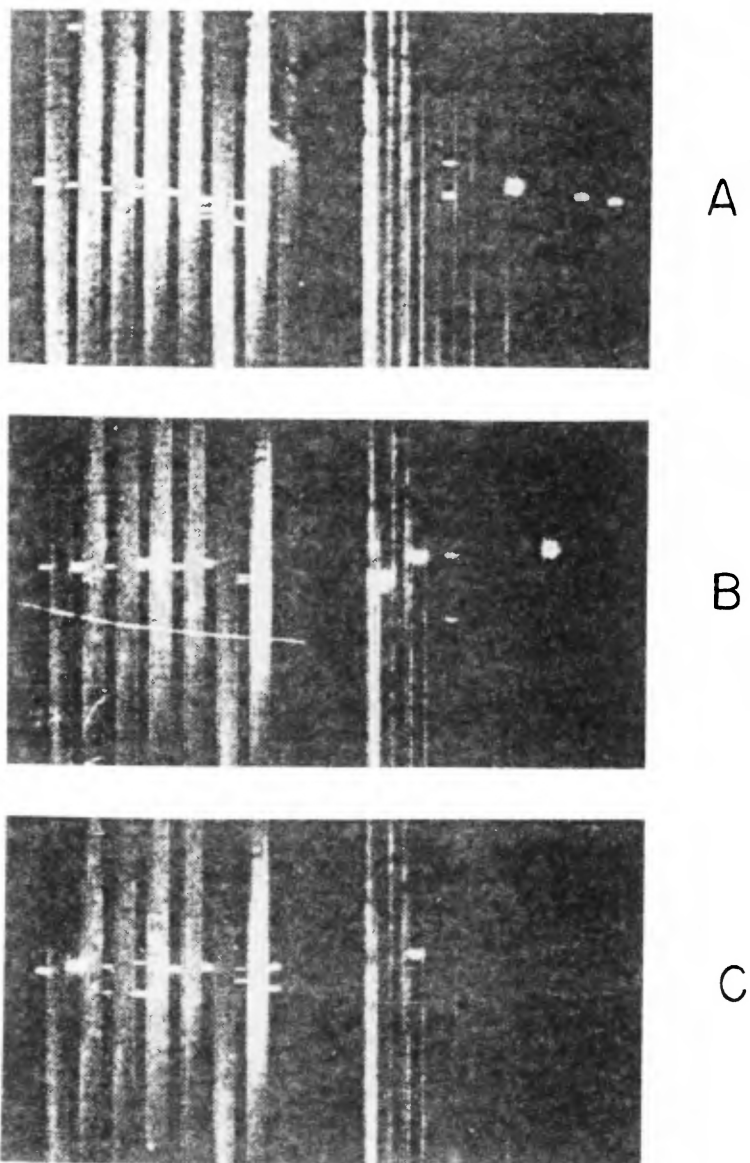
spodziewalibyśmy się 8 oddziaływań. Jesliby nawet wszystkie zatrzymujące się cząstki oddziaływały, to ich droga swobodna musiałaby być 4 razy dłuższa niż oczekiwana dla hadronów.

Żeby ostatecznie sprawdzić pochodzenie tych przypadków zastąpiliśmy cztery stopy z osłony równoważną osłoną umieszczoną tak blisko berylowej tarczy, jak to tylko było możliwe. To zmniejszyło drogę rozpadu 8-krotnie. Liczba przypadków na 10^{16} protonów zmniejszyła się z $1,46 \pm 0,02$ do $0,3 \pm 0,2$.

Wszystkie powyższe argumenty przekonały nas, że mamy do czynienia z przypadkami wywołanymi przez neutrina, i że 29 z 34 przypadków z pojedynczym śladem było mionami wyprodukowanymi przez neutrina (pozostałe pięć to tło spowodowane przez promieniowanie kosmiczne). Te przypadki stanowią podstawę naszych rozważań na temat tożsamości ν_μ i ν_e . Ale najpierw musimy zobaczyć jak wyglądałyby elektrony przechodzące przez nasze komory iskrowe. Elektron wypromieniowałby średnio połowę swojej energii przechodząc przez mniej więcej cztery płyty aluminiowe. Powstałyby kwanty gamma, które z kolei zamieniłyby się w pary elektron – pozyton. Ostateczny efekt jest nazywany „kaskadą”. Zazwyczaj kaskada elektronowa daje pewną liczbę iskier w każdej szparze pomiędzy płytami. Dla elektronów o energii w okolicach 400 MeV, całkowita liczba iskier zwiększa się mniej więcej liniowo wraz z ich energią.

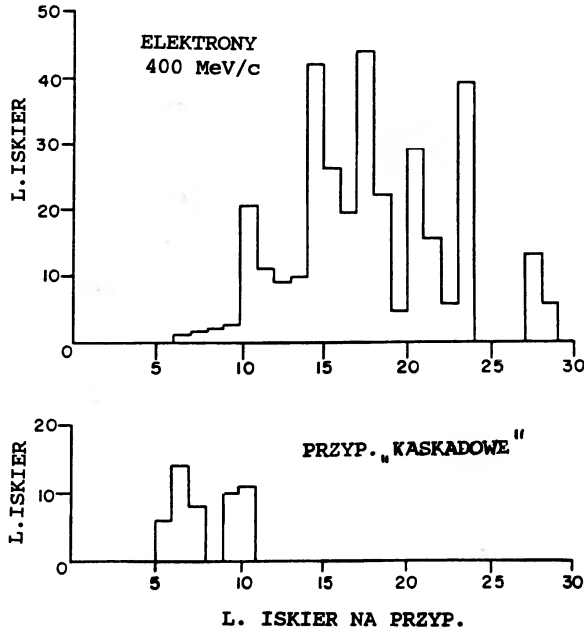


Rys. 7. Zrutowany rozkład kątowy przypadków z pojedynczym śladem. Zero stopni oznacza kierunek wiązki neutrin



Rys. 8. Typowe elektrony o pędzie 400 MeV/c zarejestrowane w naświetleniu kalibracyjnym przy Kosmotronie

Żeby wykalibrować komory umieściliśmy je w wiązce elektronów o energii 400 MeV z Kosmotronu w Brookhaven (rys. 8). Zauważyliśmy, że nasz system wyzwalał dla tych elektronów wydajność 67%. Wykreśliliśmy zatem rozkład isker, jak to jest pokazane na rys. 9, dla próbki $2/3 \cdot 29$ oczekiwanych kaskad. Wykreślono także rozkład dla 6 przypadków „kaskadowych”. Jasno widać, że różnica pomiędzy rozkładem, jakiego byśmy się spodziewali, gdyby istniało tylko



Rys. 9. Rozkład iskiei dla elektronów o pędzie 400 MeV/c znormalizowany do liczby kaskad przewidywanej dla $\nu_\mu = \nu_e$. Pokazano także rozkład zaobserwowany dla przypadków kaskadowych

jedno neutrino, a rozkładem obserwowanym jest zasadnicza. Wynioskowaliśmy zatem, że $\nu_e \neq \nu_\mu$.

Następnie porównaliśmy oczekiwaną liczbę przypadków neutrinowych z przewidywaniami teorii Fermiego i uzyskaliśmy zgodność na poziomie 30%.

Rezultaty tego eksperymentu zostały opublikowane w artykule w *Phys. Rev. Lett.* **9**, 36 (1962).

Tłumaczyła
Anna Lipniacka

Instytut Fizyki Doświadczalnej UW
Warszawa

R Ó Ź N E

Constantin Piron

Université de Genève
Genève, Szwajcaria

Świat kwantowy*

The quantum world

*Abstract:*** Bell's inequalities as well as interference experiments with neutrons (Rauch et al.) and with photons (Aspect et al.) are discussed in view of the Aerts-Piron interpretation of the quantum mechanics.

Mechanika kwantowa pojawiła się na początku naszego wieku i natychmiast została zinterpretowana jako rewolucyjna teoria obalająca przyjmowane do tej pory w fizyce pojęcia przyczynowości, determinizmu i realności fizycznej. Trzeba było dopiero przeprowadzonych w ostatnich latach badań Dirka Aerts'a ze „Szkoly Genewskiej”, by stało się w pełni jasne, że – sformułowana w nowy sposób – nie narusza ona żadnej z wielkich zasad fizyki klasycznej. Tym samym mamy obecnie jedną fizykę, która z punktu widzenia swoich podstawowych zasad, niczym nie różni się od dawnej.

Nowa teoria, o której tu mówimy, oparta jest na trzech pojęciach: pojęciu projektu doświadczalnego, pojęciu własności oraz pojęciu stanu. Projekt doświadczalny jest to projekt doświadczenia, które fizyk – zgodnie ze swoją decyzją – może przeprowadzić lub nie, oraz którego pewien szczególnie rezultat – nazywany pozytywnym – jest z góry jednoznacznie określony. Z każdym projektem doświadczalnym związana jest pewna własność układu. Mówimy, że dana własność jest *aktualna*, jeśli z góry wiadomo, że w przypadku przeprowadzenia odpowiedniego doświadczenia na pewno zostanie otrzymany wynik pozytywny. W przeciwnym przypadku mówimy, że dana własność jest *potencjalna*. Jeśli znane są wszystkie aktualne własności układu, to tym samym wiadomo wszystko co z danym układem można zrobić. Z tej właśnie przyczyny stanem układu nazywamy zbiór jego wszystkich aktualnych w danej chwili własności.

*Tekst odczytu wygłoszonego na posiedzeniu Oddziału Toruńskiego PTF w dniu 17 grudnia 1987 r. (przyp. Red.).

**Streszczenie dodane przez Redakcję.

W miarę upływu czasu stan układu zmienia się: niektóre aktualne własności znikają, stając się potencjalnymi, podczas gdy inne, które poprzednio były potencjalne, stają się aktualne.

Na zbiorze własności układu oraz na zbiorze jego możliwych stanów można zdefiniować dwie abstrakcyjne relacje matematyczne:

1) własność a jest silniejsza niż własność b i oznaczamy to: $a < b$ jeżeli, ilekroć własność a jest aktualna, to własność b jest również aktualna;

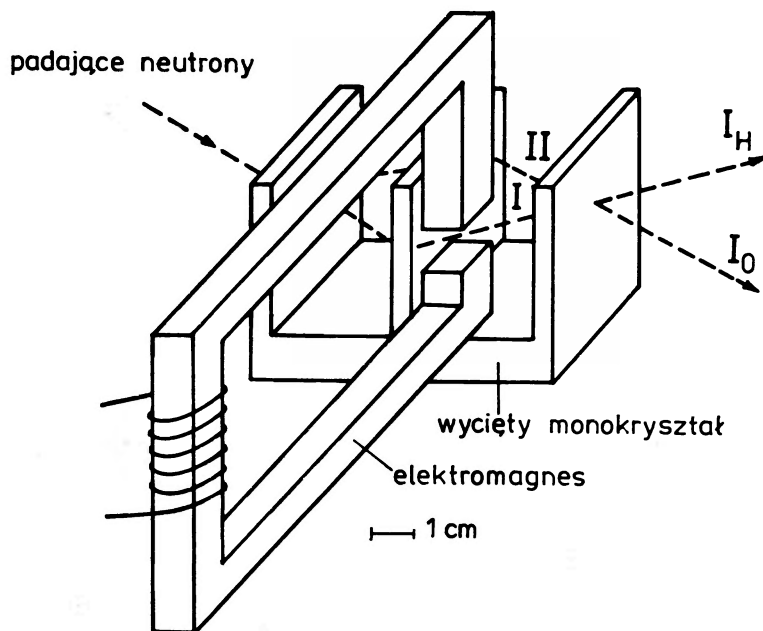
2) stan E_1 jest ortogonalny do stanu E_2 co oznaczamy $E_1 \perp E_2$ jeżeli istnieje projekt doświadczenia takiego, że w stanie E_1 jego wynik pozytywny jest pewny, natomiast w stanie E_2 jego wynik pozytywny jest niemożliwy.

Zdefiniowana na zbiorze własności relacja „ $<$ ” (częściowego porządku) oraz zdefiniowana na zbiorze stanów relacja „ \perp ” (ortogonalności) wystarczają do otrzymania – poprzez narzucenie odpowiednich aksjomatów – wszystkich obiektów i struktur matematycznych pojawiających się w mechanice kwantowej, jak np. przestrzeni Hilberta.

Prawa fizyki – będąc deterministycznymi – mogą skłaniać do przyjęcia naiwnego mniemania, że dla każdego projektu doświadczalnego rezultat pozytywny musi być – w zależności od stanu układu – albo z góry pewny, albo z góry niemożliwy. Pogląd taki jest jednak błędny, a to dlatego, że prawa deterministyczne stosują się tylko do rzeczywistych, efektywnie zachodzących procesów, a nie do projektów doświadczalnych, które są czysto hipotetyczne, a warunki, w których będą one przeprowadzane nie są jeszcze – z definicji – określone. Istnieją rzecz jasna doświadczenia, dla których można zawsze z góry, jeszcze zanim rozpocznie się ich bieg, przewidzieć, czy zostanie otrzymany wynik pozytywny, czy – w zależności od stanu układu – wynik pozytywny będzie niemożliwy. W takim przypadku o odpowiedniej własności mówimy, że jest ona klasyczna. W ogólności, układ fizyczny może posiadać równocześnie zarówno dużą liczbę własności klasycznych jak i dużą liczbę własności nieklasycznych.

W tradycyjnej fizyce klasycznej własności nieklasyczne są wyjątkowe; przejawiają się one w sytuacjach, w których odpowiednie doświadczenie zmusza układ w danym stanie do wyboru pomiędzy fizycznie równoważnymi sytuacjami. Przykładem takiej sytuacji jest zjawisko wyboczenia. Cienki pręt, który jest ściskany wzdłuż swojej osi ulegnie odkształceniu, przy czym kierunek tego odkształcenia nie jest z góry zdeterminowany. Dokładnie przeciwnie przedstawia się rzecz w przypadku cząstki elementarnej takiej jak np. neutron czy elektron: tutaj własności klasyczne są wyjątkowe, a własność taka jak położenie jest zawsze nieklasyczna.

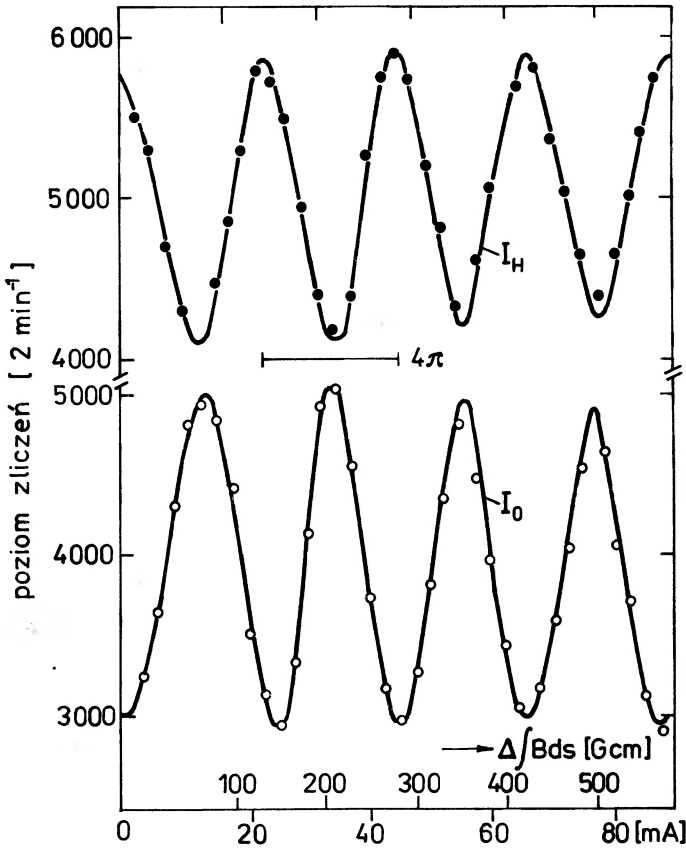
Fakt, że dla neutronów rzeczywiście tak jest, pokazuje przepiękne doświadczenie przeprowadzone przez Helmuta Raucha i jego współpracowników w Instytucie von Lauego-Langevina w Grenoble. W urządzeniu składającym się z trzech równoległych ścian wyciętych w monokryształe krzemu, tworzących interferometr typu Lauego, wiązka neutronów ulega rozszczepieniu na dwie wiązki, których drogi następnie się przecinają (rys. 1). Prędkość neutronów wynosi około 2000 m s^{-1} , przy natężeniu strumienia ok. $50 \text{ neutronów s}^{-1}$. Oznacza to, iż można przyjąć, że w przyrządzie znajduje się zawsze jeden neutron, który można wykryć umieszczając



Rys. 1. Schemat doświadczenia interferencyjnego z neutronami

licznik na drodze każdej z wiązek wyjściowych. Częstość zliczeń w każdym z liczników jest wtedy mniej więcej jednakowa, przy czym nie obserwuje się żadnych koincydencji. Gdyby położenie neutronu było własnością klasyczną, to każdy neutron znajdowałby się zawsze albo w pierwszej, albo w drugiej wiązce. Doświadczenie pokazuje jednak dokładnie coś przeciwnego, a mianowicie, że w rzeczywistości neutron nie znajduje się ani w wiązce pierwszej, ani w drugiej, ale potencjalnie znajduje się w obydwu. Świadczy o tym fakt, że neutron reaguje „globalnie”, całościowo na pole działające tylko na jedną wiązkę, a nie przebiega po prostu wzdłuż drogi jednej z nich. Jak wiadomo, pole magnetyczne działając na neutron obraca kierunek jego spinu i można doświadczalnie wyznaczyć wielkość pola, pod wpływem którego kierunek spinu wykona pełen obrót (2π). W wyniku działania takiego pola, stan neutronu pozostaje niezmieniony. Jasne jest więc, że przy przyjęciu hipotezy, iż cząstka przebywa zawsze w jednej z wiązek, takie pole magnetyczne działające tylko na jedną wiązkę nie powinno wywrzeć żadnego wpływu na poziom zliczeń. Doświadczenie pokazuje, że wcale tak nie jest. Poziom zliczeń zmienia się w takiej sytuacji w sposób jawny. Tylko w przypadku pola odpowiadającego dwóm pełnym obrotom spinu (4π) nic się nie zmienia (rys. 2).

Mógłby ktoś pomyśleć, że jest logicznie niemożliwe, aby jeden i ten sam przedmiot był zdolny do oddziaływania równocześnie w dwóch różnych miejscach, i w tym sensie znajdował się w dwóch miejscach na raz. Fakt, że tak nie jest, pokazuje chociażby przykład przedartego na pół banknotu dolarowego, którego połówki zostały umieszczone w dwóch różnych pudełkach. Obydwa pudełka razem zawierają niewątpliwie jednego dolara, aczkolwiek każde z nich oddzielnie nie



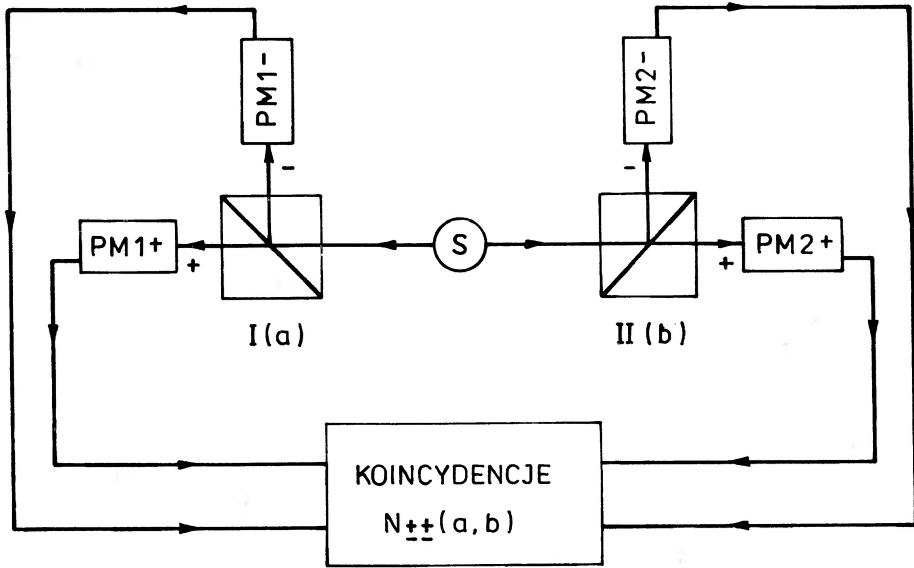
Rys. 2. Zależność liczby zliczeń neutronów od strumienia indukcji magnetycznej (doświadczenia Raucha i współpracowników)

zawiera nic wartościowego, a co najwyżej potencjalnego dolara. To, co stanie się z dolarem zależy natomiast od tego, co stanie się z każdym z pudełek z osobna. I tak np. zgubienie jednego tylko pudełka spowoduje utratę całego dolara, chociaż bynajmniej się on w tym pudełku nie znajdował.

Konkludując, należy zatem przyjąć, że licznik mierzący położenie neutronu nie informuje o jego położeniu, ale powoduje zaburzenie układu, zmuszające układ do zlokalizowania się w liczniku. Prawdopodobieństwo takiej lokalizacji jest całkowicie określone przez sposób, w jaki w samym momencie rozpoczęcia procesu zostało ustalone oddziaływanie pomiędzy układem a przyrządem pomiarowym.

Tak więc w atomie wodoru, będącym w stanie podstawowym, elektron i proton nie poruszają się wokół swojego środka masy, ale każda z cząstek znajduje się w spoczynku, przy czym elektron całkowicie otacza proton. Ponieważ nie poruszają się, nie ma ani prądu ani promieniowania elektromagnetycznego – w pełnej zgodności z teorią Maxwella.

Na koniec chciałbym opisać inne doświadczenie, które zostało przeprowadzone przez Alaina Aspecta i jego współpracowników w Instytucie Optyki Stosowanej



Rys. 3. Schemat doświadczenia Aspecta i współpracowników (opis w tekście)

w Orsay pod Paryżem. Dotyczyło ono korelacji wiążących dwa fotony emitowane razem przez wzbudzony uprzednio w specjalnych warunkach atom wapnia. Na początku, w momencie emisji, dwa fotony tworzą jeden i ten sam obiekt. Po przejściu przez umieszczone z jednej i z drugiej strony układy soczewek i filtrów częstości, obiekt ten jest jako całość zlokalizowany w prawej i lewej części układu doświadczalnego, zupełnie tak samo jak neutron w dwóch strumieniach lub jak dolar w dwóch pudełkach (rys. 3). Po obu stronach, w odległości 7 m od źródła, umieszczone są polaryzatory, które można orientować wokół wspólnej osi wzdłuż promienia. Polaryzatory te posiadają dwa wyjścia, są to sześciany szklane przecięte wzdłuż płaszczyzny diagonalnej. Jeżeli światło padające jest spolaryzowane w płaszczyźnie padania, to przechodzi przez polaryzator i wychodzi wyjściem oznaczonym przez +. Jeżeli światło jest spolaryzowane prostopadle, to jest ono odbijane i opuszcza polaryzator wyjściem oznaczonym -. Każde z czterech wyjść zaopatrzone jest w detektor, który sygnalizuje przejście fotonu. Sygnały te poddawane są następnie obróbce i analizie ze względu na koincydencje. Dla danego przedziału czasu można zliczyć liczbę N koincydencji typu ++, +-, -+ lub --, i to dla każdej możliwej pary (a, b) orientacji polaryzatorów. W ten właśnie sposób Alain Aspect ze współpracownikami zmierzył wielkość

$$W(a, b) = \frac{N(+, +) - N(+, -) - N(-, +) + N(-, -)}{N(+, +) + N(+, -) + N(-, +) + N(-, -)},$$

która z definicji jest korelacją polaryzacji dwóch fotonów.

Załóżmy, że prawdopodobieństwo otrzymania koincydencji dane jest przez iloczyn odpowiednich prawdopodobieństw. I tak np. prawdopodobieństwo koincy-

dencji $++$ jest równe iloczynowi $p(a)q(b)$, gdzie $p(a)$ jest prawdopodobieństwem otrzymania $+$ z lewej strony, jeśli polaryzator znajdujący się z lewej strony zorientowany jest w kierunku a , zaś $q(b)$ jest prawdopodobieństwem otrzymania $+$ z prawej strony, jeśli znajdujący się tam polaryzator zorientowany jest w kierunku b . Tak właśnie wyrażamy nasze założenie o niezależności prawdopodobieństw. Wartość $W(a, b)$ jest zatem dana przez

$$W(a, b) = p(a)q(b) - (1 - p(a))q(b) - p(a)(1 - q(b)) + (1 - p(a))(1 - q(b)),$$

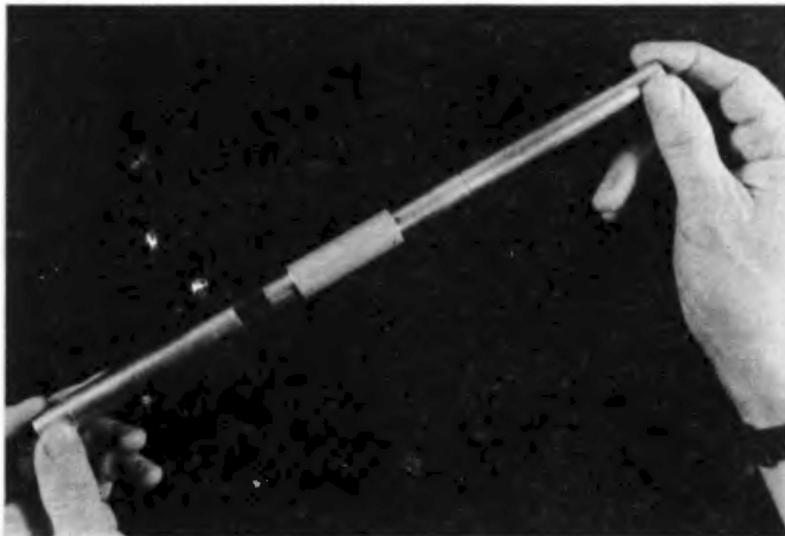
lub

$$W(a, b) = (2p(a) - 1)(2q(b) - 1).$$

Łatwo sprawdzić, że wielkość

$$X(a_1, b_1, a_2, b_2) = |W(a_1, b_1) + W(a_1, b_2)| + |W(a_2, b_1) - W(a_2, b_2)|$$

musi być zawsze mniejsza lub równa 2, niezależnie od wyboru kierunków a_1, b_1, a_2 i b_2 . To jest właśnie słynna nierówność podana po raz pierwszy przez Johna Bella z CERN-u w Genewie. Alain Aspect stwierdził doświadczalnie, że przy odpowiednim wyborze kierunków wartość X jest bardzo bliska $2\sqrt{2}$, co jest maksymalną wartością przewidywaną przez teorię kwantową, ale co pozostaje w całkowitej niezgodności z powyższą teorią. Tak więc hipoteza o niezależności prawdopodobieństw nie ma w tym przypadku zastosowania. Powód tego jest prosty: polaryzatory rozbijają wyjściowy obiekt na dwa nowe obiekty, na dwa indywidualne fotony. Proces rozbijania całości na dwie części nie jest zatem poprawnie opisywany przez taką teorię. Aby się o tym przekonać, wystarczy wziąć pod uwagę inne doświadczenie. Zostało ono zaproponowane przez Dirka Aertsza i leży całkowicie w dziedzinie fizyki klasycznej (rys. 4).



Rys. 4. Doświadczenie z trzema namagnesowanymi cylindrami. Fotografia ilustruje przypadek (2, 2)

W rurce znajdują się trzy cylindry, których końce (dzięki temu, że są namagnesowane) przyciągają się. Doświadczenie polega na wyciągnięciu z rurki cylindrów poprzez równoczesne pociąganie z obydwu stron, przy czym z każdej strony można zrobić to na dwa sposoby: za pomocą magnesu (sposób delikatny, oznaczony przez 1), co w gruncie rzeczy nigdy nie spowoduje rozerwania łańcucha, albo bezpośrednio ręką (sposób silny, oznaczony przez 2). Jeżeli z tej samej strony wyciągnięto trzy cylindry, to mówimy, że wynik doświadczenia jest pozytywny i oznaczamy go przez +, a jeżeli nie, to mówimy, że wynik jest negatywny i oznaczamy go przez -. Przeprowadzając doświadczenie i stosując podany wyżej w kontekście doświadczenia Aspekta wzór na korelacje, otrzymujemy, że zawsze

$$W(1, 1) = -1, \quad W(1, 2) = -1, \quad W(2, 1) = -1, \quad W(2, 2) = +1.$$

Na przykład, w przypadku (1, 1), gdy z obydwu stron działamy przy pomocy magnesów, wyciągamy zawsze (i tylko) albo trzy cylindry z jednej strony, albo trzy cylindry z drugiej strony, czyli $N(+, +) = N(-, -) = 0$ i w konsekwencji $W(1, 1) = -1$.

Tak więc dla tego, tak prostego i bynajmniej nie tajemniczego, doświadczenia mamy

$$X = |W(1, 1) + W(1, 2)| + |W(2, 1) - W(2, 2)| = 4,$$

co jest wynikiem jeszcze bardziej naruszającym nierówność Bella, niż przypadek kwantowy dwóch fotonów.

To właśnie rozerwanie łańcucha cylindrów w przypadku (2, 2) jest odpowiedzialne za ten efekt. Aby się przekonać, wystarczy powtórzyć doświadczenie z łańcuchem cylindrów, które nie przyciągają się, a więc z łańcuchem, który jest od początku rozerwany. Wtedy

$$W(1, 1) = +1, \quad W(1, 2) = +1, \quad W(2, 1) = +1, \quad W(2, 2) = +1,$$

i w rezultacie

$$X = 2,$$

co stanowi wynik całkowicie zgodny z nierównością Bella.

Tłumaczył z angielskiego
Wojciech Daniel

Institut Fizyki UMK
Toruń

Literatura

Pełny wykład formalizmu Pirona-Aerts można znaleźć w:

D. Aerts, *Found. Phys.* **12**, 1131 (1982),

C. Piron, *Cours de mécanique quantique*, Genève 1985 (przekład polski w przygotowaniu).

Przegląd doświadczeń z interferometrem neutronowym zawierają prace:

H. Rauch, *Helvetica Physica Acta* **61**, 589 (1988),

H. Rauch, *Postępy Fizyki* **39**, 519 (1988).

Doświadczenie Aspecta:

A. Aspect, P. Grangier, G. Royer, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 91 (1982).

Pełny przegląd wyników doświadczalnych wraz z bibliografią prac można znaleźć w:

A. Aspect, P. Grangier, „Tests of Bell's inequalities with pairs of low energy correlated photons”, *Proc. Symp. on the Foundations of Modern Physics, 50 Years of the Einstein-Podolsky-Rosen Paradox*, Joensuu, Finland 16–20 June 1985, red. P. Lathi, P. Mittelstaedt, World Scientific 1985, str. 51–73.

Komentarz do artykułu C. Pirona*

Publikowany powyżej tekst toruńskiego odczytu Konstantyna Pirona budzi we mnie mieszane uczucia. Z jednej strony uważam, że przedstawiony w nim zwięzły opis nierówności Bella i doświadczeń Aspecta zasługuje na upowszechnienie w *Postęпах*. Z drugiej strony wydaje mi się, że towarzysząca temu opisowi część filozoficzna nie wnosi istotnych nowych wartości do problemu interpretacji mechaniki kwantowej, na dodatek razi mnie swą buńczuczną formą. Czy rzeczywiście Dirk Aerts i Konstantyn Piron wykazali, że mechanika kwantowa „nie narusza żadnej z wielkich zasad fizyki klasycznej”? Z poglądem takim nie zgadza się między innymi sam John Bell, który ostatnio wiele pisze o nielokalnym charakterze mechaniki kwantowej, czyli o naruszeniu klasycznej zasady przyczynowości.

Przy okazji przedstawiania poglądów Pirona na podstawy mechaniki kwantowej warto zwrócić uwagę czytelników na to, że o roli własności potencjalnych w mechanice kwantowej i o konieczności stosowania holistycznego, całościowego opisu układów atomowych wiele pisał w swoich *Podstawach poznawczych fizyki świata atomowego* przed prawie czterdziestu laty Czesław Białobrzeski.

Iwo Białynicki-Birula

Zakład Fizyki Teoretycznej PAN
Warszawa

*Komentarz napisany na prośbę Redakcji (przyp. Red.).

WSPOMNIENIA – ROCZNICE

*Andrzej Icha*Instytut Oceanologii PAN
Sopot**Życie i działalność naukowa Ettore Majorany (1906–1938)****Life and scientific activity of Ettore Majorana (1906–1938)**

„... na świecie są różne kategorie uczonych. Ludzie drugiej i trzeciej kategorii, którzy robią co mogą, ale nie osiągają zbyt wiele. Ludzie pierwszej kategorii, którzy dokonują odkryć o wielkim znaczeniu fundamentalnym dla rozwoju nauki. A oprócz tego są geniusze jak Galileusz i Newton. Otóż Ettore Majorana był jednym z nich. Majorana miał to, czego nie ma nikt inny na świecie; niestety brakowało mu tego, co powszechnie mają inni ludzie, zwykłego zdrowego rozsądku”. Słowa te, wypowiedziane przez Enrica Fermiego [1], stanowią wystarczający powód do przypomnienia życia i działalności tego stosunkowo mało znanego włoskiego fizyka teoretyka, którego pięćdziesięciolecie zniknięcia (śmierci?) minęło w 1988 r.

Ettore Majorana urodził się 5 sierpnia 1906 r. w Katanii, na Sycylii. W 1923 r. uzyskał maturę w gimnazjum klasycznym „Convitto Massimo”, prowadzonym przez jezuitów w Rzymie. Następnie rozpoczął studia w znanej z wysokiego poziomu naukowego Szkole Inżynieryjnej w Rzymie. Okoliczności związane z przejściem Majorany na Wydział Fizyki Uniwersytetu w Rzymie wymagają krótkiej charakterystyki rozwoju włoskiej fizyki w tym okresie [2, 4–6].

W 1926 r. Fermi objął katedrę fizyki teoretycznej na Uniwersytecie w Rzymie. Poza nim wykłady prowadził tylko jego przyjaciel Franco Rasetti. Studentów fizyki było mało i w większości na niezbyt wysokim poziomie. Najzdolniejszych młodych ludzi o ambicjach naukowych przyciągała doskonała, bardzo wymagająca Szkoła Inżynieryjna. Studenci, którzy stawiali sobie zadania przewyższające ich możliwości, nie mogąc podolać przeładowanemu programowi, przenosili się na fizykę, gdzie zaliczano im wszystkie przerobione przedmioty. Takie było przez wiele lat źródło napływu studentów na wydział fizyki, co tłumaczy przyczyny niskiego poziomu tego kierunku i niechęć zdolniejszych studentów do studiowania fizyki [6]. Energiczne działania kierownika katedry fizyki prof. Orso Mario Corbino (który poza tym był senatorem i zajmował poważne stanowisko w rządzie Mussoliniego) doprowadziły do pojawienia się w gronie studentów fizyki Eduarda Amaldiego, a następnie Emilia Segrè, który po poznaniu Fermiego i Rasettiego zainteresował się nową szkołą fizyków. Segrè rozważał możliwość porzucenia studiów inżynieryjnych i przeniesienia się na fizykę, o czym rozmawiał z uważanym za najbłyskotliwszego spośród

studentów inżynierii Ettorem Majoraną i w rezultacie tego (w 1927 r.) został studentem IV roku fizyki [2, 4].

Majorana przeszedł na fizykę na początku 1928 r., po rozmowie z Fermim [2]. W tym czasie Fermi pracował nad modelem statystycznym atomu wieloelektronowego, który później przyjął nazwę modelu Thomasa-Fermiego, opartym na nieliniowym równaniu postaci [7, 8]

$$x^{-1/2} d^2\chi/dx^2 = \chi^{3/2}; \quad \chi(0) = 1; \quad \chi(\infty) = 0, \quad (1)$$

gdzie $\chi(r) = \Phi(r)r/Z$, $x = (8\sqrt{2}/3\pi)^{2/3} Z^{1/3}r$, przy czym $\Phi(r)$ jest potencjałem elektrostatycznym, Z – liczbą elektronów w atomie, r – odległością elektronów od jądra.

Na podstawie tego równania Fermi skonstruował tabelę wyznaczającą wartości potencjału uniwersalnego Fermiego, posługując się w obliczeniach niewielkim arytmetem. Majorana zapoznał się z tą pracą i następnego dnia poprosił o pokazanie tej tabeli i porównał ją z tabelą, którą sam utworzył. Zgodnie z opinią Segrè [4, 9] (zob. także komentarz Rasetiego w [10]), Majorana zmienił nieliniowe równanie drugiego stopnia (1) na równanie Riccatiego i rozwiązał je numerycznie. Porównał obie tabelę i stwierdziwszy ich zupełną zgodność, uznał, że tabela Fermiego jest poprawna. Tak więc Fermi „zdał egzamin” i Majorana został studentem fizyki.

Dnia 6 lipca 1929 r. uzyskał doktorat z fizyki teoretycznej pod kierunkiem Fermiego na podstawie pracy „Teoria kwantowa jąder promieniotwórczych”, otrzymując najwyższy stopień i wyróżnienie. Następnie, jako wolny słuchacz, uczęszczał do Instytutu Fizyki w Rzymie, gdzie śledził prace naukowe oraz dużo czasu spędzał w bibliotece czytając prace Diraca, Heisenberga, Pauliego, Weyla i Wignera [2].

Charakterystyczną cechą stylu pracy Fermiego było organizowanie nieoficjalnych zebrań, na których bywali wykładowcy i studenci i na których przedstawiał nurtujące go problemy. Pracował nad nimi pisząc na tablicy i głośno komentując. Majorana rzadko przychodził na seminaria Fermiego, ale jeżeli już w nich uczestniczył – od czasu do czasu, zawsze na miejscu – wtrącał sarkastyczne i paradoksalne uwagi [9, 11], pomagał kolegom w trudnych problemach teoretycznych i oszałamiał ich swoimi oryginalnymi ideami [4, 9]. Na seminariach, tylko Majorana rozmawiał z Fermim jak równy z równym – siłą intelektu i głębokością wiedzy przewyższał znacznie pozostałych uczestników, a w pewnych dziedzinach, np. w czystej matematyce, przewyższał również Fermiego [11].

Bruno Pontecorvo wspominał „Kiedy w 1931 r., będąc studentem trzeciego roku, przyszedłem do Instytutu Fizycznego Królewskiego Uniwersytetu w Rzymie, Majorana, który miał wtedy 25 lat, był już dobrze znany w wąskim kręgu fizyków włoskich i zagranicznych, którzy pracowali pewien czas w Rzymie pod kierunkiem Fermiego. Jego sława była przede wszystkim odbiciem głębokiego szacunku i zachwyty, jaki okazywał mu Fermi. Dokładnie pamiętam słowa Fermiego: »Jeżeli problem fizyczny został postawiony, nikt na świecie nie jest w stanie rozwiązać go szybciej i lepiej niż Majorana«” ([9], str. 38, [11], str. 691).

Według opinii Pontecorvo i Segrè [9, 11, 4], trudno było wyobrazić sobie ludzi o tak różnych charakterach jak Fermi i Majorana. Fermi był bardzo prostym człowiekiem i uważał zdrowy rozsądek za bardzo cenną cechę, Majorana zaś kierował się w życiu bardzo złożonymi i nietrywialnymi regułami. Stosunki między nimi były chłodne, krytyczne, ostre. Istniał pomiędzy nimi pewien nieuświadomiony antagonizm wyładowywany w szczególnych zawodach polegających na dokonywaniu skomplikowanych obliczeń – Fermi liczył wykorzystując suwak, z którym się nie rozstawał, Majorana odwrócony plecami do tablicy, liczył w pamięci. Był geniuszem o niespotykanych zdolnościach arytmetycznych i możliwościach intelektualnych; nikt nie trudził się użyciem suwaka lub przeprowadzaniem rachunków na piśmie, jeżeli Majorana był w pobliżu [2, 4, 6].

Rozwój naukowy Majorany był jednak przyćmiony przez cechy charakteru; był dziwakiem zapatrzonym w głąb własnej istoty, nieśmiałym wobec wszystkich [6]. Zaskakująco oryginalny i głęboki umysł łączył się u niego ze skłonnością do krytycyzmu i nadmiernego pesymizmu [4]. Był stale niezadowolony z siebie i innych [11]. Pracował zrywami, często szkicując swoje pomysły na paczce papierosów (był namiętym palaczem [2]) podczas jazdy tramwajem na Uniwersytet [6]. W czasie dyskusji, podczas których był zawsze zwięzły, wyciągał paczkę papierosów, na której małym, ale starannym pismem zapisywał podstawowe równania swojej teorii lub obliczenia numeryczne. Część wyników, które były konieczne w celu wyjaśnienia problemu, przepisywał na tablicy i kiedy dyskusja była zakończona a ostatni papieros wypalony, zginał paczkę i wyrzucał ją do kosza na śmieci [2].

Majorana bardzo niechętnie publikował rezultaty swoich prac. Jego ekscentryczność w tym względzie przejawiała się m.in. przy okazji problemu istnienia neutronu oraz zagadnień związanych z protonowo-neutronowym modelem jądra atomowego.

W 1930 r. W. Bothe i H. Becker rozpoczęli eksperymenty związane z naświetlaniem berylu oraz innych lekkich pierwiastków cząstkami alfa i stwierdzili występowanie przenikliwego promieniowania gamma. Prace były kontynuowane przez I. Curie i J.F. Joliot, którzy potwierdzili obserwacje Bothe i Beckera; jednakże stosując odmienną aparaturę otrzymali inne wyniki dla absorpcji powstającego promieniowania oraz stwierdzili, że promienie te nadają lekkim atomom prędkości zbyt duże, by można je było tłumaczyć w myśl teorii zderzeń jako skutek promieni gamma [12]. Małżonkowie Joliot próbowali wyjaśnić rezultaty swych eksperymentów jako efekt Comptona na protonach, jednakże takie wyjaśnienie okazało się naciągane [4]. Na początku 1932 r. Chadwick ustalił, że zaobserwowane promieniowanie składa się z cząstek neutralnych o masach bliskich masie protonu i nazwał je „neutronami” [13]. Wcześniej jednak, kiedy jeszcze panowała niejasność w interpretacji wyników wspomnianych eksperymentów, Majorana zrozumiał ich sens i z charakterystyczną dla siebie ironią zauważył, że odkryli oni (tzn. małżonkowie Joliot) „proton obojętny”, ale nie wiedzieli o tym [4, 11].

W 1932 r. Majorana rozpoczął pracę nad modelem jądra składającego się z protonów i neutronów, bez elektronów, szczegółowo przeanalizował siły oddziaływania pomiędzy protonami i neutronami i obliczył energię wiązania kilku

lekkich jąder. Kiedy opowiedział o tej pracy w Instytucie, od razu zrozumiano jej ważne znaczenie i Fermi zaczął ponaglać go, by opublikował pracę, ale Majorana uważał, że otrzymane rezultaty są jeszcze niepełne. W tej sytuacji Fermi zwrócił się z prośbą do Majorany o pozwolenie przedstawienia tych wyników na konferencji w Paryżu w lipcu 1932 r. Majorana odpowiedział, że pozwoli, ale tylko w tym przypadku, jeżeli jego idee zostaną przypisane pewnemu starymu profesorowi elektrotechniki, który, jak oczekiwano, powinien uczestniczyć w konferencji. Ta dziwna propozycja, ilustrująca charakter Majorany, była oczywiście nie do przyjęcia i jego idee stały się znane znacznie później, kiedy doszli do nich niezależnie inni fizycy [4].

Majorana nigdy nie zadowolął się pierwszymi dowodami matematycznymi; ogarnięty obsesją doskonałości, posuwał dalej każde rozumowanie zagłębiając się coraz bardziej i wnikliwiej w każde zagadnienie, krytykując i wytykając błędy. Wśród kolegów z Instytutu zyskał za to miano „Wielkiego Inkwizytora” (podczas gdy np. Fermi był „Papieżem”) [2, 4, 6].

W maju 1932 r. Majorana, skłoniony przez Fermiego, złożył podanie do Krajowej Rady Badań Naukowych z prośbą o przyznanie stypendium naukowego do Niemiec i Danii. W Niemczech przebywał u Heisenberga w Lipsku, dokąd przybył 20 I 1933 r. W 1932 r. Heisenberg opracował teorię budowy jądra atomowego, w której wprowadził pojęcie sił wymiennych. Majorana aktywnie zajął się tym zagadnieniem, istotnie rozwijając i wzbogacając pionierskie idee Heisenberga. Niechętny publikacjom, przekonany jednak przez Heisenberga, opublikował w *Zeitschrift für Physik* pracę na temat teorii jądra [M8a]. Heisenberg z wielkim uznaniem wyrażał się o tej pracy, omawiając ją na pewnym seminarium na temat sił jądrowych, na którym mówił o wkładzie Majorany do badań w zakresie teorii jądra [2].

Pierwszego marca 1933 r. Majorana doniósł z Danii w liście do matki [2], że udaje się do Kopenhagi, do Nielsa Bohra, o którym jednak nie miał zbyt wysokiego mniemania. Nie wydaje się, aby pobyt u Bohra zaowocował szczególnymi rezultatami naukowymi. W tym samym czasie przebywał w Kopenhadze Georg Placzek, fizyk czeski, którego Majorana znał z Rzymu. Jak wspominał Leon Rosenfeld, nigdy nie widział w Kopenhadze Majorany bez Placzka, a jego głos słyszał tylko raz [2]. Na początku jesieni 1933 r. Majorana powrócił do Rzymu.

W latach 1933–37 wycofał się z czynnego życia naukowego, praktycznie nie wychodził z domu i bardzo rzadko pojawiał się w Instytucie Fizyki. W tym okresie bardzo intensywnie pracował i pogłębiał swoje zainteresowania filozoficzne. Jednakże opublikowany dorobek naukowy z tego okresu jest bardzo skromny; zaledwie jedna praca dotycząca teorii dwuskładnikowej [M9], w której wprowadził pojęcie cząstek Majorany, tzn. fermionów, które są identyczne ze swoimi własnymi antycząstkami, oraz esej opublikowany w 4 lata po zniknięciu, dotyczący praw statystycznych w fizyce i naukach społecznych [M10]. Zupełnie nieoczekiwanie jednak Majorana stanął w 1937 r. do konkursu na objęcie katedry Fizyki Teoretycznej na Uniwersytecie w Palermo. Personalne rozgrywki, w których główną rolę odegrał wpływowy senator Gentile, doprowadziły do zawieszenia konkursu,

w którym zwycięstwo Majorany nie ulegało żadnej wątpliwości. Konkurs został rozpisany ponownie, ale już po zręcznym wyeliminowaniu Majorany, który został mianowany profesorem fizyki teoretycznej na Uniwersytecie w Neapolu. W lutym 1938 r. przybył do Neapolu, jednak nie znalazł w sobie dość siły, aby kontynuować rozpoczęte wykłady i w marcu opuścił Neapol udając się w nieznanym kierunku. Jako przypuszczalną datę tego zniknięcia podaje się dni 25 lub 26 III 1938 r. [2]. Przegląd hipotez, niekiedy dość fantastycznych, dotyczących możliwych przyczyn zniknięcia Majorany, można znaleźć w pracach [2, 3, 14].

Dorobek naukowy Majorany, skromny ilościowo (zob. spis publikacji Majorany zamieszczony w Uzupełnieniu) jest bardzo znaczący dla rozwoju fizyki teoretycznej. Zainteresowania naukowe jego dotyczyły fizyki atomowej, molekularnej oraz jądrowej.

Pierwsza grupa prac Majorany obejmuje prace z zakresu spektroskopii atomowej [M1, M3, M5], prace dotyczące wiązań chemicznych [M2, M4] oraz jedną pracę związaną z zagadnieniem nieadiabatycznej zmiany orientacji spinu w wiązce spolaryzowanych atomów [M6].

Druga grupa prac Majorany obejmuje pracę dotyczącą teorii jądra [M8a, M8b] oraz prace dotyczące cząstek elementarnych [M7] i cząstki Majorany [M9].

Największe znaczenie posiadają prace [M8a, M8b, M7] oraz [M9]. Jednakże już w pracach [M1–M6] uwidocznili się w pełni jego mistrzostwo w operowaniu aparatem fizyki teoretycznej, jego wyjątkowe zdolności do obliczeń numerycznych oraz szczególna umiejętność dostrzegania w pracach eksperymentalnych najbardziej istotnych rezultatów. Z tej grupy prac omówimy krótko pierwszą publikowaną pracę Majorany, napisaną razem z Gentile [M1], dotyczącą obliczenia odstępów termów optycznych i rentgenowskich multipletów. Gentile i Majorana obliczyli dla cezu odstępów składowych dubletu rentgenowskiego M_3 i dubletów 6^2P i 7^2P . Sformułowali w tym celu odpowiednie równanie falowe z potencjałem statystycznym, które rozwiązali numerycznie. W obliczeniach istotną rolę odegrała metoda Thomasa-Fermiego, przy czym potencjał statystyczny był określony zgodnie z zależnością

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} [1 + (Z - 1)\chi], \quad (2)$$

gdzie e jest ładunkiem elektronu, a χ spełnia równanie (1).

Ponadto, wykorzystując potencjał (2), Majorana i Gentile wyznaczyli numerycznie funkcje własne trzech termów $6S$, $6P$ i $7P$, które wykorzystali w celu wyznaczenia stosunku natężeń dwóch pierwszych linii serii głównej cezu $6S-6P$ i $6S-7P$ otrzymując wartość równą ok. 125 (przy istniejącej wartości eksperymentalnej ok. 100) [M1, 2].

Omówienie pozostałych prac Majorany z tej grupy można znaleźć w [2] (zob. także [15], gdzie wspomniano pracę [M3] oraz [16] gdzie omówiono pracę [M6]).

Szczególne znaczenie posiada praca Majorany [M8a, b], opublikowana jednocześnie w języku niemieckim i włoskim, dotycząca sił wymiennych, będąca istotnym rozszerzeniem wcześniejszej pracy Heisenberga [17]. Jak wiadomo [17, 18], analogia pomiędzy siłami jądrowymi i siłami natury chemicznej wiążącymi atomy w cząstecz-

ce, naprowadziła Heisenberga na sformułowanie następującego założenia: pomiędzy dwoma nukleonami działają raz siły przyciągające, raz siły odpychające, w zależności od tego, jakie są własności symetrii ich funkcji spinowych. Wprowadzając powyższy postulat Heisenberg dążył do wytłumaczenia obserwowanych rozmiarów jądra oraz zjawiska nasycenia gęstości i energii wiązania jako wyniku określonego stanu równowagi, występującego pomiędzy siłami przyciągającymi a odpychającymi, działającymi pomiędzy nukleonami. Kiedy okazało się, że dane doświadczalne dotyczące najbliższych jąder zaprzeczają hipotezie Heisenberga, postulat ten musiał ulec pewnej modyfikacji.

Majorana w pracy [M8a] przyjął, że przyciągający lub odpychający charakter sił jądrowych nie zależy od właściwości symetrii funkcji spinowej obu nukleonów, jak w pracy [17], ale od tego, jakie są właściwości symetrii tej części funkcji stanu obu nukleonów, która zależy od zmiennych przestrzennych $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Siły te, nazwane później siłami Majorany, mają charakter przyciągający w przypadku symetrycznej funkcji stanu pary nukleonów (względem przestawienia \mathbf{r}_1 i \mathbf{r}_2) oraz odpychający w przypadku funkcji antysymetrycznej. Wprowadzając operator Majorany przestawienia współrzędnych położenia \hat{P}_r , dany zależnością [M8a, 18]

$$\hat{P}_r \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1), \quad (3)$$

możemy zapisać potencjał Majorany w postaci $V_M \hat{P}_r$ (tzn. jest on równy $V_M(\mathbf{r})$, jeżeli $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ oraz $-V_M(\mathbf{r})$, jeżeli $\Phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = -\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$).

Uwzględniając, że przy zamianie współrzędnych \mathbf{r}_1 i \mathbf{r}_2 w funkcji stanu opisującej pary cząstek o względnym momencie pędu L , funkcja ta zmienia się następująco: $\Phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \hat{P}_r \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (-1)^L \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, widzimy, że potencjał Majorany opisuje oddziaływanie zależne od wielkości momentu orbitalnego, co zgadza się jakościowo z faktem, że w przypadku $A \leq 4$ każdej wartości liczby masowej A odpowiada co najmniej jedno jądro trwałe. Okazuje się, że wprowadzenie oddziaływania Majorany nie prowadzi do implozji jądra, lecz przy pewnej skończonej wartości gęstości ρ układ osiąga stan równowagi. Zatem przy pomocy potencjału Majorany można wytłumaczyć stałą wartość ρ i tym samym zjawisko nasycenia gęstości jądra. Ponadto potencjał Majorany tłumaczy zjawisko nasycenia energii wiązania [18, 19].

Istnienie oddziaływania proporcjonalnego do operatora wymiany \hat{P}_r , tzn. potencjału Majorany wprowadzonego w pracy [M8a], udało się sprawdzić doświadczalnie dzięki badaniom rozpraszania neutronów na protonach [20].

W 1932 r. Majorana opublikował pracę [M7], która jest pierwszą próbą sformułowania relatywistycznie niezmienniczej teorii cząstek o spinie połówkowym lub całkowitym. Według opinii D.M. Fradkina [21] (zob. także [2, 3]) praca ta wyprzedziła swój czas w przybliżeniu o 20–30 lat. Szczegółowe omówienie tej pracy wymagałoby osobnych rozważań; zwrócimy tutaj uwagę na jej najważniejsze elementy, odsyłając Czytelnika do prac [2] i [21] (praca Fradkina zawiera również angielskie streszczenie pracy Majorany [M7] wraz z komentarzami).

Majorana rozważył równanie Diraca w standardowym przedstawieniu [22, 23]

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + c\alpha_x \frac{\partial}{\partial x} + c\alpha_y \frac{\partial}{\partial y} + c\alpha_z \frac{\partial}{\partial z} + \frac{im_0c^2}{\hbar} \beta \right) \Psi = 0 \quad (4)$$

i założył, że funkcja falowa Ψ może posiadać *a priori* dowolną liczbę składowych, być może nawet nieskończoną. Równanie Majorany (przy dodatnich wartościach własnych operatora β) opisuje układ relatywistyczny o nieskończonej liczbie stopni swobody. W układzie odniesienia, w którym pęd nie jest równy zeru, funkcja falowa, będąca rozwiązaniem tego równania, ma nieskończoną liczbę składowych Ψ_{jm} , przy czym $-j \leq m \leq j$, $j \in (0, 1, \dots)$ lub $j \in (1/2, 3/2, 5/2, \dots)$. Wartości własne nieskończenie wymiarowej macierzy β , znalezione przez Majoranę, wynoszą $1/(j + 1/2)$ i prowadzą do wzoru na widmo mas cząstek elementarnych postaci $m_0/(j + 1/2)$. Praca Majorany jest interesująca również z matematycznego punktu widzenia (zawiera m. in. nieskończenie wymiarową unitarną reprezentację grupy Lorentza (zob. dyskusję tego problemu w pracy [2], gdzie wskazano na możliwe wpływy lektury prac Weyla)).

Praca [M7] nie wzbudziła w swoim czasie większego zainteresowania (być może dlatego, że w 1932 r. znano tylko kilka cząstek elementarnych); później, poza wspomnianą pracą D.M. Fradkina [21], została odnotowana m. in. w pracy [24] oraz w pracy [25], gdzie analizowano dodatkowe grupy symetrii tego równania, różne od grupy Poincarégo (zob. także [26]).

Najbardziej znaczącą pracą Majorany jest jednak praca [M9] „Symetryczna teoria elektronu i pozytonu”, opublikowana w 1937 r. i wyprzedzająca swój czas (według opinii Pontecorva [11]) o około 40 lat. Ze wspomnień Pontecorva wynika, że publikacji tej pracy towarzyszył szczęśliwy przypadek. Jak wspomnieliśmy wcześniej, w 1937 r. Majorana wziął udział w konkursie na objęcie katedry uniwersyteckiej, i artykuł, o którym mowa, napisał po prostu dlatego, aby zwiększyć swoje szanse na otrzymanie tej katedry! Gdyby nie to, być może praca nigdy nie pojawiłaby się w druku [11].

Na wstępie Majorana pisze [M9, 11]: „Pokazano możliwość przedstawienia kwantowej teorii elektronu i pozytonu w zupełnie symetrycznej formie przy pomocy nowego procesu kwantowania. Zmienia to sens równania Diraca w ten sposób, że nie ma więcej powodów, aby mówić o stanach o ujemnej energii, ani zakładać, przy opisie nowych cząstek (w szczególności neutralnych), istnienie „antycząstek” odpowiadających »dziurom« o ujemnej energii”. I dalej „Kiedy mówimy o elektronach i pozytonach powinniśmy oczekiwać tylko formalnego uproszczenia teorii; jednakże, naszym zdaniem, ważne jest (z punktu widzenia rozprzestrzenienia teorii na inne przypadki), że znika samo pojęcie stanów o ujemnej energii” ... „Ona (tzn. przedstawiona metoda kwantowania – A. I.) jest szczególnie ważna dla pól fermionowych”...., i daje możliwość nadania nie tylko symetrycznej postaci teorii elektronowo-pozytonowej, ale także zbudowania zupełnie nowej teorii dla cząstek nie posiadających ładunku elektrycznego (neutronów i hipotetycznych neutronów)”.
 Punktem wyjścia rozważań Majorany jest równanie Diraca (4) zapisane w przedstawieniu Majorany, tzn. w przedstawieniu, w którym wszystkie macierze

Diraca są rzeczywiste (zob. [22, 23, 26]). W tej reprezentacji, rozwiązanie równania (4) można rozdzielić na część rzeczywistą i urojoną, z których każda z osobna spełnia wspomniane równanie. Fakt ten ma dwie ważne konsekwencje: 1) czterowektor prądu znika (jako iloczyn tensora symetrycznego i antysymetrycznego, [2]), zatem rozwiązania równania Diraca muszą odpowiadać fermionom bez ładunku elektrycznego lub momentu magnetycznego; 2) operator pola musi być operatorem hermitowskim, zatem nie ma różnicy pomiędzy fermionami i antyfermionami.

Majorana jako pierwszy wprowadził w ten sposób pojęcie cząstek istotnie obojętnych, tzn. fermionów, które są identyczne ze swoimi antycząstkami [11]. Cząstki Majorany zostały przez niego nazwane „dwuskładnikowymi” (jedna cząstka o dwóch orientacjach spinu), podczas gdy cząstki Diraca są czteroskładnikowe (cząstka i antycząstka, każda z dwiema orientacjami spinu).

W pracy Majorany zawarty jest również, w sposób niejawny, szereg innych myśli, dotyczących m. in. istnienia ładunków różnych od elektrycznego (barionowego i leptonowego) oraz możliwości eksperymentalnego rozstrzygnięcia majoranowskiej lub dirakowskiej natury fermionów (zob. [11]).

Neutrino Majorany, uważane jeszcze w latach sześćdziesiątych za konstrukcję teoretyczną, nie występującą w przyrodzie, stało się obecnie jednym z centralnych problemów fizyki neutrinowej [11, 27]. Majorana, w przeciwieństwie do innych koncepcji opisu neutrina, rozpatrywał cząstki o różnej od zera masie spoczynkowej. Nie znamy obecnie żadnego powodu, dla którego masa neutrina byłaby równa zeru. Sądzi się raczej, że neutrina mają małą masę (rzędu elektronowolta) i potwierdzenie tej hipotezy miałyby istotne znaczenie dla kosmologii oraz Teorii Wielkiej Unifikacji [28]. Pontecorvo ujął to następująco: „Neutrony i neutrina Majorany, opisane w pracy z 1937 r., były zwiastunami świeżego wiatru Teorii Wielkiej Unifikacji – ze skończoną masą neutrina, oscylacjami neutrin i neutronów, rozpadem nukleonów i całą resztą!” [11].

Kończąc ten ogólny przegląd dorobku naukowego Majorany, można z pełnym przekonaniem stwierdzić, że Majorana mógł wnieść ogromny wkład do fizyki teoretycznej. Jednakże już to, co zdążył zrobić, zajęło trwałe miejsce w fizyce.

Uzupełnienie. Spis publikacji Ettore Majorany

Poniższy spis prac Majorany obejmuje wszystkie publikowane artykuły i został opracowany na podstawie prac [2, 3, 16, 21].

- [M1] „Sullo sdoppiamento dei termini Roentgen e ottici a causa dell'elettrone rotante e sulle intensita delle righe del Cesio” (razem z G. Gentile jun.), *Rend. Acc. Lincei* **6**, 8 229 (1928).
- [M2] „Sulla formazione dello ione molecolare di He”, *Nuovo Cimento* **8**, 22 (1931).
- [M3] „I presunti termini anomali dell'Elio”, *Nuovo Cimento* **8**, 78 (1931).
- [M4] „Reazione pseudopolare fra atomi di idrogeno”, *Rend. Acc. Lincei* **13**, 58 (1931).
- [M5] „Teoria dei tripletti P'incompleti”, *Nuovo Cimento* **8**, 107 (1931).
- [M6] „Atomi orientati in campo magnetico variabile”, *Nuovo Cimento* **9**, 43 (1932).
- [M7] „Teoria relativistica di particelle con momento intrinseco arbitrario”, *Nuovo Cimento* **9**, 335 (1932); także „On the relativistic theory of particles with arbitrary intrinsic angular momentum” (D.M. Fradkin), *Am. J. Phys.* **34**, 314 (1966).

- [M8a] „Über die Kerntheorie”, *Z. Phys.* **82**, 137 (1933).
 [M8b] „Sulla teoria dei nuclei”, *Ric. Scientifica*, **4** (1), 559 (1933).
 [M9] „Teoria simmetrica dell'elettrone e del positrone”, *Nuovo Cimento* **5**, 171 (1937).
 [M10] „Il valore delle leggi statistiche nella fisica e nelle scienze sociali”, *Scientia* **36**, 58 (1942) (red. G. Gentile jun.).

*
* *
*

Autor wyraża podziękowanie Recenzentom tej pracy za wskazanie pozycji bibliograficznych [2] i [3] oraz drowi E. Recamiemu (Instytut Fizyki, Katania, Włochy) za udostępnienie pracy [3].

Literatura

- [1] Cytat pochodzi z listu G. Cocconiego do E. Amaldiego z dnia 18 czerwca 1965 r. w którym Cocconi przytacza słowa Fermiego wypowiedziane w rozmowie z nim w 1938 r., po zniknięciu E. Majorany (zob. [2] i [3]).
- [2] E. Amaldi, „Ettore Majorana, Man and Scientist”, w: *Strong and Weak Interactions — Present Problems*, red. A. Zichichi, Academic Press, New York and London 1966.
- [3] E. Recami, w: *Tachyons, Monopoles and Related Topics*, red. E. Recami, North—Holand, Amsterdam, New York, Oxford 1978.
- [4] E. Segrè, *Enrico Fermi — Physicist*, The University of Chicago Press, Chicago, London 1970.
- [5] E. Segrè, *Eur. J. Phys.* **9**, No. 2, 83 (1988).
- [6] L. Fermi, *Atomy w naszym domu*, PWN, Warszawa 1961.
- [7] A.B. Migdał, *Jakościowe metody w teorii kwantowej*, PWN, Warszawa 1980.
- [8] L.D. Landau, E.M. Lifszyc, *Mechanika kwantowa*, PWN, Warszawa 1979.
- [9] B. Pontecorvo, V. Pokrovskii, *E. Fermi vo vospominaniakh uchenikov i druzei*, Nauka, Moskva 1972.
- [10] F. Rasetti, w: *E. Fermi, Nauchnye trudy*, red. B. Pontecorvo, Nauka, Moskva 1971, str. 278.
- [11] B. Pontecorvo, *Usp. Fiz. Nauk* **141**, 675 (1983).
- [12] M. von Laue, *Historia fizyki*, PWN, Warszawa 1957.
- [13] J. Chadwick, *Nature* **129**, 312 (1932).
- [14] L. Sciascia, *Zniknięcie Majorany*, IW PAX, Warszawa 1985.
- [15] *Atomic Physics, Proc. of the First Int. Conf. of Atomic Physics, June 3—7, 1968*, red. V.W. Hughes, Plenum Press, New York 1969.
- [16] *Encyclopedia of Physics*, vol. XXXVII/1, Atoms III — Molecules I, red. S. Flügge, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1959.
- [17] W. Heisenberg, *Z. Phys.* **71**, 1 (1932).
- [18] G. Gyorgyi, *Zarys teorii jądra atomowego*, PWN, Warszawa 1964.
- [19] W. Weizel, *Fizyka teoretyczna*, t. II, cz. 2, PWN, Warszawa 1957.
- [20] J. Hadley, E. Kelly, C. Leith, E. Segrè, C. Wiegand, H. York, *Phys. Rev.* **75**, 351 (1949).
- [21] D.M. Fradkin, *Am. Journ. Phys.* **34**, 314 (1966).
- [22] V.B. Bierestecki, E.M. Lifshitz, L.P. Pitaievskii, *Kvantovaya elektrodinamika*, Nauka, Moskva 1980.
- [23] A.S. Davydov, *Mechanika kwantowa*, PWN, Warszawa 1973.
- [24] V.I. Fushchich, S.P. Onufriychuk, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **235**, 1056 (1975).
- [25] S.P. Onufriychuk, w: *Teoretiko-gruppovye metody v matematicheskoj fizikie*, Kiev 1978, str. 139—145.
- [26] J. Łopuszański, *Rachunek spinorów*, PWN, Warszawa 1985.
- [27] S.T. Petcov, *Lecture Notes in Physics* **181**, str. 392, Springer Verlag 1983.
- [28] Ya.B. Zeldovich, M.Yu. Klopov, *Usp. Fiz. Nauk* **135**, 45 (1981).

ZE ZJAZDÓW I KONFERENCJI

Międzynarodowa konferencja magnetyczna ICM'88

W dniach 25–29 lipca 1988 r. odbyła się w Paryżu kolejna Międzynarodowa Konferencja Magnetyczna (ICM'88). Konferencje te odbywają się pod patronatem Międzynarodowej Unii Fizyki Czystej i Stosowanej (IUPAP) co trzy lata. Są one poświęcone przeglądowi prac z zakresu magnetyzmu, a głównie problemom fizyki magnetyków. Tradycyjnie jednak kilka sesji poświęconych jest również technicznemu aspektowi materiałów magnetycznych.

Z konferencją w Paryżu stowarzyszonych zostało pięć konferencji, które odbywały się przed lub po ICM. Były to konferencje poświęcone: rozpraszaniu neutronów (Grenoble), polu krystalicznemu i ciężkim fermionom (Frankfurt), magnetyzmowi w silnych polach (Leuven), metodom jądrowym w magnetyzmie (Monachium) oraz magnetycznym cienkim warstwom i powierzchni (Le Creusot).

Przewodniczącym Komitetu Organizacyjnego był J. Friedel. W konferencji wzięło udział prawie 1200 uczonych z ponad 30 krajów, którzy przedstawili prawie 1500 prac, w tym 72 referaty zamówione przez organizatorów i 123 komunikaty ustne. Pozostałe referaty przedstawiono na sesjach plakatowych. Oznaczało to prezentację średnio 220 plakatów dziennie. Obrady odbywały się w trzech równoległych sesjach. Z Polski w Konferencji udział wzięły 42 osoby. Liczniejsze od nas delegacje reprezentowały Francję (260 osób), Japonię (190), RFN (137), USA (98), Wielką Brytanię (94) i Holandię (52). Polacy przedstawili 67 prac w tym 3 referaty plenarne: A.M. Oleś – „Efekty korelacyjne w metalach przejściowych”; R. Micnas, S. Robaszkiewicz (wspólnie z J. Ranningerem) – „Nadprzewodnictwo w układach z lokalnym kojarzeniem elektronów w pary”; M. Przybylski (wspólnie z U. Gradmannem i H.J. Elmersem) – „Właściwości magnetyczne bardzo cienkich warstw”.

Niezwykle bogaty program Konferencji i z konieczności ograniczona objętość niniejszego sprawozdania uniemożliwiają, pominąć nawet, omówienie wszystkich interesujących wyników. W dalszej części ograniczę się więc do omówienia najważniejszych kierunków rozwoju magnetyzmu, które uwidoczniły się na Konferencji, a także do tych wyników, które wywołały najwięcej zainteresowania i dyskusji wśród uczestników.

Porównując program ICM'85 (San Francisco) z programem ICM'88 łatwo zauważyć, że programy te nie uległy istotnym zmianom. Jedyną istotną różnicą wiąże się z odkryciem w okresie między konferencjami nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego. Tematyka ta była prezentowana na ICM'88 w 8 sesjach (w tym w 4 sesjach plakatowych poświęconych głównie właściwościom magnetycznym tlenków nadprzewodzących oraz mechanizmom nadprzewodnictwa uwzględniającym istnienie korelacji spinowych). Od strony eksperymentalnej wiele informacji o korelacjach spinowych można uzyskać metodami rozpraszania neutronów oraz metodą magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). Pomiary NMR (tzn. pomiary czasu relaksacji T_1 oraz przesunięcia chemicznego) wykorzystywano w wielu pracach przedstawionych na Konferencji i to zarówno w przypadku nadprzewodników jak i paramagnetyków czy materiałów uporządkowanych magnetycznie. Wydaje się, że ta klasyczna metoda przeżywa obecnie drugą młodość. Wzrasta również zainteresowanie innymi metodami jądrowymi, w szczególności relaksacją spinową mionów (μ SR). Metoda ta jest szczególnie efektywna przy badaniu szkieł spinowych i nadprzewodników.

Chociaż tematyka nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego wzbudziła duże zainteresowanie i dyskusje, to nie ona jednak dominowała na Konferencji. Zgodnie z tendencjami rozwoju fizyki magnetyków, które znalazły swoje odbicie podczas IMC'88, zainteresowanie badaczy koncentrowało się na rozlicznych aspektach magnetyzmu metali, stopów i związków międzymetalicznych (tematyce tej poświęcono 31 sesji), na układach z obniżoną wymiarowością – głównie na cienkich warstwach i supersieciach magnetycznych (15 sesji) oraz na szkiełach spinowych (6 sesji).

W obszernej tematyce magnetyzmu metali najwięcej uwagi poświęcono związkom i stopom zawierającym ziemie rzadkie, w szczególności materiałom na magnesy trwale typu $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. W referacie M. Sagawy (Sumitomo Special Metals Company), jednego z odkrywców (w r. 1983) tej grupy materiałów, rozpatrzono szczegółowo problem mechanizmów koercji w magnesach typu RE-Fe-B (RE — ziemia rzadka). Ten kluczowy dla zastosowań problem nie został do końca rozwiązany. W szczególności, nie wyjaśniono do końca istotnej roli domieszek (np. aluminium) w podwyższaniu wartości koercji. W wielu referatach, w tym również w przeglądowym artykule H. Kronmüllera (Max-Planck Institut für Metallforschung) zwraca się uwagę na związki między polem koercji i mikrostrukturą materiału. Ogromne zainteresowanie wywołało odkrycie przez grupę K.H.J. Buschowa (Philips Labs) nowej grupy materiałów na magnesy trwale — $\text{REFe}_{12-x}\text{T}_x$ (T — metal lub metaloid) o strukturze typu ThMn_{12} . Anizotropia magnetokrystaliczna i temperatura Curie niektórych związków z tej rodziny są zbliżone do obserwowanych w grupie związków RE-Fe-B.

W problematyce układów z obniżoną wymiarowością główna uwaga skupiona jest na warstwach monoatomowych, supersieciach magnetycznych i nanokryształach. To co wydaje się najbardziej fascynujące to fakt, iż warstwy monoatomowe (o doskonałej jakości, monokrystalicznej) są już wytwarzane w kilku laboratoriach. W referacie przeglądowym W. Dürra i współpr. (Jülich) pokazano, że w 2-wymiarowych monoatomowych warstwach Co/Cu i Fe/Au istnieje daleki porządek magnetyczny (uporządkowanie ferromagnetyczne). Momenty magnetyczne żelaza czy kobaltu w takich warstwach są praktycznie takie same jak w materiałach litych. Magnetyzm tego typu warstw, podobnie jak i magnetyzm powierzchni ciała stałego, bada się głównie różnorodnymi metodami wykorzystującymi spolaryzowane elektrony (patrz artykuł A. Olesia „Metody badania magnetyzmu powierzchni ciała stałego”. *Postępy Fizyki* **39**, 391 (1988)). W przypadku warstw żelaza istotną informację dostarcza spektroskopia mössbauerowska (referat U. Gradmanna, H.J. Elmersa i M. Przybylskiego, Politechnika w Clausthal i AGH). Warto również wspomnieć o prostych, ale efektywnych metodach wykorzystujących magneto-optyczne zjawisko Kerra.

Jednym z istotnych problemów analizowanych w wielu pracach na Konferencji był problem anizotropii powierzchniowej. Anizotropię powierzchniową bada się zarówno w warstwach monoatomowych jak i w supersieciach magnetycznych. Wyznaczenie anizotropii powierzchniowej w przypadku supersieci sprowadza się do pomiaru anizotropii warstw wielokrotnych w funkcji stosunku grubości warstwy magnetycznej do niemagnetycznej. Anizotropię warstw monoatomowych bada się najczęściej metodą rezonansu ferromagnetycznego i metodą brillouinowskiego rozpraszania światła. W referacie J.F. Cochran i in. (Kanada) stosując właśnie te metody pokazano, że anizotropia bardzo cienkich warstw Fe/Ag jest równa anizotropii powierzchniowej litego żelaza.

Piękny przykład możliwości technologicznych w dziedzinie supersieci magnetycznych dała grupa z Laboratoriów Bella, badająca układy Gd—Y, Dy—Y, Ho—Y i Gd—Dy. Monokrystaliczne supersieci z wymienionych materiałów o doskonałej strukturze krystalicznej (choć jeszcze nie tak doskonałej jak w przypadku supersieci półprzewodnikowych — nie należy jednak zapominać o naprężeniach magnetostrykcyjnych, które zawsze są obecne w supersieciach magnetycznych) wytworzono metodą wiązek molekularnych (MBE). Pokazano, że właściwości magnetyczne supersieci są w istotny sposób zdeterminowane wymianą poprzez niemagnetyczny itr. Niezwykle interesujące są struktury magnetyczne supersieci, których badania techniką spolaryzowanych neutronów przeprowadzono w Brookhaven (C.F. Majkrzak i in.).

Inne sztuczne struktury magnetyczne to nanokrystały. Są to jednodomenowe cząstki magnetyczne o rozmiarach rzędu 1 nm umieszczone w środowisku niemagnetycznym (np. cząstki Fe w SiO_2). Powyżej progu perkolacji, właściwości magnetyczne takiego układu są zbliżone do właściwości materiału litego. Poniżej tego progu obserwuje się szereg interesujących zjawisk, np. znaczny (o kilka rzędów) wzrost koercji. W wielu przypadkach właściwości magnetyczne nanokryształów są pośrednie między właściwościami szkieł spinowych i właściwościami izolowanych jednodomenowych cząstek. Ich właściwości magnetyczne opisywane są w ramach modelu superparamagnetycznego z uwzględnieniem oddziaływań dipolowych między cząstkami. Model ten może być również wykorzystany do opisu właściwości cieczy magnetycznych.

Na zakończenie nie można nie wspomnieć o pięknych eksperymentach wykonanych przez grupę A.S. Borowika-Romanowa z Instytutu Problemów Fizyki (Moskwa). W eksperymentach tych przedsta-

wiono pierwsze obserwacje nieznikających prądów magnetycznych w nadciekłym ^3He . Wiadomo, że istnieją analogie między nadciekłością i nadprzewodnictwem. Wiadomo też, że oba stany opisuje zespolony parametr porządku. Należy jednak pamiętać, że pary Coopera w nadciekłym ^3He mają spin równy 1, mogą więc przenosić moment magnetyczny. Gradient fazy parametru porządku indukuje prąd magnetyczny (analog nieznikającego prądu w nadprzewodniku). Stosując metody rezonansu jądrowego grupa Borowika-Romanowa potwierdziła istnienie takich prądów w ^3He . Co więcej, pokazano, (badając przepływ prądu magnetycznego przez mały otwór), że istnieje tu zjawisko analogiczne do zjawiska Josephsona w nadprzewodnikach.

Materiały Konferencji zostaną opublikowane w *Journal de Physique* pod redakcją D. Givorda.

Na posiedzeniu Komisji Magnetycznej IUPAP podjęto decyzję, że następna Konferencja Magnetyczna odbędzie się w dniach 1–7 września 1991 r. w Edynburgu. Ustalono też tematykę dwu towarzyszących konferencji: Cienkie Warstwy i Powierzchnia (Glasgow) oraz Rozpraszanie Neutronów (Oxford). ICM'94 odbędzie się w Pekinie we wrześniu 1994 r.

Henryk Szymczak

Instytut Fizyki PAN
Warszawa

Seminarium fizyki powierzchni w Piechowicach

W dniach od 22 do 27 maja 1989 r. odbyło się w Piechowicach k. Jeleniej Góry XII Międzynarodowe Seminarium Fizyki Powierzchni (13th International Seminar on Surface Physics), zorganizowane przez Instytut Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Wrocławskiego. Dyrektorem Seminarium był prof. Ryszard Męcławski, a sekretarzem naukowym dr Antoni Ciszewski.

Podobnie jak w poprzednich latach, Seminarium poświęcone było badaniom eksperymentalnym i teoretycznym fizyki powierzchni ciała stałego. W programie, obok 68 komunikatów z prac własnych, znalazły się 22 wykłady dotyczące aktualnych zagadnień związanych z nauką o powierzchni. Seminarium zgromadziło ponad 120 uczestników, w tym 44 naukowców z ośrodków zagranicznych (Austrii, Berlina Zachodniego, Czechosłowacji, Danii, Francji, Jordanii, Kanady, NRD, RFN, Wielkiej Brytanii i ZSRR). W Seminarium, obok pracowników kilkunastu krajowych placówek naukowych zajmujących się badaniami z dziedziny fizyki i chemii ciała stałego, uczestniczyła grupa studentów fizyki Uniwersytetu Wrocławskiego.

Z przedstawionych w bieżącym roku wyników doświadczalnych, najwięcej otrzymano za pomocą metod spektroskopowych, zwłaszcza spektroskopii elektronów Augera (AES) i fotoelektronów. W przypadku tej pierwszej, przedstawiono bardzo ciekawe prace dotyczące wpływu elastycznego rozpraszania elektronów na wynik augerowskiej analizy ilościowej składu powierzchni (S. Tougaard — Odensee, Dania i A. Jabłoński — Warszawa) oraz efektów kątowych emisji elektronów Augera z niskowskaźnikowych płaszczyzn krystalograficznych niklu (S. Mróz — Wrocław). Wśród prac wykonanych techniką spektroskopii fotoelektronów interesującą ilustrację jej klasycznego zastosowania do badania czystej powierzchni metali przejściowych przedstawił C. Guillot (Paryż). H. Ebel (Wiedeń) omówił obecny stan badań nad wykorzystaniem analizatora półsferycznego do badania topografii powierzchni ciała stałego, a J. Auleytner (Warszawa) przedstawił możliwości metody rentgenowskich fal stojących do badania atomowej struktury powierzchni. Bardzo ciekawy wykład dotyczący wyników badania powierzchni krzemu za pomocą spektroskopii desorpcji termicznej (TDS) wygłosił Ch. Kleint (Lipsk, NRD). L. Eckertova z Pragi dokonała przeglądu wyników badań układów cienkowarstwowych metodą spektroskopii strat energetycznych elektronów odbitych (REELS).

Stosunkowo liczną grupę stanowiły również prace poświęcone wysokopolowym metodom badania powierzchni. Metody te, stosowane zarówno w badaniach mikroskopowych jak i spektroskopowych, pozwalają określić (w skali pojedynczych atomów) strukturę i skład powierzchni. Umożliwiają również obserwację przebiegu i pomiary parametrów wielu procesów zachodzących na powierzchni, takich jak nukleacja czy dyfuzja zaadsorbowanych atomów. Szczególnie spektakularne w tej grupie były wykłady

J.H. Blocka (Berlin Zachodni) i T.T. Tsonga (University Park, Pensylwania, USA). Pierwszy poświęcony był m. in. zagadnieniu identyfikacji (za pomocą spektrometrii masowej jonów powolnych) krótko żyjących produktów pośrednich reakcji katalitycznych. Drugi dotyczył otrzymanych za pomocą polowego mikroskopu jonowego rezultatów badań nad powstaniem superstruktur na powierzchniach metali i półprzewodników oraz obserwacji oddziaływań między pojedynczymi adatomami na powierzchni – oddziaływań wzajemnych i z powierzchnią. Ciekawe rezultaty dotyczące struktur nieuporządkowanych na różnych płaszczyznach krystalograficznych metali przejściowych (otrzymane metodą polowej mikroskopii jonowej) przedstawił M. Drechsler z Marsylii.

Na szczególną użyteczność techniki opartej na rozpraszaniu jonów o niskich energiach (energia wiązki pierwotnej ok. 1 keV) do badania struktury bardzo cienkich warstw adsorpcyjnych (i to zarówno uporządkowanych, jak i amorficznych) zwrócił uwagę Taglauer (Garching, RFN) w swoim wykładzie poświęconym tej metodzie. Niestety na Seminarium nie mogli przyjechać R. Shimizu (Japonia) i D. Armour (Wielka Brytania), posługujący się podobnymi, opartymi na badaniu oddziaływania jonów z powierzchnią, technikami pomiarowymi.

W tegorocznym Seminarium, obok prac poświęconych własnościom czystych i zaadsorbowanych powierzchni metali, półprzewodników (przebudowa powierzchni – wykład R. Pinchaux z Paryża) i dielektryków (własności cienkich warstw Cu na tlenkach – wykład P.J. Möllera z Kopenhagi) znalazła się grupa prac, w których przedstawiono własności powierzchni nadprzewodników wysokotemperaturowych (E. Giwargizow – Moskwa i N. Ernst – Berlin Zachodni) oraz omówiono problemy związane z osadzaniem i sposobami badania cienkich warstw różnych rodzajów tych nadprzewodników (M. Subotowicz – Lublin).

Dobrym przykładem ciągłego udoskonalania metod badawczych (nawet tych powszechnie uznanych i stosowanych) była (przedstawiona przez W. Moritza z Monachium a wykonana wspólnie z G. Kleinem z grupy prof. Ertla z Berlina Zachodniego) praca dotycząca szybkiego sposobu określania struktury powierzchni, opartej na rozkładach natężeń dyfraktogramów otrzymywanych w dyfrakcji powolnych elektronów (LEED).

W dziedzinie badań teoretycznych, H.J. Kreuzer (Halifax, Kanada) przedstawił oparty na onsagerowskim podejściu do termodynamiki stanów nierównowagowych sposób wyprowadzenia równań opisujących proces dyfuzji, adsorpcji i desorpcji w przypadku, gdy adsorbat złożony jest z kilku faz. Zastosowanie zależnego od czasu formalizmu, opartego na rozchodzeniu się pakietów fal, do problemów związanych z oddziaływaniem atomów i molekuł z powierzchnią (na przykładzie modelowych układów $H_2/Cu(100)$ i $D_2/Cu(100)$) przedstawił S. Holloway (Liverpool, Wielka Brytania). Bardzo intrygujące zagadnienie pomiaru czasu tunelowania elektronu przez barierę potencjału przedyskutował w swoim wykładzie P. Cutler (University Park, Pensylwania, USA). Problem ten przestał być problemem czysto akademickim – przypuszcza się, że ma on związek z nieliniowością charakterystyk prądowo-napięciowych i własnościami prostowniczymi tunelowych złączy punktowych (np. złącza ostrze–próbka w skaningowym mikroskopie tunelowym). Wpływ powierzchni metalu na oddziaływanie kulombowskie w jej pobliżu przedyskutował L. Glasser (Potsdam, New York, USA), a aspekty teoretyczne elektronowo pobudzonej desorpcji omówił Z. Gortel (Edmonton, Kanada).

Materiały Seminarium będą opublikowane w specjalnym tomie *Surface Science*, który powinien ukazać się na początku przyszłego roku.

Następne, XIV Seminarium odbędzie się w maju 1990 r.

Antoni Ciszewski

Instytut Fizyki Doświadczalnej UW
Wrocław

XII Warszawskie Sympozjum Fizyki Cząstek Elementarnych W Kazimierzu Dolnym

XII Warszawskie Sympozjum Fizyki Cząstek Elementarnych odbyło się w Domu Pracy Twórczej Architekta w Kazimierzu Dolnym od 28 maja do 3 czerwca 1989 r. Sympozjum było poświęcone przeglądowi nowych wyników teoretycznych i doświadczalnych w fizyce cząstek elementarnych.

W zakresie oddziaływań elektrosłabych dyskusja koncentrowała się na testach modelu standardowego (teorii Glashowa-Salama-Weinberga), analizie rzadkich rozpadów cząstek i poszukiwaniu nowych cząstek (kwarka t i dalszych generacji kwarków, higgsonów itp.). Nowe ograniczenia na masę kwarka t otrzymano przy użyciu akceleratora Tristan (Japonia) z wiązkami przeciwbieżnymi e^+e^- ($m_t \gtrsim 29 \text{ GeV}/c^2$) oraz akceleratora Tevatron (USA) z wiązkami przeciwbieżnymi $\bar{p}p$ ($m_t \gtrsim 60 \text{ GeV}/c^2$). Przedstawiono nowe dane o produkcji bozonów W i Z w zderzeniach wiązek przeciwbieżnych $p\bar{p}$ w akceleratorze Sp \bar{p} S (CERN) oraz o rozpadach mezonów pięknych B i niezachowaniu CP w rozpadach kaonów neutralnych. Dużo uwagi poświęcono analizie poprawek promienistych dla różnych procesów, które będą badane w budowanych obecnie akceleratorach LEP (CERN) i HERA (RFN).

W zakresie oddziaływań silnych, nowe wyniki dotyczyły analizy efektów spinowych, badania rozkładów krotności produkowanych cząstek, zderzeń ciężkich jonów i jednoznaczności przewidywań perturbacyjnej chromodynamiki kwantowej. Analiza spinowych funkcji struktury dostarcza interesujących informacji o strukturze kwarkowo-gluonowej nukleonów. Badanie zjawiska migotania dla rozkładów krotności cząstek produkowanych w zderzeniach wielkiej energii pozwala lepiej zrozumieć mechanizm produkcji tych cząstek. Silna zależność teoretycznych przewidywań perturbacyjnej chromodynamiki kwantowej od schematu renormalizacji i cechowania ciągle wzbudza pewien niepokój.

Podczas jednej sesji przedyskutowane zostały modele, które stanowią rozszerzenie modelu standardowego i chromodynamiki kwantowej, przy czym główną uwagę poświęcono modelom supersymetrycznym. Dyskusja koncentrowała się na analizie procesów, które mogłyby potwierdzić istnienie nowych cząstek i nowych zjawisk przewidywanych przez te modele w zakresie fizyki akceleratorowej, astrofizyki i kosmologii.

Symposium, zorganizowane przez Instytut Fizyki Teoretycznej i Instytut Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego oraz Instytut Problemów Jądrowych, uzyskało w tym roku małą dotację od Polskiego Towarzystwa Fizycznego. Uczestnikami symposium było 62 fizyków z zagranicy (z CERN-u, ZIBJ, Austrii, Francji, Grecji, Hiszpanii, Holandii, Indii, Izraela, Japonii, Kanady, NRD, RFN, Szwajcarii, Szwecji, USA, Wielkiej Brytanii, Włoch i ZSRR) oraz 58 fizyków polskich (z Białegostoku, Katowic, Kielc, Krakowa, Lublina, Łodzi i Warszawy). Łącznie przedstawiono 76 referatów przeglądowych i komunikatów z prac własnych, w tym 13 wystąpień mieli uczestnicy polscy. Materiały symposium zostały opublikowane przez World Scientific (Singapur) w kwietniu 1990 r.

Zygmunt Ajduk i Stefan Pokorski

Instytut Fizyki Teoretycznej
Uniwersytet Warszawski
Warszawa

R E C E N Z J E

M. Grabowski, R.S. Ingarden: **Mechanika kwantowa. Ujęcie w przestrzeni Hilberta**, PWN, Warszawa 1989, s. 322, wydanie I, nakład 1500 egz. cena zł. 700,—

Omawiana książka pretenduje do roli uniwersyteckiego podręcznika mechaniki kwantowej. Napisa-
na jest w dobrze znanym stylu szkoły prof. R.S. Ingardena, w którym ścisłość matematyczna
i nowoczesność używanych metod matematycznych górują nad stroną zastosowań. Głęboko przedyskuto-
wane są także postawy pojęciowe i filozoficzne aspekty przedmiotu. Wstęp zawiera interesujące
wiadomości dotyczące historii mechaniki kwantowej.

Zastosowania mechaniki kwantowej przedstawione są natomiast w znacznie skromniejszym wymia-
rze i nie wykraczają poza proste układy kwantowe, schemat rachunku zaburzeń oraz elementy teorii
rozpraszania.

Recenzowana książka mieści się więc w nurcie współczesnej fizyki matematycznej, w jej części
dotyczącej nierelatywistycznej mechaniki kwantowej. Nawiązuje ona do klasycznej monografii von
Neumanna o matematycznych podstawach mechaniki kwantowej oraz do niektórych współczesnych prac
matematyków zajmujących się zagadnieniami tej teorii w ujęciu przestrzeni Hilberta. W języku polskim
brakowało, jak dotąd, takiego, rzec można aksjomatycznego ujęcia przedmiotu przeznaczonego dla
studentów. Znana wielotomowa monografia W. Thirringa *Fizyka matematyczna*, a zwłaszcza jej tom III
Mechanika kwantowa atomów i cząsteczek, wymagają większego przygotowania matematycznego i wysiłku
ze strony czytelnika. Zawierają też znacznie więcej materiału niż recenzowana książka, która
w żadnym razie nie może pretendować do roli głównego źródła wiedzy o przedmiocie. Mylący jest więc
sam tytuł książki, jest on zbyt ogólny w stosunku do zawartego w niej materiału. Odpowiedniejszy byłby:
„Wstęp (lub Wprowadzenie) do mechaniki kwantowej”.

Podobnie, wielotomowa monografia M. Reeda i B. Simona *Methods of Modern Mathematical
Physics*, a także monografia J. Glimma i A. Jaffego *Quantum Physics. A Functional Integral Point of View*
stanowią przykłady zaawansowanych i matematycznie ścisłych ujęć mechaniki kwantowej. W tym
kontekście należy z zadowoleniem powitać pojawienie się polskiego podręcznika, który pozwala
studentowi wyrobić sobie stosowny „matematyczny smak” i przekonanie, iż zawite problemy mechaniki
kwantowej można ująć ściśle i jasno. Można powiedzieć iż jest on spopularyzowaną wersją zagadnień
poruszonych w wymienionych monografiach i stanowi wstęp do niektórych z nich.

Brak jest, moim zdaniem, wyraźnego nawiązania do monografii F.A. Berezina i M.A. Shubina
Uravnienie Schroedingera, gdzie dyskutowane są, w sposób matematycznie ścisły, rozliczne aspekty
mechaniki kwantowej, w tym samo zagadnienie kwantowania, a także zagadnienie funkcjonalnego ujęcia
teorii. Ponadto, w pracach Berezina podany został ścisły formalizm stosujący się do opisu układów
fermionowych operujący zmiennymi antyprzemiennymi (algebra Grassmanna). Ograniczanie się do opisu
tylko układów bozonowych stanowi w dobie modelu kwarków trudne do uzasadnienia zawężenie
tematyki.

Długo trzeba by wyliczać pominięte w omawianej książce zagadnienia (np. brak teorii wielu ciał,
relatywistycznej mechaniki kwantowej), w tym zagadnienia kwantowych układów otwartych opracowane
w dużej części przez jednego z współautorów książki R.S. Ingardena. Brak jest także odniesień do
współcześnie dyskutowanych zagadnień grupujących się wokół nierówności Bella, a także zagadnień
kosmologicznych. Słowem, książka jest niepełna i to zarówno od strony formalizmu mechaniki kwantowej,
jak i jego zastosowań. Pomijam już brak jakiegokolwiek nawiązania do innych ujęć mechaniki
kwantowej jak np. podejście Feynmana w języku „całki po trajektoriach”.

Wydaje się więc, że kolejne wydania podręcznika będą potrzebne i należy sądzić, że z czasem nabierze
on bardziej wyważonych proporcji w doborze materiału. Jak dotąd uczyniony został jedynie dobry
początek — cenny precedens, który przyczyni się zapewne do podniesienia matematycznego poziomu
dydaktycznych ujęć zagadnień mechaniki kwantowej.

Książka liczy 322 strony (21 arkuszy drukarskich), i kosztuje 700 zł. Papier, niestety, marny. Zredagowana jest natomiast bardzo starannie. Bibliografia zawiera 55 ważnych pozycji z mechaniki kwantowej.

Podsumowując, książkę witam z radością i życzyłbym sobie, aby kolejne jej wydania (lub ewentualnie, kolejne książki) zawarły pominięte istotne zagadnienia mechaniki kwantowej i przedstawiły je w podobnym stylu. Procesu matematyzacji mechaniki kwantowej zahamować nie można. Więcej – nie należy tego czynić, gdyż płynące zeń korzyści przewyższają kłopoty związane z uczeniem się nowoczesnej matematyki. Epoka, w której konstrukcja sprzężonego po hermitowsku operatora sprowadziła się do zmiany znaków przed i , bez dyskusji dziedziny określoności operatora wyjściowego, odchodzi w przeszłość. Matematycy opanowali już podstawy mechaniki kwantowej i uprawiają ją po swojemu, a więc ściślej. Aby korzystać z osiągnięć ich pracy trzeba opanować ich język i metody. Recenzowana książka ułatwi polskim studentom zdobycie stosownych ku temu kwalifikacji.

Włodzimierz Garczyński

Instytut Fizyki Teoretycznej
Uniwersytet Wrocławski
Wrocław

J. Dobrzycki, A. Dobrzycki: *Atlas nieba gwiazdzistego, epoka J2000.0*, mapy kreśliли Barbara Barszcz, Andrzej Potkański, PWN, Warszawa 1989, format $31 \times 42,5$ cm, 15 s. i 12 map, wydanie I, nakład 15000 egz., cena zł 5000,—

Po z górą 25 latach przerwy został w Polsce ponownie wydany atlas astronomiczny. Fakt ten trzeba powitać z prawdziwym zadowoleniem, wyrażając jednocześnie żal, że tak długo trzeba było czekać. Trudno sobie wyobrazić kontakt z gwiazdzistym niebem bez posiadania odpowiedniego atlasu.

W atlasie przedstawione są gwiazdy do 6.25 wielkości gwiazdowej, a więc widoczne gołym okiem przy sprzyjających warunkach obserwacyjnych. Atlasy tego typu przeznaczane są dla bardzo szerokiego kręgu użytkowników, począwszy od początkujących miłośników astronomii, uczniów i nauczycieli oraz studentów astronomii, a na zawodowych astronomach kończąc.

Atlas zawiera 12 map: cztery z nich obejmują okolice północnego bieguna nieba do deklinacji $+30^\circ$, cztery pokrywają obszary równikowe o deklinacji $\pm 32^\circ$ i cztery obejmują okolice południowego bieguna nieba. Oprócz tego zamieszczono w nim różne pożyteczne tabele. Są to spisy wszystkich gwiazdozbiorów, 22 najjaśniejszych gwiazd nieba, 135 gwiazd zmiennych, 58 gwiazd podwójnych i wielokrotnych, 85 gromad otwartych, 84 gromad kulistych, 29 mgławic gazowych i planetarnych oraz 75 galaktyk. W tabelach tych oprócz danych charakterystycznych dla każdej z tych grup, podane są dla każdego obiektu współrzędne równikowe dla epoki (czyli roku) 2000.0. Przejście na inną epokę umożliwiają 2 tabele z wartościami rocznej precesji w rektascensji i deklinacji.

Zamieszczona jest również mapka Plejad wraz z tabelą zawierającą współrzędne i jasności wizualne 145 gwiazd do 11-tej wielkości gwiazdowej. Dla 12 najjaśniejszych gwiazd tego pola podano ich nazwy.

Opracowanie graficzne Andrzeja Pilicha jest bardzo staranne. Okładka przyciąga oko estetycznym wyglądem. Druk jest czytelny, papier względnie dobry (niestety we wszystkich egzemplarzach jakie widziałem nieco pofałdowany). Cena w czasie wprowadzenia atlasu do sprzedaży (maj – czerwiec '89) wydawała się wygórowana. Być może, gdy recenzja ta ukaże się drukiem, taką już nie będzie.

W stopce redakcyjnej zaznaczono, że jest to wydanie pierwsze. Dla średniego i starszego pokolenia obserwatorów jest oczywiste, że obecne wydanie atlasu można uznać jako drugie zmienione wydanie *Atlasu nieba gwiazdzistego* Jerzego Dobrzyckiego, wydanego przez PWN w 1956 r. Świadczy o tym wygląd map oraz układ materiału. Zresztą Autorzy w przedmowie wyraźnie wspominają, że nawiązują do założeń i formy graficznej tamtego atlasu. Z formalnego, wydawniczego punktu widzenia nie ulega jednak wątpliwości, że jest to zupełnie nowe opracowanie. Mapy, o zbliżonej ale nie identycznej skali, zostały przygotowane zupełnie od nowa dla epoki 2000.0. Jest ich teraz 12 i obejmują całe niebo. Poprzednio było ich 8 i obejmowały tylko obszary na północ od deklinacji -40° , czyli niebo widoczne w Polsce. Na nowo

sporządzono wszystkie tabele, uaktualniając ich zawartość. Tabele „Gromady i mgławice” słusznie rozbito na osobne spisy gromad otwartych i kulistych, mgławic i galaktyk. Obiekty te oznaczono też różnymi symbolami na mapach.

Niestety, nie wszystkie zmiany są pozytywne. Rozmiary map zostały zmniejszone, tak iż obszary wspólne na sąsiadujących ze sobą arkuszach zostały zredukowane do minimum. Szkoda też, że zniknęły informacje o barwach składników niektórych gwiazd podwójnych. Zajmowały one tak niewiele miejsca, a były bardzo przydatne. Nie znalazło się też miejsce na mapki i tabelki z jasnościami gwiazd Północnego Ciągu Biegunowego, podobnie jak Plejady, przydatnego przy wyznaczaniu zasięgu lunet i przy ocenie przezroczystości atmosfery. Gwiazdy te znajdują się zawsze nad horyzontem. W usuniętej tabeli były gwiazdy do 13-tej wielkości gwiazdowej, a więc dwie wielkości słabsze od Plejad. Dyskusyjne jest też czy tabela z wartościami rocznej precesji w rektascensji, wyrażonymi w minutach, jest bardziej dogodna niż poprzednia z tymiż wartościami w sekundach.

I jeszcze parę drobiazgow: Usunięto z map nazwy najjaśniejszych gwiazd. Ekliptyka jest naniesiona, ale w obydwu wydaniach nie opisana. Nie ma obecnie żadnych objaśnień tekstowych ani przykładów. Dla początkujących i niezaawansowanych obserwatorów, nie są to może „drobiazgi”. Natomiast słusznie zrezygnowano z aż 4 stopni jasności Drogi Mlecznej, pozostając przy dwóch.

Recenzowany atlas można też porównać z wydaniem w 1963 r. przez Państwowe Zakłady Wydawnictw Szkolnych *Atlasem nieba* Macieja Mazura. Nie znalazłem żadnej obszerniejszej recenzji atlasu Mazura. Osobiście uważałem go pod pewnymi względami za bardziej udany, ale obarczony jedną zasadniczą wadą – był za duży. Dlatego w teren brało się raczej atlas Dobrzyckiego ze względu na jego względną poręczność. Tymczasem recenzowane tu wydanie ma rozmiary atlasu Mazura. Jest to duża wada. Ostatecznie można by nawet zaakceptować tak duży format, gdyby atlas miał ruchomy grzbiet (np. spiralę umożliwiającą przekładanie kart, tak by rozmiary atlasu były stałe niezależnie od tego czy jest zamknięty czy otwarty na dowolnej stronie). Wzorem pod tym względem mógłby być *Sternatlas* (autorzy: S. Marx, W. Pfau) wydany już kilkakrotnie przez wydawnictwo Johann Ambrosius Barth w Lipsku. Jerzy i Adam Dobrzycki nie wymieniają go w bibliografii; niektóre cytowane tam atlasy mają taki grzbiet.

Jak się ma ten atlas w stosunku do innych atlasów zagranicznych? Z wieloma jest porównywalny, tzn. w niczym im nie ustępuje, a być może, jest nawet ładniejszy.

Skąd więc te wszystkie krytyczne uwagi? Otóż recenzowany atlas jest przede wszystkim nieporęczny (ostatecznie barwy gwiazd można samemu dopisać, ale formatu ani sposobu oprawy zmienić nie można). Poza tym wobec chronicznego braku jakichkolwiek innych podręcznych informatorów dla obserwatorów, wymagania nasze są większe.

Obaj Autorzy, ojciec i syn, są zawodowymi astronomami. Profesor Jerzy Dobrzycki pracuje w Instytucie Historii Nauki, Oświaty i Techniki PAN w Warszawie, a mgr Adam Dobrzycki w Centrum Astronomicznym PAN im. Mikołaja Kopernika w Warszawie. Trudno mi ustalić w jakim stopniu za niedostatki atlasu są odpowiedzialni Autorzy, nie będący – o ile mi wiadomo – obserwatorami, a w jakim Wydawnictwo.

Wreszcie kilka życzeń na przyszłość:

1. W atlasach tego typu bardzo są przydatne celuloidowe wkładki z zagęszczoną siatką, ułatwiające lokalizację na mapach nie zawartych tam obiektów, na podstawie ich współrzędnych. Większość znanych mi atlasów posiada takie wkładki.
2. W przypadku ruchomego grzbietu poszczególne mapy nieba powinny być od siebie oddzielone całostronicowymi arkuszami celuloidowymi, na których można nanosić pisakiem np. drogi planet i komet wśród gwiazd i wiele innych danych, które można potem bez pozostawiania śladu usunąć. Są takie arkusze w atlasie Marxa i Pfaua.
3. Obecne wydanie zamieszcza dla każdej mapy legendę z objaśnieniem znaków. Jest to postęp. Chętnie widzielibyśmy jednak takie obiekty jak gromady, mgławice, galaktyki, oznaczone różnymi barwami.
4. Ponumerowanie gwiazd w Plejadach w tabeli i na mapce ułatwiłoby znakomicie pracę.
5. W atlasie astronomicznym oprócz map nieba przydałaby się bardzo mapa powierzchni widocznej części Księżyca z listą kilkuset najciekawszych obiektów. W jednej z recenzji wydania z 1956 r. postulat ten już wtedy się pojawił. Ma taką mapę atlas Mazura.
6. W spisie gwiazdozbiorów przydałaby się dodatkowa kolumna z dopełniaczem łacińskiej nazwy poszczególnych gwiazdozbiorów. Jaki procent użytkowników atlasu wie dziś na przykład, że prawidłową

formą dopełniacza od „Canes Venatici” jest „Canum Venaticorum”? Łacińska terminologia jest powszechnie w świecie stosowana. Zresztą w tym wydaniu atlasu nazwy gwiazdozbiorów na mapach są podane po łacinie, w poprzednim były po polsku.

7. Naniesienie na mapy równika galaktycznego i biegunów Galaktyki zostałyby bardzo życzliwie przyjęte przez wiele osób.

Poza wyżej wymienionymi postulatami, które winny być, w miarę możliwości, spełnione w atlasie tego typu, trzeba sformułować jeszcze dodatkowe życzenie. Polscy obserwatorzy nieba oczekują atlasu zawierającego gwiazdy choćby o jedną wielkość gwiazdową słabsze od obecnej granicznej wartości 6.25. Wielu z nich dysponuje lornetkami lub lunetami i nie stać ich na zakup atlasu o większym zasięgu za kilkadziesiąt dolarów.

Podsumowując powiemy, że nowy atlas astronomiczny Jerzego i Adama Dobrzyckich wypełnił dotkliwą lukę, jaka powstała w ostatnim ćwierćwieczu na astronomicznym rynku księgarskim. Piętnastotysięczny nakład szybko znika z półek księgarskich. Nie należy jednak wznawiać tego atlasu bez jego gruntownego przepracowania, a nie tylko uaktualnienia. Chyba, że ukaże się wcześniej, lub równocześnie, inny atlas, który w większym stopniu będzie spełniać oczekiwania szerokiego grona obserwatorów.

Alojzy Burnicki

Instytut Astronomii UMK
Toruń

LIST DO REDAKCJI

Czy Lorentz nie rozumiał szczególnej teorii względności?

Artykuł Stanisława L. Bazańskiego „Czy teoria względności wymaga naprawy?” [1], dotyczący problemu tzw. „poprawiaczy teorii względności”, zawiera dwie niebanalne tezy, z którymi nie sposób się zgodzić.

- a) „Z porównania struktur geometrycznych czasoprzestrzeni Minkowskiego i czasoprzestrzeni Newtona wynika, że czasoprzestrzeń teorii względności nie może być wyposażona w obie te struktury jednocześnie”.
- b) W eksperymencie Kennedy’ego-Thorndike’a „wyniki pomiarów potwierdziły teorię względności, przecząc klasycznej hipotezie skrócenia Lorentza-FitzGerala”.

Zacznijmy od tezy drugiej. To prawda, że do wyjaśnienia wyników wspomnianego eksperymentu hipoteza skrócenia nie wystarcza [2]; konieczne jest uzupełnienie jej o hipotezę „czasu lokalnego” przewidującą spowolnienie procesów w poruszającej się materii, odpowiadające relatywistycznemu efektowi dylatacji czasu [3]. Bezpośrednim powodem, dla którego wyniki te potwierdzają teorię względności, jest właśnie potwierdzenie przez nie wystąpienia zakładanych przez te dwie hipotezy efektów, które można też wyprowadzić jako przewidywania szczególnej teorii względności [4]. Gdyby więc przeczyły one którejkolwiek z nich, to automatycznie przeczyłyby również teorii względności.

Przejdźmy do tezy pierwszej. Z kontekstu wynika, iż Autor utożsamia czasoprzestrzeń Newtona z czasoprzestrzenią Galileusza [2], która jest minimalną strukturą czasoprzestrzeni odpowiadającą mechanice nierelatywistycznej. Jak wiadomo jednak, Newton zakładał istnienie absolutnej przestrzeni; czasoprzestrzeń Newtona należałoby więc raczej utożsamiać z czasoprzestrzenią Arystotelesa, którą można otrzymać z czasoprzestrzeni Galileusza, wzbogacając ją o eter geometryczny jako element struktury czasoprzestrzeni odpowiadający absolutnemu spoczynkowi.

Jak Autor słusznie zauważył w przypisie [1], taką właśnie strukturę musiałaby mieć czasoprzestrzeń wyposażona jednocześnie w strukturę czasoprzestrzeni Minkowskiego i czasoprzestrzeni Galileusza (są to jej dwie różne, dające się wyodrębnić podstruktury). Z czasoprzestrzeni Minkowskiego strukturę tę można otrzymać na dwa równoważne sposoby – wzbogacając ją bądź o eter, bądź o czas absolutny [2]. Oczywiście nie jest ona symetryczna ani względem przekształceń Lorentza, ani Galileusza; stąd jednak nie wynika jeszcze, że w czasoprzestrzeni o takiej strukturze nie mogłaby być spełniona zasada względności. Zasada ta bezpośrednio odnosi się nie do struktury czasoprzestrzeni, lecz do postaci praw przyrody – zakłada mianowicie ich niezmienniczość względem odpowiednich przekształceń kinematycznych. Rzecz jasna, przypisanie czasoprzestrzeni zbyt bogatej struktury uniemożliwiłoby wyjaśnienie tej niezmienniczości jako konsekwencji symetrii czasoprzestrzeni. Niezależnie jednak od oceny wartości takiego wyjaśnienia, teza, jakoby nie było możliwe by zjawiska fizyczne przebiegały zgodnie z takimi niezmienniczymi prawami w czasoprzestrzeni o symetrii niewystarczającej do wyjaśnienia ich niezmienniczości, nie jest trywialna i należałoby ją dopiero udowodnić.

Konsekwencją obowiązywania zasady względności Einsteina w świecie o strukturze czasoprzestrzeni Arystotelesa byłaby нефizyczność pewnych elementów tej struktury, tj. zasadnicza niemożliwość ich określenia na podstawie eksperymentów fizycznych; do takich „metafizycznych” elementów należałby m.in. eter (absolutny spoczynek) i absolutny czas. Czasoprzestrzeń Minkowskiego byłaby w takim przypadku jej fizyczną podstrukturą, powstałą przez eliminację wszystkich elementów нефizycznych. Podobnie, gdyby obowiązywała zasada względności Newtona (Galileusza [2]), fizyczną podstrukturą byłaby czasoprzestrzeń Galileusza.

Szczególną teorię względności można w całości wyrazić w języku nie zawierającym takich terminów jak „eter” czy „czas absolutny”. W tym sensie nie przypisuje ona światu struktury geometrycznej bogatszej niż czasoprzestrzeń Minkowskiego. Nie znaczy to jednak, że odmawia ona istnienia elementom poza tą minimalną strukturą wykraczającym, lecz jedynie, że się o nich nie wypowiada. Rozstrzygnięcia na ich

temat nie należą do samej teorii względności, lecz do dziedziny jej interpretacji, sformułowanej w języku bogatszym, zawierającym potrzebne terminy.

Jedną z takich interpretacji jest sformułowana przez Minkowskiego interpretacja geometryczna; odmawia ona istnienia wszelkim niefizycznym elementom struktury czasoprzestrzeni. Z teorią względności w tej interpretacji koncepcje eteru i czasu absolutnego są rzeczywiście nie do pogodzenia — gdyż w jej ramach nieistnienie tych elementów po prostu się zakłada. Pogląd, jakoby wykluczała je sama teoria względności, bierze się z dość rozpowszechnionego [5] utożsamiania tej teorii z interpretacją Minkowskiego.

Niekiedy utożsamienie to bywa świadome; na ogół jednak wynika ono z niewiedzy na temat innej interpretacji, sformułowanej przez H.A. Lorentza w cyklu wykładów o zasadzie względności, wygłoszonych na uniwersytecie w Lejdzie w latach 1910–12 [6]. Czasoprzestrzeni przypisuje ona strukturę czasoprzestrzeni Arystotelesa z czasoprzestrzenią Minkowskiego jako jej fizyczną podstrukturą: jest więc w znacznej mierze analogiczna do interpretacji, jaką mechanice nierelatywistycznej nadał Newton (z tym, że tam fizyczną podstrukturą była czasoprzestrzeń Galileusza).

We wspomnianych wykładach, Lorentz przedstawia też interpretację Minkowskiego i przeprowadza wnikliwą dyskusję obu interpretacji, nie pozostawiającą cienia wątpliwości co do tego, czy rozumiał on to, z czym się nie zgadzał. Nie jest więc prawdą, jakoby „istotną treść” szczególnej teorii względności zrozumiał dopiero pod koniec życia, wskutek czego miał „skłaniać się ku relatywizmowi” [1]; nawiasem mówiąc, przypuszczenie takie w stosunku do specjalisty tej klasy wydaje się cokolwiek niestosowne. Lorentz po prostu zaakceptował teorię względności, nadając jej jednak własną interpretację, pozwalającą mu nie porzucić teorii eteru.

Z czasem interpretacja Lorentza popadła w zupełne zapomnienie. Sprzyjała temu zastanawiająca powściągliwość autorów podręczników i opracowań na temat teorii względności w wypowiedziach dotyczących stosunku tej teorii do koncepcji eteru. W publikacjach tego rodzaju interpretację tę z reguły pomija się milczeniem, a interpretację Minkowskiego przedstawia się w taki sposób, jak gdyby była to jedyna z logicznego punktu widzenia dopuszczalna interpretacja teorii względności. Indagowani na temat interpretacji Lorentza specjaliści na ogół unikają jednoznacznej wypowiedzi, a jeśli już są do niej zmuszeni, określają ją jako „nieciekawą”.

W tym kontekście, w nowym świetle zobaczyć można problem „poprawiaczy teorii względności”. Autorzy ci na ogół po prostu wciąż na nowo odkrywają interpretację Lorentza, po czym próbują to swoje odkrycie ogłosić światu, który sprawia wrażenie, jak gdyby o dostrzeżonych przez nich faktach zupełnie nic nie wiedział. Trudno się dziwić, że obojętność specjalistów skłonni są czasem interpretować jako „zmowę milczenia”.

Co gorsza, zamiast obojętności nierzadko spotykają się oni z pełną lekceważeniem krytyką, zdradzającą nie tylko brak zrozumienia krytykowanych poglądów, ale wręcz brak intencji ich zrozumienia. Oczywiście krytyka taka odnosi zwykle skutek odwrotny do zamierzonego. Jeśli więc redakcje pragną skutecznie chronić się przed zalewem tekstami „poprawiaczy”, to zamiast publikować artykuły dające im „odpór” w oparciu o wadliwą argumentację, powinny raczej zadbać o upowszechnienie rzetelnej wiedzy na temat interpretacji Lorentza.

Jan Czerniawski

Instytut Filozofii UJ
Kraków

Józef Kajfoš

Instytut Fizyki Jądrowej
Kraków

Literatura

- [1] S.L. Bazański, *Postępy Fizyki* 38, 35 (1987).
[2] W. Koczyński, A. Trautman, *Czasoprzestrzeń i grawitacja*, PWN, Warszawa 1981.

- [3] E.F. Taylor, J.A. Wheeler, *Fizyka czasoprzestrzeni*, PWN, Warszawa 1975.
- [4] A. Einstein, *Relativitätstheorie*, w: E. Warburg (red.), *Die Physik*, B.G. Teubner, Leipzig 1915; W. Pauli, *Theory of Relativity*, Pergamon Press, London 1958.
- [5] *Encyklopedia Fizyki Współczesnej*, PWN, Warszawa 1983, s. 37.
- [6] H.A. Lorentz, *The Principle of Relativity for Uniform Translations*, w: *Lectures on Theoretical Physics*, t. 3, Macmillan, London 1931.

KRONIKA

PTF

Medale Smoluchowskiego
dla Królikowskiego, Hrynkiewicza i Szymańskiego

W ostatnim roku Polskie Towarzystwo Fizyczne przyznało Medal im. Mariana Smoluchowskiego trzem polskim fizykom – Wojciechowi Królikowskiemu (za r. 1987), Andrzejowi Hrynkiewiczowi (za r. 1988) i Zdzisławowi Szymańskiemu (za r. 1989).

Wojciech Królikowski jest profesorem zwyczajnym Uniwersytetu Warszawskiego, członkiem rzeczywistym PAN. Ma doniosłe osiągnięcia w kwantowej teorii pola i w fizyce cząstek elementarnych. Przewidział istnienie neutrino mionowego (w 1960 r.). Wprowadził pojęcie przestrzeni słabego izospinu. Zajmuje się kwarkową strukturą hadronów, problemem masy kwarków i leptonów, problemem istnienia kilku generacji fermionów oraz zagadnieniem substruktury kwarków.

Andrzej Hrynkiewicz jest profesorem zwyczajnym Uniwersytetu Jagiellońskiego i Instytutu Fizyki Jądrowej, członkiem rzeczywistym PAN. Prowadził badania doświadczalne w zakresie magnetycznego rezonansu jądrowego (był inicjatorem tej metody w Polsce), spektroskopii jądrowej i spektroskopii mössbauerowskiej. Wprowadził w Polsce wiele metod badania fazy skondensowanej materii. Osobny dział jego prac stanowią badania wzbudzenia kulombowskiego jąder atomowych. Prowadzi też działalność popularyzującą energetykę jądrową. Był wiceprezensem Zarządu Głównego PTF w latach 1977–81.

Zdzisław Szymański jest profesorem zwyczajnym Uniwersytetu Warszawskiego, członkiem rzeczywistym PAN. Prowadzi badania dotyczące teorii struktury jądra atomowego oraz deformacji jąder. Jego prace przyczyniły się do rozwinięcia hipotezy istnienia „wyspy” stosunkowo długo żyjących jąder ciężkich o liczbie ok. 114 protonów i ok. 184 neutronów. Na początku lat siedemdziesiątych rozpoczął badania nad stanami wysokospinowymi i jest jednym z najwybitniejszych w świecie specjalistów w tej dziedzinie. Znany jest jako doskonały wykładowca i kierownik seminariów.

Nagrody dydaktyczne PTF

Zarząd Główny PTF na wniosek Komisji Nagród Dydaktycznych przyznał w 1989 r. nagrody dla wyróżniających się nauczycieli.

Nagrody I stopnia otrzymali:

mgr Stanisław Ptasznik (LO w Sędziszowie Małopolskim) za twórcze zaangażowanie w opracowanie materiałów dydaktycznych dla nauczycieli fizyki;

mgr Barbara Zygmunt (Zespół Szkół Elektronicznych im. PPR w Warszawie) za wybitne osiągnięcia w pracy z uczniem uzdolnionym;

mgr Juliusz Domański (IV LO w Toruniu) za wybitne osiągnięcia w popularyzowaniu wiedzy fizycznej wśród uczniów i nauczycieli fizyki.

Nagrody II stopnia otrzymali:

mgr Romuald Berghausen (Szkoła Podstawowa Nr 39 w Gdańsku) za osiągnięcia w popularyzowaniu wiedzy fizycznej wśród uczniów i nauczycieli fizyki;

mgr Mieczysław Prajsnar (V LO w Szczecinie) za osiągnięcia w pracy z młodzieżą uzdolnioną;

mgr Małgorzata Włodarczyk (Opole) za twórcze zaangażowanie w organizowaniu Turniejów Fizycznych dla uczniów szkół Opolszczyzny.

Wręczenie nagród odbyło się w czasie uroczystego otwarcia XXX Zjazdu Fizyków Polskich w Warszawie.

Komisje PTF

Zarząd Główny Polskiego Towarzystwa Fizycznego powołał do działania w obecnej kadencji następujące komisje (w nawiasach nazwiska przewodniczących):

Historii Fizyki (R.S. Ingarden)

Współpracy z Przemysłem (A. Oleś)

Nauczania Fizyki w Akademiami Medycznych i Akademiami Rolniczych (J. Terlecki)

Programów, Podręczników i Pomocy Dydaktycznych (T. Pniewski)

Stypendiów (S.G. Rohoziński)

Nagród i Odznaczeń (T. Skaliński)

Nagród Dydaktycznych (T. Białecka)

Nauczania Fizyki w Wyższych Uczelniach Technicznych (L. Maksymowicz)
 Ochrony Środowiska (J. Werle)
 Komitet Główny Olimpiady Fizycznej (J. Kołodziejczak)

B. W.

Nagrody magisterskie PTF

Nagrody PTF za wyróżniające się prace magisterskie otrzymali w 1989 r.:

mgr Borysław Czyżak (IFM PAN, Poznań) za pracę „Badania wysokociśnieniowe nadprzewodników wysokotemperaturowych YBaCuO oraz TiCaBaCuO ”;

mgr Jacek Piechota (IF PAN, Warszawa) za pracę „Współistnienie nadprzewodnictwa i magnetyzmu w $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_7$ ”;

mgr Jacek Golak (IF UJ, Kraków) za pracę „Wpływ łamania niezależności ładunkowej sił jądrowych na rozszczepienie n-d”;

mgr Radosław Szymtkowski (IFTiA UG, Gdańsk) za pracę „Zastosowanie nielokalnych pseudopotencjałów do opisu rozpraszania niskoenergetycznych elektronów na atomach gazów szlachetnych”;

mgr Ryszard Trawiński (IF UMK, Toruń) za pracę „Efekt pochylecia linii widmowych w monochromatorach skaningowych w „wertikalnym” ustawieniu Eberta i jego automatyczna korekcja”.

Nagroda Specjalna PTF

Komisja Nagród i Odznaczeń PTF przyznała w 1989 r.

Nagrodę Specjalną PTF prof. Bogdanowi Adamczykowi (UMCS, Lublin) za wybitne i wieloletnie osiągnięcia w dziedzinie popularyzacji fizyki.

Nominacje profesorskie

Na wniosek prezesa Rady Ministrów zostały przyznane tytuły naukowe profesorów.

Tytuł profesora zwyczajnego nauk fizycznych otrzymali: Andrzej Graja (Inst. Fizyki Molekularnej PAN, Poznań), Florian Ratajczyk (Pol. Wrocławska), Jerzy Wdowczyk (Inst. Problemów Jądrowych), Kazimierz Franciszek Wojciechowski (Uniw. Wrocławski).

Tytuł profesora nadzwyczajnego nauk fizycznych otrzymali: Tomir Coghen i Michał Turała (Inst. Fizyki Jądrowej, Kraków), Jerzy Dembczyński (Pol. Poznańska), Krzysztof Fijałkowski (Uniw. Jagielloński), Tomasz Hofmokr (Uniw. Warszawski), Andrzej Pękalski (Uniw. Wrocławski), Maksymilian Piłat (UMCS, Lublin), Tadeusz Lulek, Edward Ozimek i Jadwiga Stankowska (UAM, Poznań).

Akty nominacji zostały wręczone 13 i 28 listopada 1989, 14 grudnia 1989 i 19 marca 1990 r.

Nowi członkowie zagraniczni NAS

(Amerykańska) Narodowa Akademia Nauk wybrała nowych członków zagranicznych. Spośród fizyków są to: Wolfgang Kaiser (Politechnika w Monachium), K. Alex Müller (Uniwersytet w Zurychu) i Erwin Neher (Instytut Maxa Plancka Biofizyki i Chemii).

Phys. Today 42, No 9 (1989)

B. W.

Wykład im. Mariana Smoluchowskiego 1989

Dnia 15 września 1989, bezpośrednio po zamknięciu XXX Zjazdu Fizyków Polskich, w Auli Uniwersytetu Warszawskiego, wykład im. Mariana Smoluchowskiego pt. „Fuzja: nadzieja czy iluzja?” wygłosił prof. Ryszard Gajewski (Departament Energii, Waszyngton, USA).

Ryszard Gajewski, absolwent Politechniki Warszawskiej, doktor fizyki Uniwersytetu Warszawskiego, sekretarz redakcji *Postępów Fizyki* (1957), wyemigrował z Polski w 1968 r.

B. W.

Dwudziestolecie Wydziału Matematyczno-Fizycznego Politechniki Śląskiej

Wydział Matematyczno-Fizyczny Politechniki Śląskiej w Gliwicach powstał w 1969 r. jednocząc matematyków i fizyków, a także specjalistów z zakresu geometrii wykreślnej, a od 1974 r. również z zakresu mechaniki teoretycznej i stosowanej. W skład Wydziału wchodzi: Instytut Fizyki (dyrektor – prof. Andrzej Zastawny), Instytut Matematyki (dyrektor – doc. Ernest Płonka), Instytut

Mechaniki Teoretycznej (dyrektor — prof. Bohdan Mochnicki), Katedra Geometrii Wykreślnej (kierownik — prof. Marian Palej). Na Wydziale pracuje 150 nauczycieli akademickich, w tym 16 profesorów i docentów. Ponadto Wydział zatrudnia 35 pracowników technicznych i administracyjnych. W okresie dwudziestolecia nastąpił bardzo istotny rozwój kadry naukowej. Stopień doktora uzyskało 106 osób, a doktora habilitowanego 10 osób. Sześciu pracowników uzyskało tytuły profesora nadzwyczajnego, a dwóch profesora zwyczajnego. Zostały rozwinięte na Wydziale nowe kierunki badań, często jedyne w skali kraju, jak akustyka kwantowa i akustyka ciała stałego, akustoelektronika, datowanie metodą ^{14}C i metodą termoluminescencji, badanie dynamiki układów mechanicznych i wiele innych. Wydział Matematyczno-Fizyczny kształci studentów w zakresie trzech specjalności: fizyki technicznej, matematyki stosowanej i mechaniki stosowanej. Studia na Wydziale ukończyło dotychczas 520 osób. W Instytucie Fizyki Politechnii Śląskiej jest zatrudnionych 75 pracowników, w tym ośmiu pracowników samodzielnych. Dyrektorem Instytutu jest od 1981 r. prof. Andrzej Zastawny, funkcję zastępcy do spraw nauki pełni prof. Aleksander Opilski, a zastępcą dyrektora do spraw nauczania jest doc. Zygmunt Kleszczewski. Kształcenie studentów w zakresie fizyki technicznej ukierunkowane jest na fizyczne metody pomiarów i badań w przemyśle i ochronie środowiska: badania niszczące, czujniki i mierniki różnych wielkości fizycznych, w szczególności czujniki optoelektroniczne i miernictwo radioizotopowe. Takie ukierunkowanie specjalności wiąże się z potrzebami przemysłu regionu śląskiego. Instytut corocznie organizuje Zimowe Szkoły z zakresu Akustyki Molekularnej i Kwantowej oraz Konferencje z zakresu Geochronometrii, a wykłady z demonstracjami dla młodzieży szkolnej prowadzone są od 1968 r.

Z okazji jubileuszu Wydziału odbyła się 6 października 1989 r. (pod protektorem J.M. Rektora Politechniki Śląskiej prof. Tadeusza Chmielniaka) uroczysta sesja naukowa, połączona ze zjazdem absolwentów Wydziału Matematyczno-Fizycznego.

Eugeniusz Soczkiewicz

CERN dla lecnictwa

Synchrocyklotron (SC) przyspieszający protony do energii 600 MeV w CERN-ie będzie produ-

kować do celów diagnostyki lekarskiej izotop ^{18}F z tarcz wzbogaconych w ^{18}O . Krótkożyłowy izotop fluoru jest używany w emisyjnej tomografii pozytonowej (PET) w kantonalnym szpitalu w Genewie. CERN działał wspólnie z tym szpitalem przy opracowaniu metody PET, ale izotop ^{18}F , który ma czas połowicznego zaniku 110 min, był dostarczany z Instytutu Paula Scherrera (okolice Zurychu). Transport zajmował ok. 3 godzin, były więc olbrzymie straty w natężeniu przewożonych źródeł. Teraz, gdy ^{18}F będzie produkowany niemal na miejscu, będzie można w szpitalu genewskim stosować metodę PET znacznie szerzej.

CERN Courier 29, No 6 (1989)

B. W.

Optyka fizyczna i fizycy w CLO

Tradycyjny (akademicki) podział optyki na geometryczną, fizyczną, fizjologiczną i instrumentalną jest współcześnie mniej wyraźny niż niegdyś. Niemniej, można uważać, iż optyka fizyczna wiąże się z falową naturą światła i fotonowym (kwantowym) oddziaływaniem światła z materią. Takie więc podstawowe zjawiska optyczne jak polaryzacja, interferencja i dyfrakcja światła oraz zjawiska absorpcji, rozproszenia, wzbudzenia i reemisyjii promieniowania świetlnego wchodzą w zakres optyki fizycznej. W ostatnim ćwierćwieczu wyłoniły się z niej i usamodzielniały olbrzymie działy, np. optyka fourierowska (mająca ścisłe związki z optyką geometryczną czy soczewkową), optyka koherentna z licznymi odgałęzieniami, optyka laserowa (nieśluszenie zwana elektroniką kwantową) czy też optyka nieliniowa. Natomiast wyraźne zacieranie się granic w wymienionych wyżej podziałach optyki szczególnie uwidacznia się w holografii, optyce światłowodowej i zintegrowanej (scalonej). Tak też należy spoglądać na zakres działalności Zakładu Optyki Fizycznej Centralnego Laboratorium Optyki i na jego tradycyjną nazwę.

Zakład ten wyłonił się ponad 20 lat temu z byłego Zakładu Optyki Stosowanej, ale jego początki tkwią w Pracowni Optyki Fizycznej i Pomiarów Optycznych historycznego już Zakładu Optyki Instytutu Mechaniki Precyzyjnej, z którego to zakładu wywodzi się Centralne Laboratorium Optyki.

Zakład Optyki Fizycznej zatrudnia obecnie 26 osób, w tym 8 pań. Niemal cała załoga jest po studiach wyższych (uniwersyteckich lub politechnicznych). W Zakładzie nie ma więc techników,

laborantów, kreślarzy — ich rolę spełniają magi-
strowie, doktorzy (jest ich 6), adiunkci (jest ich 9),
a nawet kierownik Zakładu.

Z nazwy Zakładu można by sądzić, iż pracują
w nim przede wszystkim fizycy. Początkowo, tzn.
przed dwudziestu laty, rzeczywiście tak było,
ale w miarę systematycznego rozwoju Zakładu
ukształtowała się proporcja mniej więcej pół na
pół: fizycy i technicy. Pierwsi mają wykształcenie
uniwersyteckie, a ostatnio także politechniczne
(z Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Sto-
sowanej PW), natomiast drudzy są inżynierami
optykami z Wydziału Mechaniki Precyzyjnej PW.
Proporcja taka wynika nie tylko z zasadności
skutecznego działania naukowo-badawczego
i wdrożeniowego, ale również z chęci wykazania, iż
fizycy i inżynierowie mogą zgodnie współpracować
i że ich działanie może wzajemnie się uzupełniać.
Fizycy, chyba w większości, zrozumieli (w Polsce
pewnie o pół wieku za późno), że fizyka powinna
służyć przemysłowi, a zatem inżynierom, którzy
przede wszystkim ów przemysł kształtują. Stąd też
m.in. wynikły konferencje ogólnokrajowe „Fizyka
dla Przemysłu”, organizowane co dwa lata przez
Polskie Towarzystwo Fizyczne. W dwóch ostat-
nich (Poznań i Gliwice) optycy nie mogli jednak
wziąć udziału, gdyż zbiegły się co do dnia z pol-
sko-czechosłowackimi konferencjami optycznymi.
Jest to przykład oddający należycie nasze narodo-
we zdolności koordynatorskie i organizacyjne.
Wspomniane konferencje fizyków na użytek prze-
mysłu mają nikły rezonans wśród inżynierów. Mo-
że z lepszym uznaniem spotka się zainaugurowana
przez Wydawnictwa Naukowo-Techniczne seria
małych monografii objętych hasłem, czy może
raczej wezwaniem, „Fizyka dla Przemysłu”. Wspom-
inam o tym dlatego, że żadne chyba z poczynań
inżynierskich i przemysłowych nie jest w swoich
podstawach tak przepełnione fizyką jak przemysł
optyczny.

Zakład Optyki Fizycznej CLO składa się
obecnie z 4 pracowni: 1) Zastosowań dyfrakcji
i rozproszenia światła, 2) Mikroskopii, 3) Holo-
grafii, 4) Optyki gradientowej i światłowodowej.

Zakres działalności naukowej Zakładu jest roz-
legły, obejmuje bowiem szeroko pojętą mikrosko-
pię świetlną, mikrointerferometrię, holografie, in-
terferometrię holograficzną, wytwarzanie hologra-
ficznych siatek dyfrakcyjnych, dyfraktometrię
fourierowską, spektrofotometrię, optykę gradien-
tową, metrologię optyczną na użytek techniki
i technologii światłowodowej, optykę zintegrowa-
ną. Warto jeszcze nadmienić, że w ciągu ostatnich
5 lat ukazało się w czasopiśmie fachowych o mię-

dzynarodowym zasięgu ponad 50 publikacji pra-
cowników Zakładu. Oprócz liczby publikacji i ich
rangi naukowej ważne jest również to, co praktycz-
nego dały prace naukowo-badawcze Zakładu.
W przeszłości dały one sporo: nowe i oryginalne
rozwiązania konstrukcyjne i technologiczne
w dziedzinie mikroskopii i mikrointerferometrii,
przejmowane niemal na gorąco przez przemysł
optyczny (PZO). Jednak mniej więcej od 10 lat
przemysł optyczny niewiele już od nas potrzebował
i włączyliśmy się do węzłowych programów nauko-
wo-badawczych, które w większości mają swoją
kontynuację w obecnych centralnych i resortowych
programach badawczo-rozwojowych.

Jestem głęboko przekonany, że praca nauko-
wo-badawcza w CLO ma tylko wtedy swą pełną
wartość, gdy z jej wyników korzysta wielu.

Maksymilian Pluta

Holenderski rozciągacz impulsów

W lipcu 1989 rozpoczęto budowę Amsterdam-
skiego Rozciągacza Impulsów — Amsterdam Pulse
Stretcher (AmPS). Będzie to w zasadzie pierścień
magazynujący o obwodzie 212 m, który będzie
używany w połączeniu z istniejącym już akcelera-
torem średniej energii. Zadaniem urzędzenia
AmPS będzie umożliwienie doświadczeń z wią-
zkami elektronów „fali ciągłej” o energiach aż do
900 MeV. Wiązkę elektronów można będzie albo
wyprowadzić z pierścienia i stosować do ekspery-
mentów w istniejącym już budynku laboratorium,
albo też przechować wewnątrz pierścienia i użyć
w doświadczeniach z wewnętrznymi tarczami.

Roboty budowlane będą zakończone w 1990 r.,
pierwsze próby pierścienia przewidziane są na
1991 r., a pełne użytkowanie na 1992 r.

Europhys. News 20, No 10 (1989)

B. W.

Współpraca Laboratorium Fermiego z przemysłem

Doroczne spotkanie pracowników nauko-
wych Laboratorium Fermiego (Fermilab) pod Chi-
cago z przedstawicielami instytucji przemysłowych
współpracujących z nim odbyło się w 1989 r.
w dwóch grupach. Przedmiotem dyskusji były
nowe technologie związane z fizyką wysokich
energii.

Jedna grupa zajmowała się zastosowaniami
akceleratorów w badaniach naukowych, w prze-
myśle i w medycynie, przy czym uwzględniono

zarówno wielkie urządzenia jak i małe akceleratory. Poruszano bardzo różne tematy, jak wykrywanie materiałów wybuchowych w bagażu podróżnych, mikroskopię elektronową wysokiej zdolności rozdzielczej, rosnącą rolę wykorzystania promieniowania synchrotronowego, akceleratory przystosowane do użytku medycyny, produkcję trytu w akceleratorach liniowych, datowanie w archeologii przy pomocy akceleratorów.

Przedmiotem drugiej sesji były nowości w dziedzinie komputerów i elektroniki.

Dzięki inicjatywie poprzedniego dyrektora Laboratorium, Leona Ledermana, powstało w 1980 r. stowarzyszenie firm przemysłowych stale współpracujących z tym Laboratorium. Stowarzyszenie skupia obecnie 40 firm i instytucji. Celem jest ułatwienie przekazywania informacji naukowych i technologii.

CERN Courier 29, No 8 (1989)

B. W.

Kwant w USA

Znane ze swojego wysokiego poziomu i wartości dydaktycznych radzieckie czasopismo fizyczno-matematyczne dla młodzieży — *Kwant* (którego redaktorem naczelnym jest Jurij Ossipian) będzie się ukazywało w USA w tłumaczeniu angielskim. Jest to inicjatywa Narodowego Stowarzyszenia Nauczycieli Przedmiotów Ścisłych, Amerykańskiego Stowarzyszenia Nauczycieli Fizyki i Narodowej Rady Nauczycieli Matematyki. Na pierwsze 2 lata zapewniona jest dotacja National Science Foundation, co pozwoli ustabilizować sprawy wydawnicze.

Quantum (taki jest tytuł angielski tego czasopisma) jako redaktora działu fizyki będzie miało Sheldona Glashowa (Nagroda Nobla 1979).

O ile można zorientować się z notatki w *Physics Today*, *Quantum* nie będzie dokładną wersją angielską *Kwantu*. Będzie zawierać tłumaczenia większości materiału z *Kwantu* (także oryginalne, charakterystyczne rysunki), ale również nieco materiału specjalnie pisanego w USA dla wersji anglojęzycznej.

Przewiduje się, że początkowy nakład *Quantum* będzie 100 000 egz. (*Kwant* ma w ZSRR nakład 200 000 egz.) i że poza USA będzie się również rozchodzić w Kanadzie, Australii, niektórych krajach europyjskich oraz w Japonii.

Phys. Today 42, No 10 (1989)

B. W.

Nowe czasopismo

We wrześniu 1989 ukazał się pierwszy zeszyt nowego czasopisma pt. *Particle World*, poświęconego fizyce cząstek elementarnych. Podtytuł jego: „Communications in subatomic physics” jest trochę mylący, gdyż pismo nie będzie obejmować fizyki jądrowej.

Pismo ma być miesięcznikiem. Redaktorem naczelnym jest prof. Robert Klapisch z CERN-u, a wydawcą znane brytyjskie wydawnictwo naukowe: Gordon and Breach Science Publishers. Zeszyty są formatu A4, na razie cienkie, ok. 35 stron każdy.

Celem czasopisma, jak dowiadujemy się z przedmowy redaktora, jest dostarczenie środowisku fizyków „cząstkowych” sposobu szybkiej publikacji prac oraz dalsza konsolidacja tego środowiska. Prace mają obejmować tematykę doświadczalnej i teoretycznej fizyki cząstek, akceleratory i detektory cząstek, technikę obliczeniową. W piśmie ma też znaleźć swoje odbicie rosnący związek fizyki cząstek z astrofizyką i kosmologią. Krótki cykl wydawniczy (kilka tygodni zamiast miesięcy) ma zapobiec dwóm obiegom informacji, istniejącym dotychczas: pierwotnemu, szybkiemu (preprinty, komunikaty konferencyjne) i wtórnemu, opóźnionemu (publikacje). Krótki cykl wydawniczy ma być osiągnięty głównie dwoma środkami: przez szerokie wykorzystanie sieci komputerowej oraz przez pewną modyfikację sposobu recenzowania. Szybkie recenzowanie ma być możliwe dzięki dużemu zespołowi komitetu redakcyjnego, w większości „korespondencyjnego”. Liczy on obecnie 31 osób (podanych na okładce) i ma być jeszcze rozszerzony. Reprezentują one różne specjalności i różne ośrodki. Autorzy mają zwracać się bezpośrednio do jednej z tych osób i z nią ustalać ostateczną postać artykułu. Osoba recenzenta ma być, oprócz autora, podawana także przy artykule, niejako firmując go. Poza uproszczeniem procedury recenzowania, ma to także na celu zwiększenie oddziaływania między członkami lokalnych środowisk. Dodajmy od siebie, że sposób ten idzie także w godnym popierania kierunku jawności recenzowania, który staramy się lansować w *Postęпах Fizyki*. Wiemy jednak z wieloletniego doświadczenia, że sposób ten trudno jest zrealizować w stu procentach.

Planowane rodzaje artykułów to: komunikaty (krótkie raporty o oryginalnych wynikach naukowych), zwykle artykuły, przeglądy (krótkie, ale doprowadzone do ostatniej chwili omówienia da-

nego zagadnienia i jego literatury), eseje i opinie. Ma być także dział podający spis wszystkich konferencji, spotkań roboczych, szkół i seminariów z zakresu fizyki cząstek.

Fizycy pracujący ściśle w dziedzinie cząstek mogą otrzymywać (po zgłoszeniu do wydawców) pismo bezpłatnie przez pierwszy rok jego ukazywania się. Wszyscy inni mogą je prenumerować. Prenumerata jest na raz kosztowna (indywidualna 98, biblioteki 196, instytucje 256 dolarów USA rocznie). Wydawcy mają jednak nadzieję, że wpływ z reklam pozwoli znacznie obniżyć te koszty w latach następnych.

A. S.

E. Segrè (1905–1989)

Dnia 22 kwietnia 1989 zmarł w Berkeley w Kaliforni Emilio Gino Segrè, odkrywca antyprotonu.

Segrè urodził się w 1905 r. w Tivoli, w okolicach Rzymu. Studiował fizykę na Uniwersytecie Rzymskim u Fermiego (doktorat 1928). Początkowo zajmował się fizyką atomową — wysokowzbudzonymi stanami atomów, zjawiskiem Zeemana, strukturą nadształtów, a od 1934 r. wspólnie z Fermim badał oddziaływania neutronów z jądrami. Wytwarzali oni i badali nowe pierwiastki promieniotwórcze, odkryli termalizację neutronów i zdali sobie sprawę jak ważnym narzędziem fizyki doświadczalnej mogą być spowolnione neutrony.

W 1936 r. Segrè został profesorem Uniwersytetu w Palermo. W następnym roku odkrył pierwszy sztucznie wytworzony pierwiastek — technet, obserwowany wówczas jedynie w widmach gwiazd, a którego żaden izotop nie istnieje na ziemi.

Segrè był Żydem i w 1938 r. został usunięty z profesury w Palermo. Wyjechał wówczas do Berkeley, gdzie kontynuował badania radiochemiczne przy użyciu cyklotronu. W 1940 r. był współodkrywcą izotopu ^{239}Pu i stwierdził, że podlega on rozszczepieniu. W czasie II wojny światowej pracował w Los Alamos nad bombą plutonową. Po powrocie do Berkeley zajął się oddziaływaniami proton—proton i proton—neutron stosując wiązki spolaryzowanych protonów. W 1955 r. wspólnie z O. Chamberlainem, C. Wiegandem i T. Ypsilantsem odkrył antyproton, którego istnienie było przewidziane przez równanie Diraca (1928), aczkolwiek wielu fizyków wątpiło, że rozwiązanie tego

równania odnosi się również do protonu a nie tylko do elektronu, gdyż moment magnetyczny protonu okazał się prawie trzykrotnie większy niż to przewidywał Dirac. Zaobserwowanie antyprotonu rozwiało te wątpliwości i stanowiło ważny krok ku poznaniu podstaw fizyki. Za to odkrycie Segrè i Chamberlain otrzymali w 1959 r. Nagrodę Nobla.

Segrè przez ok. 30 lat redagował *Annual Reviews of Nuclear and Particle Science*, był redaktorem bardzo szeroko używanego trzytomowego dzieła *Experimental Nuclear Physics*. Był też autorem dwóch książek biograficznych: *Enrico Fermi Physicist* i *From X-rays to Quarks*. Był członkiem wielu akademii i towarzystw naukowych, m.in. włoskiej Accademia Nazionale dei Lincei i amerykańskiej National Academy of Sciences.

Phys. World 2, No 7 (1989)

B. W.

W. Shockley (1910–1989)

W sierpniu 1989 zmarł William Shockley — współtwórca fizyki półprzewodników.

Shockley urodził się w r. 1910 w Londynie, wychował się i studiował w Kaliforni. Doktorat (na podstawie pracy z teorii stanów powierzchniowych) uzyskał w MIT. W 1936 r. rozpoczął pracę w Bell Telephone Laboratories. W 1940 opracował projekt wzmacniacza wykonanego z ciała stałego, wykorzystującego własności prostownicze układu miedź—tlenek. W czasie wojny pracował dla potrzeb armii. Po powrocie do Laboratoriów Bella stworzył grupę (m.in. Bardeen, Brattain, Pearson), której zadaniem było skonstruowanie wzmacniacza półprzewodnikowego z zastosowaniem efektu polowego (zmienianie przewodnictwa elektrycznego cichkiej warstwy półprzewodnika przez przykładanie poprzecznego pola elektrycznego). Shockley zdając sobie sprawę, jak istotne jest rozporządzenie czystymi materiałami wyjściowymi zorganizował oczyszczanie germanu (wówczas najlepiej poznanego półprzewodnika) i hodowlę monokryształów. W grudniu 1947 Bardeen i Brattain skonstruowali tranzystor punktowy bipolarny. Shockley zaproponował wtedy zrobienie struktur $p-n-p$ lub $n-p-n$. Uważał, że mogą one działać lepiej niż trudne do zrobienia przyrządy z kontaktami punktowymi. Teorię złącza $p-n$ i tranzystorów złączonych opracowali Haynes, Pearson i Shockley. Ich praca została jednak odrzucona przez redakcję *Physical Review*, która wysunęła zarzut, że ich teoria jest nie dość ściśle przedstawiona.

Praca ta ukazała się w 1949 r. w *Bell System Technical Journal*.

W 1956 r. Bardeen, Brattain i Shockley otrzymali Nagrodę Nobla za badania półprzewodników i odkrycie efektu tranzystorowego.

Shockley rozwijał dalej ideę tranzystorów złączowych, proponując struktury $p-n-p-n$, zastosowane w przełącznikach i tyrystorach. Miał też znaczny wkład do teorii dyslokacji.

W 1954 r. rozstał się z Bell Labs i założył własną firmę. Od 1963 był profesorem nauk inżynierskich w Uniwersytecie Stanforda.

Interesował się problemami ludności murzyńskiej w USA, wskazywał na konieczność pomocy socjalnej i medycznej. Wypowiedzi Shockleya w tej dziedzinie bywały jednak niedokładnie lub wręcz fałszywie relacjonowane i to chyba stało się przyczyną, że zaczął na zebrania przychodzić z magnetofonem i utrwać na taśmie swoje wypowiedzi.

Phys. World 2, No 11 (1989)

B. W.

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. Artykuły powinny mieć charakter przeglądowy i być przystępne dla ogółu fizyków. Bardziej szczegółowe wskazówki co do ich charakteru przedstawione są w *Postęпах Fizyki*, 24, 701 (1973); 33, 299 (1982).

2. Maszynopis pracy (**oryginał i jedną pełną – z rysunkami, tablicami itd. – kopię**) należy nadsyłać pod adresem: Redakcja *Postępów Fizyki*, ul. Hoża 69, 00-681 Warszawa. W liście towarzyszącym prosimy podać dokładne adresy, zarówno prywatny jak i instytucji, z zaznaczeniem, na który przesyłać korespondencję, korektę i honorarium autorskie. O przyjęciu pracy do druku decyduje Komitet Redakcyjny.

3. 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.

4. Pierwsza strona maszynopisu winna zawierać imię i nazwisko autora i 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).

5. 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 pochyłych kresek), kwadratowych czy sześciennych i wpisywać je ręcznie przy braku odpowiednich czcionek.

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

7. Rysunki należy wykonać starannie na oddzielnych arkuszach w rozmiarze 2 do 4 razy większym 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.

8. 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.

9. 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 teoriu kvantovannykh polei*, Nauka, Moskwa 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.

10. Autora obowiązuje wykonanie korekty autorskiej, którą należy zwrócić w ciągu 3 dni pod adresem Redakcji. Przetrzywanie korekty może spowodować przesunięcie artykułu do następnego zeszytu.

11. Autor otrzymuje bezpłatnie 25 egz. odbitek pracy. Dodatkowe odbitki można zamówić odpłatnie przy przesyłaniu korekty autorskiej. Cena za 1 egz. odbitki o objętości 16 s. wynosi zł 400—,

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

Printed in Poland

Państwowe Wydawnictwo Naukowe — Oddział w Łodzi ul. Więckowskiego 13

Nakład 1582+78 egz. Ark. wyd. 8,00. Ark. druk. 7,25. Oddano do składania we wrześniu 1990 r. Podpisano do druku w listopadzie 1990 r. Druk ukończono w grudniu 1990 r.
Zam. 0636 Cena zł. 6.480,—

Zakład Graficzny Wydawnictw Naukowych, Łódź, ul. Zwirki 2

WARUNKI PRENUMERATY

Wpłaty na prenumeratę przyjmowane są tylko na okresy kwartalne. Informacji o cenach udzielają urzędy pocztowe oraz oddziały kolportażowe w miastach.

Prenumeratę przyjmują:

- oddziały kolportażowe właściwe dla miejsca zamieszkania lub siedziby prenumeratora – odbioru zamówionych egzemplarzy dokonuje prenumerator w wyznaczonych punktach sprzedaży lub w inny, uzgodniony sposób,
- urzędy pocztowe i listonosze – od prenumeratorów z terenów wiejskich lub innych miejscowości, w których nie ma oddziałów kolportażowych, a w miastach tylko od osób niepełnosprawnych – poczta zapewnia dostawę zamówionych egzemplarzy pod wskazany adres pod warunkiem uiszczenia dodatkowej opłaty za każdy doręczony egzemplarz. Wysokość opłat za każdy kwartał ustala poczta.
- Centrala Kolportażu Prasy i Wydawnictw, 00-958 Warszawa, konto PBK XIII Oddział Warszawa 370044-1195-139-11 – tylko od prenumeratorów zlecających dostawę za granicę. Prenumerata ze zleceniem dostawy za granicę jest o 100% wyższa; w przypadku zlecenia dostawy drogą lotniczą – koszt dostawy lotniczej w pełni pokrywa prenumerator.

Terminy przyjmowania prenumeraty:

- na kraj i z granicę – do 20.XI. na I kw. roku następnego
do 20.II. na II kw.
do 20.V. na III kw.
do 20.VIII. na IV kw.

Bieżące i wcześniejsze numery można nabyć w Księgarni Państwowego Wydawnictwa Naukowego, ul. Miodowa 10, Warszawa. Również można je nabyć, a także zamówić (przesyłka za zaliczeniem pocztowym) z Wzorcowni Ośrodka Rozpowszechniania Wydawnictw Naukowych PAN, Pałac Kultury i Nauki, 00-901 Warszawa.

Subscription orders for all the magazines published in Poland available through the local press distributors or directly through the

Foreign Trade Enterprise
ARS POLONA

00-068 Warszawa, Krakowskie Przedmieście 7, Poland

Our bankers:

BANK HANDLOWY S.A. 20 1061-710-15107-787

SPIS TREŚCI

J. Garbarczyk — Protonowe przewodniki superjonowe	103
B.L. Altshuler, P.A. Lee — Nieuporządkowane układy elektronowe (tłum. <i>W. Bardyszewski</i>)	139
M. Schwartz — Pierwszy eksperyment z wysokoenergetycznymi neutronami (tłum. <i>A. Lipniacka</i>)	159
RÓŻNE	
C. Piron — Świat kwantowy (tłum. <i>W. Daniel</i>)	173
WSPOMNIENIA—ROCZNICE	
A. Icha — Życie i działalność naukowa Ettore Majorany (1906—1938)	181
ZE ZJAZDÓW I KONFERENCJI	191
RECENZJE	197
LIST DO REDAKCJI	201
KRONIKA	205

CONTENTS

J. Garbarczyk — Protonic superionic conductors	103
B.L. Altshuler, P.A. Lee — Disordered electronic systems	139
M. Schwartz — The first high-energy experiment	159
MISCELLANEA	
C. Piron — The quantum world	173
RECOLLECTIONS—ANNIVERSARIES	
A. Icha — Life and scientific activity of Ettore Majorana (1906—1938)	181
MEETINGS AND CONFERENCES	191
REVIEWS	197
LETTER TO THE EDITOR	201
CHRONICLE	205