
PTF

DWUMIESIĘCZNIK
POŚWIĘCONY
UPOWSZECZNIANIU
WIEDZY
FIZYCZNEJ

POSTĘPY FIZYKI

TOM 42
ZESZYT 4
1991

0013533
BIBLIOTEKA
Instytut Fizyki
ul. Śniadeckich 81
00-681 Warszawa
tel. 022-23-22-21

POLSKIE TOWARZYSTWO FIZYCZNE

ZARZĄD

Prezes

Prof. dr JANUSZ ZAKRZEWSKI

Wiceprezesa

Prof. dr ANDRZEJ OLEŚ

Prof. dr TADEUSZ SKALIŃSKI

Sekretarz Generalny

Prof. dr STANISŁAW G. ROHOZIŃSKI

Skarbnik

Doc. dr TADEUSZ PNIEWSKI

Członkowie Zarządu

Dr TERESA BIAŁECKA

Prof. dr JERZY DEMBCZYŃSKI

Prof. 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)

Dr WŁODZIMIERZ ZAPART (Częstochowa)

Doc. dr JERZY GRZYWACZ (Gdańsk)

Doc. dr MIECZYSLAW F. PAZDUR (Gliwice)

Doc. dr WIESŁAW ZAREK (Katowice)

Dr ADAM S. WROŃSKI (Kielce)

Prof. dr JERZY Blicharski (Kraków)

Prof. dr STANISŁAW HAŁAS (Lublin)

Doc. dr JERZY GAWIN (Łódź)

Doc. dr MIECZYSLAW PIRÓG (Opole)

Doc. dr STANISŁAW K. HOFFMANN (Poznań)

Prof. dr MAREK RYTEL (Rzeszów)

Dr HENRYK WREMBEL (Słupsk)

Doc. dr TADEUSZ REWAJ (Szczecin)

Prof. dr FRANCISZEK ROZPŁOCH (Toruń)

Doc. dr IRENEUSZ STRZAŁKOWSKI

(Warszawa)

Doc. dr MARIA SUSZYŃSKA (Wrocław)

ADRES ZARZĄDU

00-681 Warszawa, ul. Hoża 69

tel. 21 26 68

POLSKIE TOWARZYSTWO FIZYCZNE

POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU
WIEDZY FIZYCZNEJ

TOM 42, ZESZYT 4
1991

0001353
UNIWERSYTEC MARI CURIE-SKŁODOWSKIEJ
Biblioteka Instytutu Fizyki
ul. Mari Curie-Skłodowskiej 1
20-031 Lublin, tel. 37-62-94

Dział Wydawnictw Instytutu Fizyki PAN
Warszawa 1991

RADA REDAKCYJNA

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

KOMITET REDAKCYJNY

Redaktor Naczelny: Adam Sobiczewski
Członkowie Redakcji: Tomasz Dietl, Magdalena Staszal, Barbara Wojtowicz

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

Korespondenci Oddziałów PTF

mgr Piotr Malinowski (Białystok)
dr Jerzy J. Wysłocki (Częstochowa)
dr Stanisław Zachara (Gdańsk)
doc.dr Eugeniusz Soczkiewicz (Gliwice)
dr Janusz Frąckowiak (Katowice)
dr Małgorzata 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 Józefina Turło (Toruń)
dr Wanda Ejchart (Warszawa)
dr Bernard Jancewicz (Wrocław)

Dział Wydawnictw Instytutu Fizyki PAN - Al. Lotników 32/46, Warszawa

Nakład 1200+100 egz. Skład w Dziale Wydawnictw Instytutu Fizyki PAN
Druk w Zakładzie Usług Poligraficznych "ZINA", Warszawa, ul. Bartycka 24

Wiesław A. Kamiński

*Institut für Theoretische Physik
Tübingen, RFN*

i

*Instytut Fizyki
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
Lublin*

Reakcje podwójnej wymiany ładunku z pionami: nowe perspektywy fizyki jądrowej

**The double charge exchange reactions with pions: new prospects
of nuclear physics**

Abstract: The general features of pion charge exchange reactions, as they have emerged from studies over the past four years, are reviewed. Different mechanisms for the reactions as well as recent progress achieved in understanding the role of nucleon correlations in nuclei are discussed in some detail.

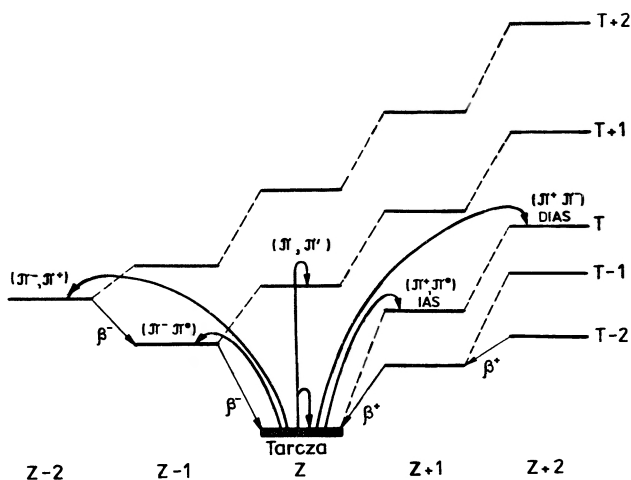
1. Zamiast wstępu

Od ponad pół wieku fizyka jądrowa boryka się ze sformułowaniem zadowalającej, w sensie zupełności opisu i fundamentalnej z punktu widzenia pierwszych zasad, teorii jądra atomowego. W poszukiwaniach jesteśmy zdani bądź na badanie swobodnych nukleonów, bądź na fenomenologiczne modelowanie zachowań nukleonów związanych w jądro atomowe. Nie ma potrzeby przypominać szczegółowo, jak olbrzymiej wiedzy dostarczyły takie badania, jednak sam problem opisu zmiany własności nukleonu pod wpływem znajdujących się w jego sąsiedztwie innych nukleonów pozostaje otwarty.

W 1983 r. został odkryty w rozpraszaniu leptonów (e, μ) na deuteronie i żelazie efekt EMC (od: European Muon Collaboration) [1]. Okazało się wówczas, że nie można wyjaśnić głębokonieelastycznych zderzeń elektronów i mionów z jądrami atomowymi jako efektu rozpraszania na poszczególnych nukleonach tworzących wymienione jądra atomowe. Jednym z możliwych sposobów interpretacji

sytuacji doświadczalnej jest uwzględnienie wzajemnego wpływu nukleonów na siebie poprzez wprowadzenie pewnego typu korelacji krótkiego zasięgu między nimi [2]. Przypuszcza się mianowicie, że zawierający 3 kwarki worek nukleonowy zajmuje w jądrze atomowym większy obszar niż nukleon w próżni, a więc, że towarzystwo innych nukleonów prowadzi do swoistego rozluźnienia uwięzienia kwarków (tzw. *partial deconfinement*) i do różnych rozmiarów nukleonu w deuteronie i w żelazie.

Znacznie starszy trop podobnych intuicji wiąże się z historią reakcji podwójnej wymiany ładunku (DCX, od: Double Charge Exchange) wywoływanych przez bombardowanie jąder atomowych pionami. Reakcje z pionami od lat stanowią podstawową gałąź fizyki jądrowej średnich energii dzięki różnorodności procesów jądrowych zachodzących w ich toku (rys. 1). Ciągły postęp techniki



Rys.1. Różne procesy występujące przy oddziaływaniu pionów z jądrem atomowym tarczy

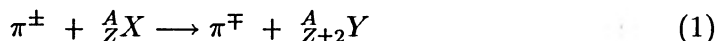
eksperymentalnej od czasu otwarcia "fabryk mezonów" z początkiem lat siedemdziesiątych pozwala ostatnio na wytwarzanie wiązek pionowych o natężeniu rzędu 10^8 cząstek/s, a czułość urządzeń rejestrujących umożliwia pomiary przekrojów czynnych rzędu nanobarnów. Od początku lat osiemdziesiątych ożywiły się więc nadzieje, że reakcje DCX są nową szansą fizyki jądrowej poprzez otwarcie perspektyw badania ekstremalnych stanów materii jądrowej lub unikalnych zjawisk w niej zachodzących. Piony występujące w trzech różnych stanach ładunkowych π^+ , π^- , π^0 mogą bowiem być wykorzystane np. do tworzenia jąder atomowych dalekich od ścieżki trwałości lub egzotycznych układów jądrowych. Wystarczy wspomnieć, że właśnie przez bombardowanie ^3He i ^4He pionami zaobserwowano po raz pierwszy tworzenie się jądrowego układu trój- i czteroneutronowego. Pro-

cesy DCX można też wykorzystać do śledzenia różnic gęstości materii protonowej i neutronowej w jądrach atomowych.

Wśród wymienionych oczekiwań dominuje jednak nadzieja, że reakcje DCX umożliwią bezpośrednio śledzenie korelacji przestrzennych między nukleonami. Proces podwójnej wymiany ładunku, w przeciwieństwie do innych reakcji z pionami lub z innymi cząstkami sondującymi, musi zachodzić przynajmniej na dwu nukleonach, jeśli prawo zachowania ładunku ma być w reakcji spełnione. Dzięki temu reakcje DCX są bardzo czułe na efekty korelacji między dwoma nukleonami. Opis procesu wymiany ładunku zawiera człony zależne od odległości między nukleonami już w pierwszym rzędzie przybliżenia. W reakcjach z udziałem innych cząstek przejawiają się one natomiast pośrednio lub wchodzą do opisu jako poprawki wyższych rzędów. Niestety, prawie przez dwa dziesięciolecia istnienia fabryk mezonowych mała intensywność wiązek pionowych i wysoka ich energia sprawiały, że w eksperymentach ujawniały się przede wszystkim złożone, różnorodne efekty oddziaływania pionów z pojedynczymi nukleonami lub jądrem atomowym jako całością. Dopiero na początku lat osiemdziesiątych w czołowych fabrykach mezonowych (LAMPF, TRIUMF, PSI)¹ uzyskano dostatecznie zimne i intensywne wiązki pionów, co umożliwiło pierwsze obserwacje reakcji podwójnej wymiany ładunku przy niskich energiach pionów ($T_\pi \leq 80\text{MeV}$).

2. Rzut oka na sytuację eksperymentalną

Możliwość reakcji podwójnej wymiany ładunku z pionami



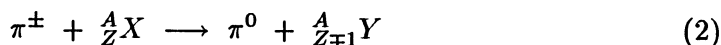
przewidzieli w 1961 r. Amos de-Shalit, Sidney D. Drell i Harry J. Lipkin². Doświadczalnie proces taki został zaobserwowany w 1963 r. w Laboratorium Problemów Jądrowych w ZIBJ w Dubnej [3], dopiero jednak od 1976 r., gdy w LAMPF użyto wiązek pionów wyprodukowanej w fabryce mezonowej datują się systematyczne badania reakcji. W Los Alamos przy użyciu spektrometru niskoenergetycznych pionów EPICS (Energetic Pion Channel and Spectrometer) oraz w SIN (Schweizerische Institut für Nuklearforschung, obecnie Paul Scherrer Institut) zmierzono pierwsze przekroje czynne DCX na lekkich jądrach atomowych węgla ¹²C, tlenu ¹⁶O i ¹⁸O, magnezu ²⁴Mg i siarki ³²S [4]. Energia wiązki pionów była wyższa niż 150 MeV. Podobne eksperymenty z wiązkami niskoenergetycznymi stały się możliwe dopiero w drugiej połowie lat osiemdziesiątych. Okazało

¹LAMPF - Los Alamos Meson Physics Facility (Los Alamos, USA); TRIUMF - Tri-University Meson Facility (Vancouver, Kanada); PSI - Paul Scherrer Institut (Villigen, Szwajcaria).

²Seminaria, na których dyskutowano możliwość zachodzenia takich reakcji odbyły się w Instytucie Weizmanna w Rehovoth, w grudniu 1961 oraz w Saclay w 1962.

się, że przekroje czynne są drastycznie małe (rzędu kilku nb) w porównaniu z mierzonymi w obszarze wyższych energii [6]. Oznacza to, że jądro atomowe staje się dla padających pionów prawie przezroczyste. Piony oddziałują przede wszystkim z poszczególnymi parami neutronów nie odczuwając zaburzającego wpływu otaczającej materii jądrowej. Dominujące przy wyższych energiach pionów efekty wzbudzenia rezonansów Δ praktycznie tu nie występują.

Ciekawe, że zmierzone wielkości przekrojów czynnych, jeśli je porównać z wartościami dla procesów pojedynczej wymiany ładunku (SCX)



wydają się przynajmniej o rząd wielkości za duże. Typowa wartość przekroju czynnego w reakcji (2) wynosi kilkaset nb. Jeżeli ekstrapolować ten wynik na wnie przybliżając reakcję DCX jako dwukrotnie po sobie następujący proces wymiany ładunku pionu na dwu kolejnych neutronach, to należałoby oczekiwać przekrojów czynnych w reakcjach DCX co najwyżej tego rzędu. Szczególnie starannie przeprowadzone eksperymenty grup fizyków z Vancouver i z Los Alamos dały wartość $4 \mu\text{b}/\text{sr}$ w reakcji rozpraszania pionów π^+ na węglu ^{14}C . Dla porównania, w reakcji SCX przekrój wynosi w tych samych warunkach $500 \text{ nb}/\text{sr}$. Ten nieoczekiwany rezultat nazwany w literaturze zagadką węgla pokazał, że fizyka oddziaływań niskoenergetycznych pionów z jądrem atomowym w dalszym ciągu jest dziedziną mało zbadaną.

Dalsze niejasności przyniosły eksperymenty systematyzujące przekroje czynne DCX dla reakcji, w których następuje wzbudzenie jądra końcowego do tzw. izobarycznego stanu podwójnie analogowego (DIAS)³. Pomiar przeprowadzono dla kilku jąder atomowych posiadających tak jak węgiel ^{14}C nadmiar jednej pary neutronów nad parami protonów: ^{16}N , ^{18}O , ^{26}Mg , ^{34}S , ^{42}Ca . We wszystkich przypadkach przekroje czynne okazały się w przybliżeniu jednakowe, co sugerowało, że nie zależą one od masy atomowej. Z kolei to może oznaczać, że oddziaływanie pionów niskoenergetycznych z jądrem atomowym ma charakter długozasięgowy i jedynie pary nadmiarowych neutronów dają wkład do przekroju czynnego DCX, który powinien być w takich warunkach proporcjonalny do czynnika skalującego

³DIAS: Double Isobaric Analog State. Stany analogowe izobaryczne formalnie otrzymać można działając na określony stan energetyczny jądra atomowego $|E_{\alpha}, A, Z\rangle$ operatorem podwyższającym trzecią składową całkowitego izospinu, np.

$$|IAS\rangle = T_+ |E_{\alpha}, A, Z\rangle = |E_{\beta}, A, Z + 1\rangle$$

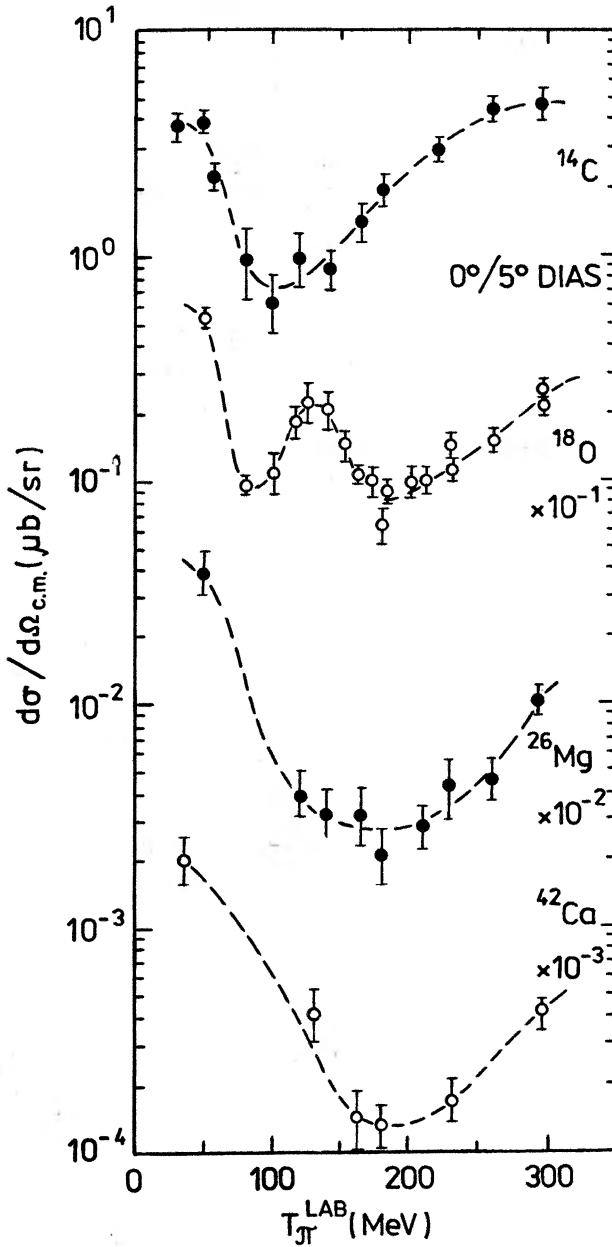
$$|DIAS\rangle = (T_+)^2 |E_{\alpha}, A, Z\rangle = |E_{\gamma}, A, Z + 2\rangle .$$

Stany analogowe izobaryczne mają więc identyczną strukturę jądrową, a różnice energetyczne między nimi wynikają jedynie z łamiącego symetrię izospinową oddziaływania Coulomba między protonami jąder atomowych z liczbą protonów odpowiednio $Z+1$ (IAS) i $Z+2$ (DIAS).

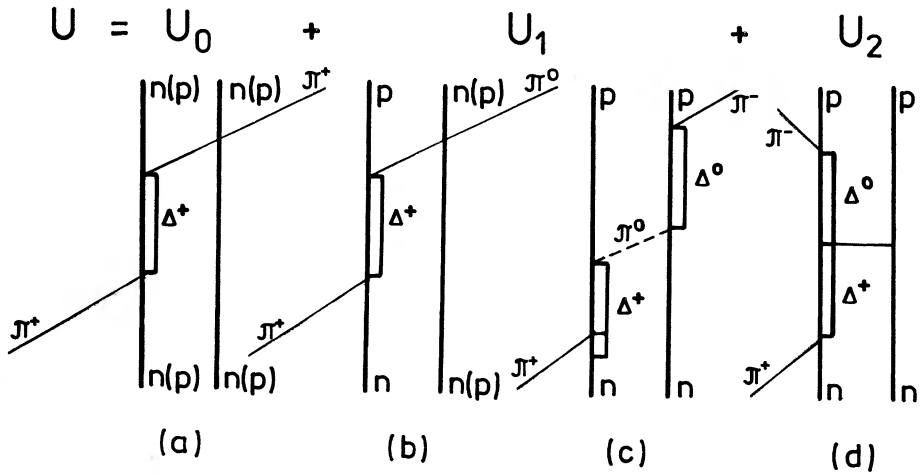
$(N - Z)(N - Z - 1)/2$, wzrastającego z ilością par walencyjnych neutronów w danym jądrze atomowym [6]. Jest to tzw. skalowanie Koltuna-Reitana. W 1987 r. grupa fizyków z Los Alamos z Helmutem Baerem, Michaeliem Leitchem i Christopherem Morrisem na czele postanowiła sprawdzić poprawność takiego skalowania w najprostszym doświadczalnie i teoretycznie przypadku izotopów wapnia. Wcześniejsze pomiary wykonane przy energii wiązki pionów π^+ równej 35 MeV i kącie rozpraszania $\theta = 40^\circ$ dały dla wapnia ^{42}Ca posiadającego jedną parę nadmiarowych neutronów różniczkowy przekrój czynny równy $(2.0 \pm 0.5) \mu\text{b}/\text{sr}$, co było mniej więcej zgodne z wcześniejszymi pomiarami wykonanymi dla innych jąder atomowych o dwu nadmiarowych neutronach. Na podstawie skalowania Koltuna - Reitana spodziewano się, że przekroje czynne dla izotopów ^{42}Ca , ^{44}Ca i ^{48}Ca będą w stosunku do siebie jak 1 : 6 : 28. Dawaloby to w przypadku wapnia ^{44}Ca i ^{48}Ca bardzo duże przekroje czynne, odpowiednio $12 \mu\text{b}/\text{sr}$ i $60 \mu\text{b}/\text{sr}$. Wynik z Los Alamos był zupełnie zaskakujący. Zmierzone przekroje czynne wynosiły $(1.1 \pm 0.3) \mu\text{b}/\text{sr}$ dla ^{44}Ca i $(2.4 \pm 0.7) \mu\text{b}/\text{sr}$ dla ^{48}Ca [7] pozostając do siebie w stosunku jak 1 : 0.6 : 1.2! Pojawiła się nowa zagadka, tym razem izotopów wapnia.

3. Co proponują teoretycy

Modele teoretyczne opisujące procesy pojedynczej wymiany ładunku (SCX) zakładają, że przy niskich energiach wiązki ($T_\pi \leq 80$ MeV) padające cząstki praktycznie oddziałują bardzo słabo z poszczególnymi nukleonami jądra atomowego (mierzone przekroje czynne są bardzo małe). Gwałtowny spadek wartości przekrojów czynnych zaznacza się drastycznie w obszarze energii pionów $T_\pi \approx 50 - 80$ MeV. Zadowalającą interpretację danych eksperymentalnych można uzyskać w ramach różnych mniej lub bardziej fenomenologicznych opisów oddziaływania pionów z jądrem atomowym przy jednoczesnym zastosowaniu iloczynów funkcji falowych swobodnych nukleonów jako przybliżenia stanu podstawowego biorących udział w reakcji jąder atomowych (nieskorelowana funkcja falowa stanu podstawowego). Ten sposób postępowania zawodzi zupełnie przy próbach interpretacji danych pochodzących z eksperymentów podwójnej wymiany ładunku. Nieskorelowane funkcje falowe dają rozbieżności między oszacowaniami teoretycznymi a zmierzonymi wartościami przekroju czynnego rzędu 50 - 100 razy [8]. Dodatkowo niejasności pogłębia fakt istnienia kilku konkurencyjnych modeli mechanizmu DCX różniących się między sobą radykalnie. Jeden wariant interpretacji zakłada, że procesy DCX przebiegają jako zdarzenia jednostopniowe przy udziale specjalnych oddziaływań krótkozasięgowych (rys. 2a, 2b). Inne podejścia traktują natomiast reakcję DCX jako następujące po sobie dwa akty oddziaływania pionu z dwoma różnymi neutronami jądra atomowego. Są to tzw. modele sekwencyjne (rys. 3).



Rys.2. Przykłady procesów DCX z udziałem niestandardowych mechanizmów krótkozasięgowych: (a) - mechanizm włączający wzbudzenia rezonansów Δ ; (b) - mechanizm z tworzeniem 6-kwarkowych worków



Rys.3. Schemat sekwencyjnego procesu DCX zachodzącego na dwu neutronach walencyjnych jądra tarczy

Reprezentatywna dla pierwszego nurtu interpretacji jest propozycja Geralda Millera z University of Washington, który zastosował w opisie reakcji DCX hybrydowy model jądra atomowego łączący w sobie model powłokowy z elementami modelu kwarkowego [9]. W propozycji tej standardowa funkcja falowa stanu podstawowego jądra atomowego skonstruowana metodami modelu powłokowego zawiera małą domieszkę pochodzącą od krótkozasięgowego oddziaływania między nukleonami. Poglądowo można powiedzieć, że gdy dwa nukleony znajdują się dostatecznie blisko, tracą swoją indywidualność tworząc 6-kwarkowy klaster. Padający pion π^+ oddziałuje bezpośrednio z jednym z kwarków takiego klastera, w wyniku czego kwark d zostaje zamieniony na kwark u. Jednocześnie emitowany jest pion π^- powstający w wyniku podobnej przemiany, a całkowity ładunek jądra atomowego zmienia się o +2 jednostki. Już 6% domieszka takich klastrów powstających przy zbliżeniu się dwu neutronów na odległość mniejszą niż 0.95 fm wystarcza, by przekrój czynny wzrósł do 5 – 10 $\mu\text{b/sr}$. W przypadku nieskorelowanej jądrowej funkcji falowej rachunek daje przekroje 20-50 razy mniejsze.

Mimo niewątpliwego sukcesu modelu Millera (jego obliczenia zostały opublikowane w czasach, gdy na podstawie ekstrapolacji pomiarów dokonanych w reakcjach pojedynczej wymiany ładunku spodziewano się w reakcjach DCX przekrojów czynnych rzędu 0.1 $\mu\text{b/sr}$) fenomenologia taka nie budzi obecnie powszechniejszego entuzjazmu. Zapropionowane konkurencyjne modele sekwencyjne pozwalają bardziej konwencjonalnie interpretować przebieg reakcji (rys. 3). U ich podstaw leży wyobrażenie, że wymiana ładunku następuje w dwu kolejnych ak-

tach oddziaływania pionu z neutronami. W pierwszym z nich padający pion π^+ wymienia ładunek na którymś z neutronów jądra tarczy (A, Z). Powstały pion neutralny π^0 przechodzi przez jądra pośrednie (A, Z+1) wzbudzając je jednocześnie. Wśród stanów wzbudzonych szczególną rolę odgrywa stan analogowy izobaryczny (IAS)⁴, gdyż jego wzbudzenie odbywa się jedynie w trakcie oddziaływania pionu z neutronami walencyjnymi. Gdyby występowało wzbudzenie nukleonów z głębszych powłok, musiałyby wystąpić zmiany struktury jądrowej, a więc i charakteru stanu wzbudzonego. W kolejnym akcie wymiany ładunku powstaje pion π^- , który opuszcza jądro atomowe i jest rejestrowany. Jądro końcowe w wyniku reakcji może znajdować się w stanie podstawowym, w izobarycznym stanie analogowym lub w innym stanie wzbudzonym (np. 0_2^+ , 2_2^+ , itp.).

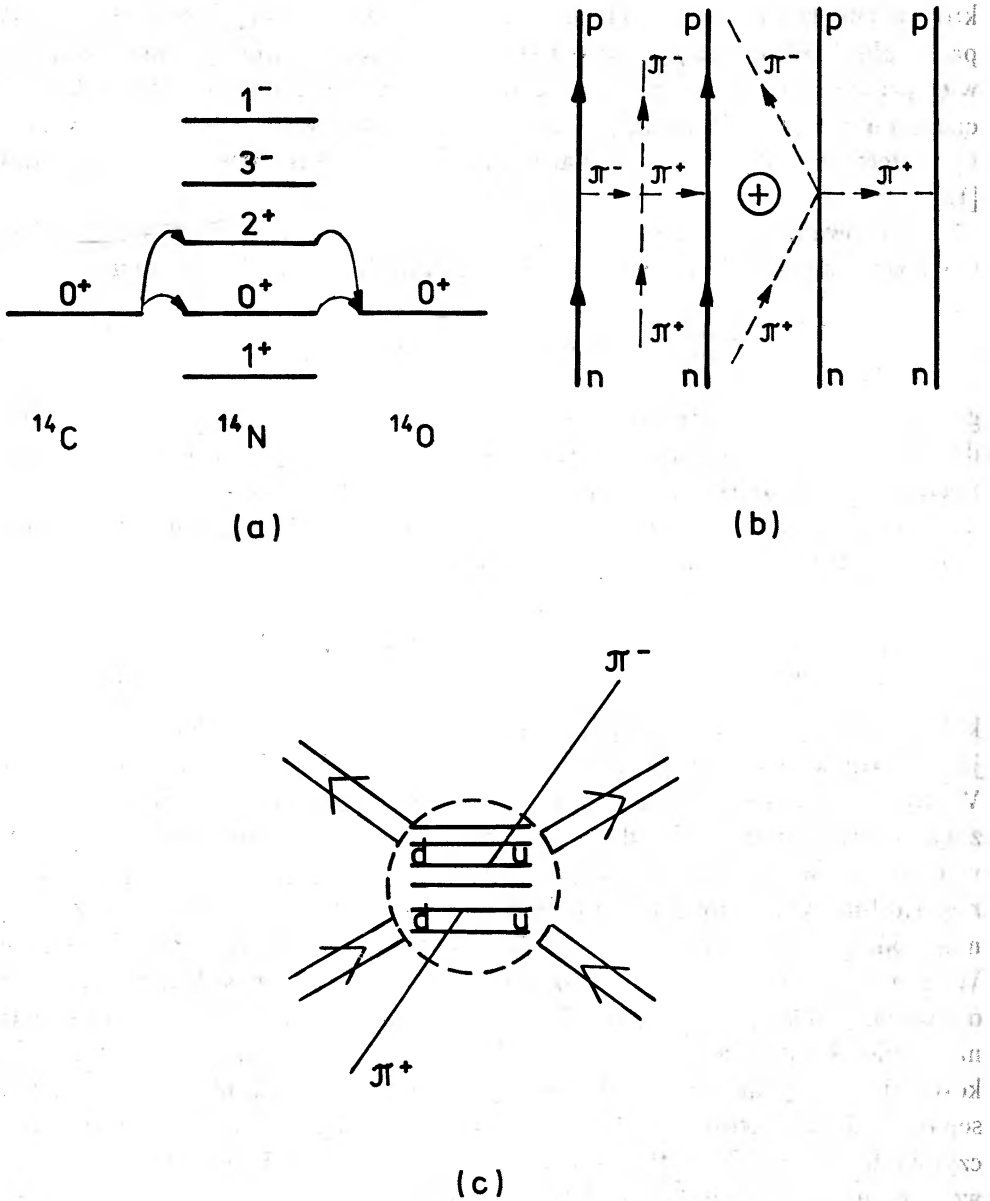
Wszystkie oszacowania teoretyczne wykorzystujące mechanizm sekwencyjny (np. [10–14]) prowadzą do zgodnego wniosku, że zadowalającą interpretację danych eksperymentalnych osiągnąć można jedynie poprzez uwzględnienie, w taki czy inny sposób, korelacji krótkiego zasięgu między nukleonami. William Gibbs z Los Alamos National Laboratory, William Kaufmann z Arisona State University oraz Peter Sigel z California State Polytechnic University w Ponomia pokazali, że ok. 50% amplitudy DCX pochodzi z oddziaływania pionów z nukleonami, gdy te ostatnie znajdują się bliżej niż 1 fm [10]. Prześledzimy dokładniej podobne obliczenia Elżbiety i Marka Bleszyńskich z University of California w Los Angeles (UCLA) oraz Roya Glaubera z Uniwersytetu Harvarda [11]. W przypadku węgla ^{12}C autorzy rozważali jedynie rolę dwu walencyjnych neutronów w powłoce $0p_{\frac{1}{2}}$. Funkcja falowa stanu podstawowego ma dwie składowe:

$$|^{14}\text{C}; \text{stan podstawowy}\rangle = |(0p_{\frac{1}{2}})^2\rangle = \alpha |^1S_0\rangle + \beta |^3P_0\rangle . \quad (3)$$

Z rys. 4 łatwo wywnioskować, że dla odtworzenia kształtu rozkładu kąтового wartości współczynników α i β muszą odpowiadać wartościom wcześniej znanym z rachunków Cohena i Kuratha [15]. Wzrost przekroju czynnego spowodowany jest dużym udziałem w stanie podstawowym węgla ^{14}C stanu 1S_0 ($\alpha = 0.85$), w którym dwa neutrony poruszają się względem siebie prawie się przekrywając ($r_1 \approx r_2$). W stanie 3P_0 przestrzennie antysymetrycznym dla $r_1 \approx r_2$ funkcja falowa znika, co powoduje drastyczną redukcję przekroju czynnego (na rys. 4 krzywa odpowiadająca $\beta = 1.0$). Ten bardzo poglądowy wynik umacnia tezę, że procesy DCX zachodzą przede wszystkim przy bardzo małych odległościach między nukleonowych ($r \leq 1$ fm). Ostatni wniosek ma walor ogólniejszy i pozostaje słuszny dla większości jąder atomowych (lekkich i średnio ciężkich) posiadających jedną parę nadmiarowych neutronów. Doświadczenie potwierdza tę obserwację.

Skoro jednak tak fundamentalne znaczenie posiadają silnie skorelowane pary nadmiarowych neutronów, to obserwowany doświadczalnie brak wzrostu prze-

⁴Patrz przyp. 3.



Rys.4. Porównanie przekroju czynnego dla węgla ^{14}C z obliczeniami zakładającymi różne modele funkcji falowej stanu podstawowego [12]

kroju czynnego przy przechodzeniu do izotopów zawierających coraz więcej takich par w obrębie tej samej powłoki jest tym bardziej tajemniczy. Może nasuwać się więc przypuszczenie, że zagadka izotopów wapnia świadczy o dalszych komplikacjach obrazu oddziaływania pionów z jądrem atomowym. Interesujące światło na tę sprzeczność rzucają znowu bardzo poglądowe prace Bleszyńskich i Glaubera [12].

Wprowadźmy za nimi funkcję korelacji między nukleonami $C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ zapisując standardowo dwucząstkową gęstość materii jądrowej w postaci

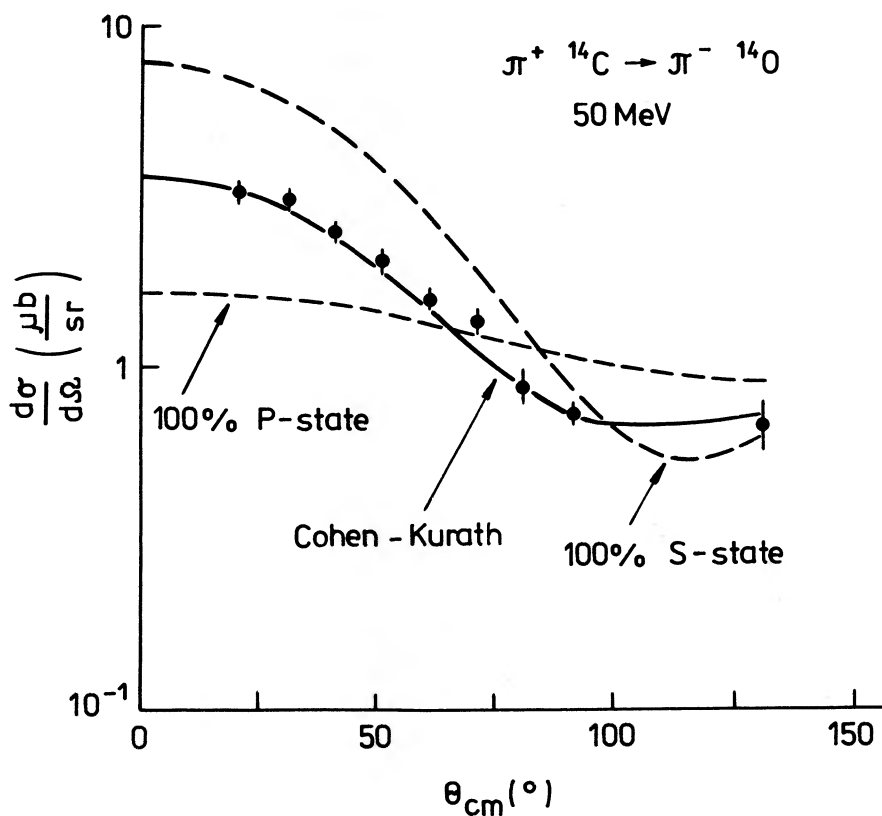
$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)[1 + C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)], \quad (4)$$

gdzie $\rho^{(1)}$ oznacza tu jednocząstkową gęstość materii. Funkcja $C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ wprowadza jawnie korelacje krótkozasięgowo do wzoru (4). Najczęściej wybiera się ją w postaci funkcji Bessela lub funkcji Jastrowa. Kładąc $C = 0$ pomijamy korelacje przestrzenne między nukleonami. Z pomocą dwucząstkowej gęstości materii $\rho^{(2)}$ możemy zdefiniować tzw. gęstość separacji

$$\rho_{sep}(\mathbf{r}) = \int d^3R \rho^{(2)}(\mathbf{R} + \frac{\mathbf{r}}{2}, \mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}}{2}), \quad (5)$$

której sens fizyczny jest taki, że w miarę oddalania się od siebie dwu nukleonów jej wartość szybko maleje od znormalizowanej wartości maksymalnej do zera. Wapń ^{42}Ca posiada dwa neutrony poza zamkniętym rdzeniem ^{40}Ca i jak wynika z rys.5, występuje w nim duże przekrywanie się dwucząstkowych funkcji falowych dające w efekcie znaczny wzrost gęstości separacji na małych odległościach $r \leq 1.0$ fm. W wapniu ^{48}Ca znajduje się 8 neutronów nadmiarowych, które jednak podlegają bardzo silnym ograniczeniom pochodzącym od zakazu Pauliego. W rezultacie pojawia się ponadnormalna redukcja gęstości separacji i drastyczne obniżenie przekroju czynnego DCX w porównaniu z przewidywaniami opartymi na regule skalowania $(N - Z)(N - Z - 1)$. Interesujące, że odrzucenie efektów korelacji między nukleonami ($C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0$) prowadzi do identycznych gęstości separacji dla obu izotopów ^{42}Ca i ^{48}Ca oraz do zwiększenia stosunku przekrojów czynnych $^{48}\text{Ca} : ^{42}\text{Ca}$ ok. 50 razy. Uwzględnienie korelacji jest więc dla prawidłowego rozumienia mechanizmu DCX niezbędne.

Powyższe bardzo poglądowe przykłady pomagają naszym intuicjom, ale z badań przeprowadzonych w latach 1988-1990 wylania się obraz bardziej skomplikowany i chyba dokładniejszy [13, 14]. Naftali Auerbach z Uniwersytetu w Tel-Awivie, Joseph N. Ginocchio z Los Alamos oraz wspomniani poprzednio Gibbs i Kaufmann zaproponowali nową interpretację bardzo popularnego wśród eksperymentatorów wzoru dwuamplitudowego. Z prób dopasowywania danych doświadczalnych do różnych krzywych wiadomo, że przekroje czynne DCX można



Rys.5. Gęstość separacji dla izotopów ^{42}Ca i ^{48}Ca w funkcji odległości między neutronami walencyjnymi w powłoce $f_{7/2}$ [12]

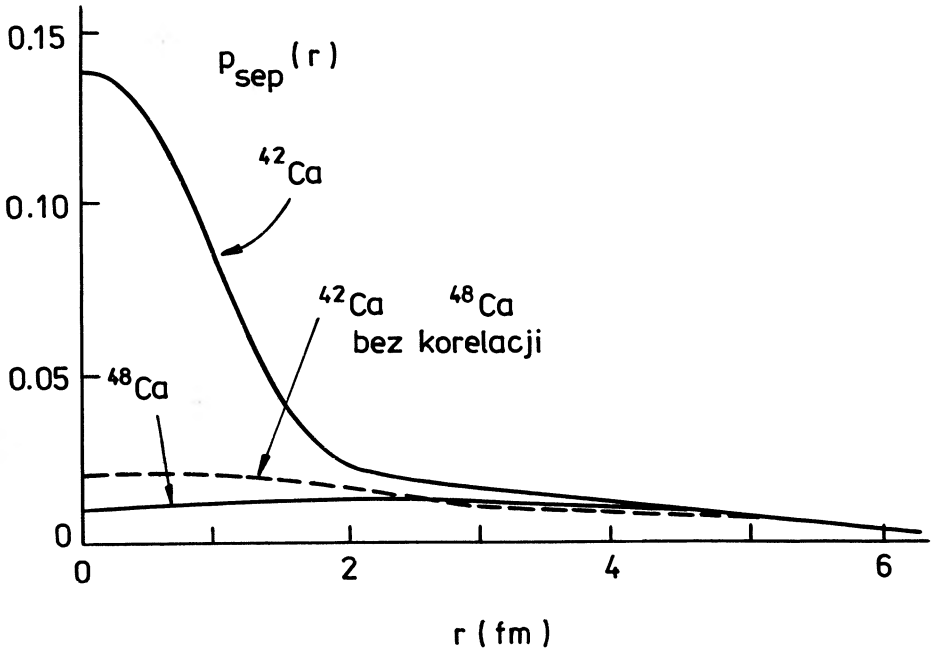
przybliżyć wzorem [16]:

$$\left| \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) \right|_{DIAS} = \left[\frac{(N-Z)(N-Z-1)}{2} \right] |A(\theta) + \omega B(\theta)|^2 \quad (6)$$

Rola czynnika skalującego jest zrozumiała. Pochodzi on od długozasięgowej części oddziaływania pion - jądro atomowe, zgodnie z tym co powiedzieliśmy wyżej. Dopasowane wartości amplitud⁵ w przypadku izotopów wapnia wynoszą odpowiednio $|A| = 0.34$ i $|B| = 1.45$. Ponieważ w zaproponowanej teorii operator odpowiedzialny za proces DCX separuje się na część związaną tylko ze stanami

⁵Do tej pory jedynie dla izotopów wapnia istnieje komplet danych pozwalający dopasować zespolone amplitudy $A(\theta)$ i $B(\theta)$.

wzbudzonymi 0^+ w jądrze pośrednim (rys. 6) oraz na część generującą przejścia poprzez pozostałe stany wzbudzone, można więc w sposób naturalny wydzielić dwie składowe amplitudy reakcji w zgodzie z formułą empiryczną (6) i dodatkowo próbować znaleźć jawną postać współczynnika ω . W dobrze znanym i z



Rys.6. Przykłady możliwych wzbudzeń jądra pośredniego ($A, Z+1$) i jądra końcowego ($A, Z+2$) w procesie DCX. Symbolem GS oznaczono stany podstawowe. IAS i DIAS są stanami analogowymi izospinowo (patrz przyp. 3)

powodzeniem stosowanym do powłoki jądrowej $f_{\frac{1}{2}}$ schemacie starszeństwa (seniority) wyrażenie na współczynnik ω przybiera postać:

$$\omega = \frac{2j + 3 - 2(N - Z)}{(N - Z - 1)(2j - 1)} \quad (7)$$

Jego wartości w przypadku izotopów wapnia ^{42}Ca , ^{44}Ca i ^{48}Ca wynoszą odpowiednio: $1, \frac{1}{9}$ i $-\frac{1}{7}$. Ponieważ amplitudy spełniają nierówność $|A| \ll |B|$ nie zaskakuje nas, że w miarę wzrostu liczby par neutronowych występuje silna interferencja między obu członami, i że przekroje czynne DCX dla tych trzech izotopów wykazują odstępstwo od reguły skalowania Koltuna-Reitana.

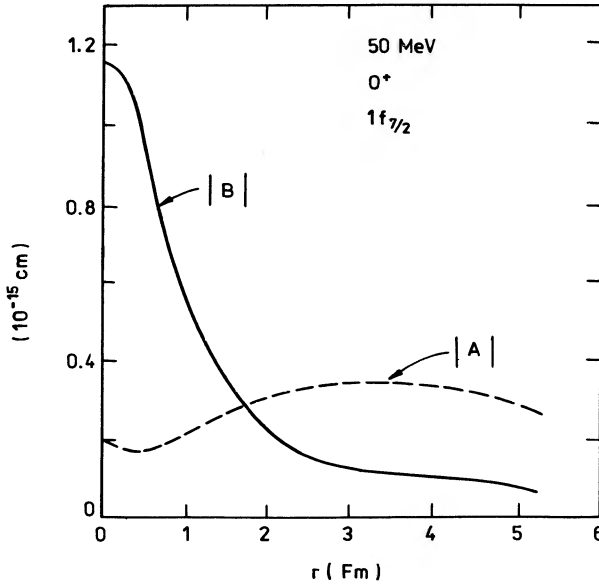
Amplituda $A(\theta)$ reprezentuje głównie przejścia z udziałem izobarycznego stanu analogowego. Związana jest ona z długozasięgową częścią oddziaływania pionu z jądrem atomowym i daje wkład do przekroju czynnego proporcjonalny do czynnika skalującego $(N - Z)(N - Z - 1)$. Natomiast amplituda $B(\theta)$ związana jest z przejściami poprzez nieanalogowe stany wzbudzone jądra pośredniego $(A, Z+1)$ i bardzo silnie zależy od występujących między nukleonami korelacji krótkiego zasięgu. W jądrze wapnia ^{42}Ca , dla którego $\omega = 1.0$, w przekroju czynnym dominuje amplituda B i przejścia nieanalogowe. Sytuacja radykalnie się zmienia dla pozostałych dwu izotopów, w których silnie zaznacza się tłumiąca rola czynnika ω . Przekroje czynne rosną wolniej niż wynikałoby to ze skalowania Koltuna-Reitana. Dokładniejsze analizy w oparciu o szczegółowy model reakcji elementarnych



sugerują, że największa wartość stosunku $|B| : |A|$ występuje przy energii padających pionów ok. 50 MeV [17]. Maksymalizując ten stosunek uzyskujemy wzrost udziału przejść nieanalogowych w przekrojach czynnych DCX, a tym samym osiągamy największą czułość reakcji DCX na korelacje wśród nukleonów. Potwierdza to rys. 7: amplituda $|A|$ bardzo słabo zależy od odległości separacji nukleonów, podczas gdy amplituda $|B|$ wzrasta gwałtownie dla odległości separacji nukleonów mniejszej niż 1.5 fm. Rezultat ten przekonuje, że szczegółowe badania przekrojów czynnych DCX w obszarze energii pionów ok. 50 MeV wydają się najwłaściwszą drogą śledzenia korelacji krótkiego zasięgu między nukleonami.

4. Na zakończenie

Przedstawione fakty dotyczące reakcji podwójnej wymiany ładunku z pionami nasuwają kilka stwierdzeń ogólniejszej natury. Nie ulega wątpliwości, że w ich opisie musimy uwzględnić starannie strukturę jądrową. Wymaga to jednocześnie zdefiniowania i wyjaśnienia, na czym polega krążące od dawna w fizyce jądrowej pojęcie korelacji krótkiego zasięgu. Możemy obecnie powiedzieć, że korelacje między nukleonami w jądrze atomowym występują dzięki dwu mechanizmom. Po pierwsze wiodą do nich zasady typu zakazu Pauliego czy prawa ruchu środka masy. Wyżej pokazałem, że dla izotopów wapnia zakaz Pauliego może wywołać np. drastyczną redukcję gęstości separacji nukleonów. Co więcej, wynikająca z niego zasada antysymetryzacji funkcji falowej powoduje, że w reakcjach DCX mogą uczestniczyć nukleony z zamkniętych powłok komplikując obraz korelacji międzynukleonowych, szczególnie przy przejściach do nieanalogowych izobarycznych stanów jądra końcowego (co jest regułą w przypadku reakcji DCX zachodzącej na średnio ciężkich i ciężkich jądrach atomowych).



Rys.7. Zależność amplitud $|A|$ i $|B|$ od odległości r między neutronami walencyjnymi [17]

Drugi typ korelacji (właściwe korelacje krótkiego zasięgu) pojawia się jako konsekwencja silnego odpychania na małych odległościach w oddziaływaniu nukleon-nukleon. Na razie dysponujemy jedynie fenomenologicznymi modelami takiego twardego rdzenia w oddziaływaniu międzynukleonowym, ale coraz powszechniej wkraczająca do fizyki jądrowej niskich i średnich energii chromodynamika kwantowa pozwala żywić nadzieję na bardziej fundamentalną teorię sił jądrowych, a wraz z nią na lepsze rozumienie korelacji krótkiego zasięgu. Wspomniane wyżej próby Millera sugerują, że reakcje DCX mogą odegrać w tym dziele niepoślednią rolę.

Chcę podkreślić jeszcze jeden, bardzo ekscytujący aspekt reakcji wymiany ładunku. Informacja doświadczalna z nimi związana jest już bardzo obszerna i w najbliższym czasie wzbogaci się niepomniernie dzięki nowym eksperymentom planowanym w Los Alamos, Vancouver i Villigen. Teoretycy uzyskają możliwość precyzyjnego testowania funkcji falowych jąder atomowych biorących udział w takich procesach. Ponieważ są to jądra atomowe najprawdopodobniej rozpadające się jednocześnie w procesie podwójnej przemiany beta (np. ^{48}Ca , ^{76}Ge , ^{128}Te , ^{130}Te), rzetelna informacja o funkcji falowej jest niezbędna dla dokładniejszego przewidywania czasów życia ze względu na tę przemianę, a także czasów życia w procesie podwójnego rozpadu beta bez wydzielania neutrin. Ta ostatnia reakcja przebiegałaby z łamaniem prawa zachowania liczby leptonowej, a więc wyprowa-

działaby nas poza Model Standardowy. Ostatnio przeprowadzone na Uniwersytecie w Tybindze oszacowania sugerują, że w takim przypadku neutrino powinno mieć masę spoczynkową ok. 2 eV, zaś parametr określający domieszkę słabych prądów prawoskrętnych ma w przybliżeniu wartość $4 \cdot 10^{-8}$ [18].

Przystępując do pisania tego artykułu zastanawiałem się nad nośnym i obrazowym porównaniem, czym w istocie są badania reakcji podwójnej wymiany ładunku z pionami. Nasunął mi się obraz swoistego aparatu rentgenowskiego pozwalającego oglądać przestrzenną strukturę jądra atomowego, w którym rolę czynnika sondującego spełniają piony. Natychmiast przeciw takiemu porównaniu można wysunąć zarzut, że np. elektrony od wielu lat spełniają taką rolę. Dzięki nim właśnie znamy nie tylko rozkład materii w jądrach atomowych, ale także wiemy niemal o strukturze nukleonu. Odpowiem na taką argumentację, że w rozpraszaniu leptonów dominują procesy z udziałem pojedynczych nukleonów i dopiero reakcje DCX, jak starałem się to uzasadnić, dostarczają bezpośredniego narzędzia obserwacji korelacji dwucząstkowych. By sondowanie takie było skuteczne, trzeba jeszcze znaleźć odpowiednik wzoru Bragga. I nad tym pracują obecnie liczne grupy teoretyczne i eksperymentalne.

Kończąc nie sposób nie wspomnieć zjadliwej konstatacji sprzed lat Vala Telegdiego: "...badanie oddziaływania pionów z jądrami atomowymi jest wielce podobne do jedzenia czosnku z czekoladą. Oddzielnie mają one subtelne smaki, razem są nieapetyczne..." Gusta uległy jednak zmianie, a mieszanka znajduje coraz więcej admiratorów.

Literatura

- [1] J.J. Aubert i in., The European Muon Collaboration, *Phys. Lett. B* **123**, 275 (1983).
- [2] J.R. Jaffe, F.E. Close, R.G. Roberts, G.G. Ross, *Phys. Lett. B* **134**, 449 (1984).
J.P. Vary, *Nucl. Phys. A* **418**, 195c (1984).
L.S. Celenza, A. Rosenthal, C.M. Shakin, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 892 (1984).
P.J. Mulders, *Phys. Reports* **185**, 83 (1990).
- [3] Yu.A. Batusov, S.A. Bungatov, V.M. Sidorov, V.A. Yarba, Preprint R-1474, ZIBJ, Dubna (1963). *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **46**, 817 (1964), tłum. ang. *Sov. Phys. JETP* **19**, 557 (1964).
- [4] K.K. Seth, H. Nann, S. Iversen, M. Kaletka, J. Hird, *Phys. Lett.* **41**, 1589 (1978).

- N. Nann, K.K. Seth, S.G. Iversen, M.O. Kaletka, D.B. Barlow, D. Smith, *Phys. Lett. B* **96**, 261 (1980).
- K.K. Seth, S. Iversen, H. Nann, M. Kaletka, J. Hird, H.A. Thiessen, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1574 (1979); errata, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 147 (1980).
- [5] I. Navon, M.J. Letich, D.A. Bryman, T. Numao, P. Schlatter, G. Azuelos, R. Poutissou, R.A. Burnham, M. Hasinoff, J.M. Poutissou, J.A. Macdonald, J.E. Spuller, C.K. Hargrove, H. Mes, M. Blecher, K. Gotar, M. Moinester, H.W. Baer, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 105 (1984).
- [6] D.S. Koltun and A. Reitan, *Phys. Rev. B* **139**, 1372 (1965).
- [7] C.L. Morris, S.J. Greene, R. Gilman, H.T. Fortune, J.D. Zumbro, J.A. Faucett, G.R. Vurleson, K.S. Dhuga, P.A. Seidl, S. Mordechai, C.F. Moore, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 775 (1985).
Z. Weinfeld, E. Piasetzky, H.W. Baer, R.L. Burman, M.J. Leitch, C.L. Morris, D.H. Wright, S.H. Roki, J.R. Comfort, Abstract Book I, International Conference on Particle and Nuclei, Kyoto, Japonia, kwiecień 1987 (PANIC 87), 367 (1987).
- [8] E.R. Siciliano, M.D. Cooper, M.B. Johnson, M.J. Leitch, *Phys. Rev. C* **34**, 267 (1986).
- [9] C.A. Miller, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2008 (1984).
- [10] W.R. Gibbs, W.B. Kaufmann, P.B. Siegel, *Proc. of the Pion Double Charge-Exchange Workshop*, LAMPF, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, 10 - 12 styczeń 1985.
- [11] M. Błeszyński, R.J. Glauber, *Phys. Rev. C* **36**, 681 (1987).
- [12] E. Błeszyński, M. Błeszyński, R.J. Glauber, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1483 (1988).
- [13] N. Auerbach, W.R. Gibbs, J.N. Ginocchio, W.B. Kaufmann, *Phys. Rev. C* **38**, 1277 (1988).
J.N. Ginocchio, *Phys. Rev. C* **40**, 2168 (1989).
- [14] W.A. Kamiński, A. Faessler, *Phys. Lett. B* **244**, 155 (1990).
W.A. Kamiński, A. Faessler, *Nucl. Phys. A*, w druku;
- [15] S. Cohen and D. Kurath, *Nucl. Phys.* **73**, 1 (1965).

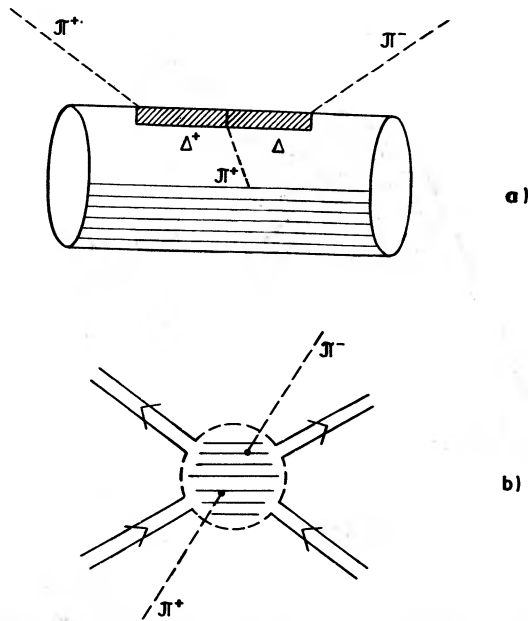
- [16] H.T. Fortune, *Phys. Rev. C* **39**, 92 (1989).
- [17] M.J. Leitch, Proceedings of the Workshop Fundamental Symmetries and nuclear structure, World Scientific, Singapore-New Jersey-London-Hong Kong (1989) str. 163.
- [18] A. Faessler, *Prog. Part.& Nucl. Phys.* **21**, 183 (1988).
A. Faessler, W.A. Kamiński, G. Pantis, J.D. Vergados, *Phys. Rev. C* **43**, R 21 (1991).

ERRATA

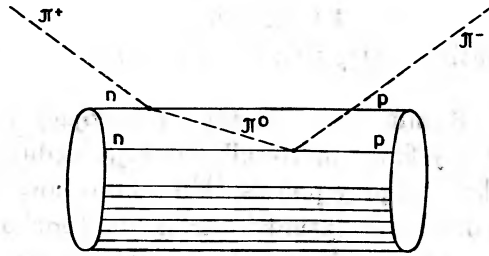
W. A. Kamiński, *Postępy Fizyki*, 42, 369 (1991), zeszyt 4

W artykule W. A. Kamińskiego "Reakcje podwójnej wymiany ładunku z pionami: nowe perspektywy fizyki jądrowej" redakcja błędnie przygotowała ilustracje. Rysunki wydrukowane przy podpisach 5 i 6 powinny nosić numery 4 i 5. Zamiast umieszczonych omyłkowo rysunków nr 2, 3 i 6 (pochodzących z pierwotnej wersji manuskryptu) powinny się znaleźć rysunki przedstawione poniżej.

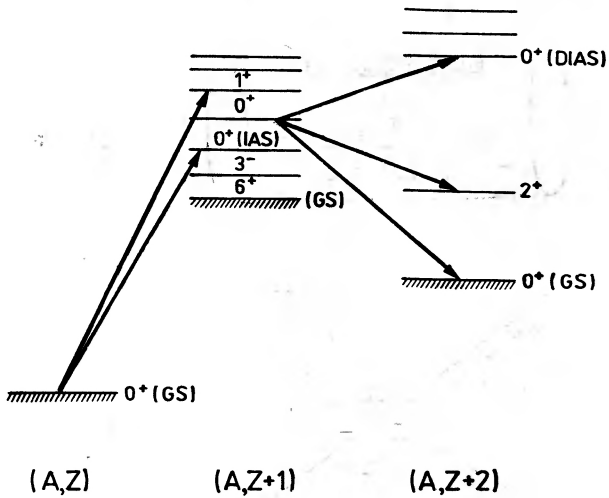
Z ten poważny błąd serdecznie przepraszamy Autora i Czytelników.



Rys. 2. Przykłady procesów DCX z udziałem niestandardowych mechanizmów krótkozasięgowych: (a) – mechanizm włączający wzbudzenia rezonansów Δ ; (b) – mechanizm z tworzeniem 6-kwarkowych worków



Rys. 3. Schemat sekwencyjnego procesu DCX zachodzącego na dwu neutronach walencyjnych jądra tarczy



Rys. 6. Przykłady możliwych wzbudzeń jądra pośredniego $(A, Z+1)$ i jądra końcowego $(A, Z+2)$ w procesie DCX. Symbolem GS oznaczono stany podstawowe. IAS i DIAS są stanami analogowymi izospinowo (patrz przyp. 3)

RÓŻNE

Henryk Zbigniew Wrembel

Katedra Fizyki

Wyższa Szkoła Pedagogiczna

Słupsk

Zagadnienie rtęci w morzu: sposoby oznaczania i skutki skażenia środowiska przyrodniczego

The mercury problem in seas: methods of determination and consequences of the pollution

Abstract: The problem of sea contamination by mercury (with the Baltic Sea taken as an example) is shortly reviewed. Several physical methods for mercury determination in the environment are described. Examples of the influence on sea-biote due to the inputs of waste mercurials into the sea are given. A simplified model of pharmacokinetics of mercurials in living organisms is shown.

1. Wprowadzenie

1.1. Kilka uwag ogólnych.

Zainteresowanie człowieka rtęcią (Hg, hydrargyrum) sięga odległych czasów. Znana była – i być może stosowana również do celów magicznych – jeszcze w czasach przedhistorycznych. Pewne fakty zdają się też świadczyć o celowym jej wydobyciu już osiem tysięcy lat temu [1], a w pismach Teofresta (372 – 287 p.n.e) zachował się opis ówczesnych metod jej wydobycia.

Hipokrates (460 – 377 p.n.e) i Dioskorides (pierwszy wiek naszej ery) znali lecznicze i toksyczne właściwości rtęci. W Chinach preparaty rtęciowe stosowano do leczenia trądu już trzy tysiące lat przed narodzinami Chrystusa. Starożytni Egipcjanie używali jako barwników obu odmian cynobru, HgS, cztery tysiące lat

temu. Związki rtęci interesowały również średniowiecznych lekarzy, a niektóre z nich (np. "kalomel" tj. chlorek rtęciawy Hg_2Cl_2 i "sublimat", tj. chlorek rtęciowy, $HgCl_2$) stosowano do niedawna jeszcze także w europejskiej medycynie [2]. U dawnych Greków rtęć znana była pod nazwą "hydriargon", u Rzymian pod nazwą "argentum vivum", a średniowieczni alchemicy nadali jej nazwę "mercury" – zapewne przez skojarzenie ruchliwości kropli rtęci z równie niespokojnym bożkiem!

Zarówno rtęć nie związana, jak i znaczna część jej związków (zwłaszcza organicznych), jest niezmiernie trująca. Zaliczana też jest do grupy najbardziej toksycznych metali (tab. 1).

Tabela 1
Podział metali według ich toksyczności i dostępności [61]

Neutralne		Toksyczne lecz trudno rozpuszczalne lub mało dostępne			Bardzo toksyczne i łatwo dostępne		
Li	Ca	Ti	Rh	W	Be	Pd	Au
Na	Fe	Ga	Ba	Re	Co	Ag	Hg
Mg	Rb	Zr	La	Os	Ni	Cd	Tl
Al	Sr	Nb	Hf	Ir	Cu	Sn	Pb
K		Ru	Ta		Zn	Pt	Bi

Uwaga: Niektóre metale (np. mangan) nie mieszczą się w jednej kategorii. Aktynowce i lantanowce pominięto ze względu na ich rzadkie występowanie.

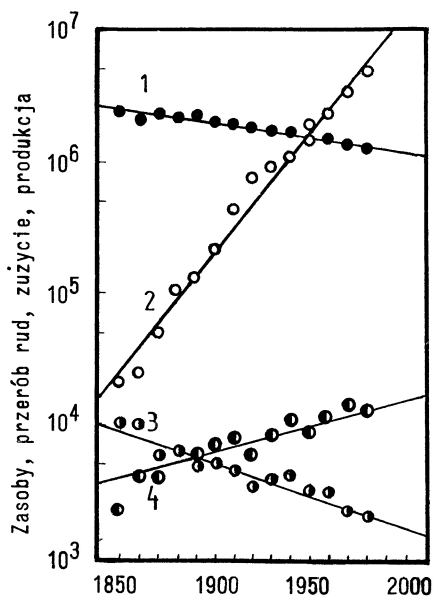
Nawet w tak niskich stężeniach, w jakich zwykle spotyka się ją w wodach naturalnych, jest niebezpieczna dla zwierząt i roślin. Zagrożenie dla człowieka potęguje dodatkowo jeszcze wzrost stężenia tego metalu w kolejnych ogniwach łańcucha troficznego. Po przekroczeniu bowiem pewnych "progowych" stężeń rtęci w wodzie potęguje się nadzwyczaj efektywność bioakumulacji (nagromadzenia w określonym organizmie) i biokoncentracji (wzrostu zawartości w kolejnych ogniwach łańcucha troficznego). Wskutek tego dochodzi często do niebezpiecznie wysokich stężeń rtęci w składnikach akwaflory i akwafauny używanych do celów spożywczych [3]. Toteż stosunkowo niewielki nawet wzrost stężeń rtęci w wodzie może powodować bardzo groźne skutki dla osób spożywających żywność pochodzenia morskiego.

Przez wiele wieków znajdowała rtęć dość nieliczne zastosowania. Dopiero w czasach nowożytnych asortyment zastosowań tego metalu poszerzył się niezmiernie. Związki rtęci używane są obecnie w ponad osiemdziesięciu gałęziach przemysłu, do wytwarzania ponad trzech tysięcy rozmaitych produktów – w tym wielu wyrobów użytku codziennego [2, 4]. Z drugiej strony świadomość zagrożenia jakie stanowi użycie rtęci przyczyniła się do podjęcia prób ograniczenia zastosowań tego metalu.

Tabela 2
Roczne zużycie rtęci (w gramach na osobę) w poszczególnych gałęziach gospodarki w Zlewni Morza Bałtyckiego

Dziedzina	1970		1985		2000	
	g/osoba	%	g/osoba	%	g/osoba	%
Przemysł elektrochem.	2,21	25,1	1,97	23,0	1,56	18,3
Przemysł elektrotech.	2,09	23,8	2,63	30,6	3,17	37,1
Przemysł chemiczny	1,37	15,6	1,61	18,8	1,67	19,5
Rolnictwo	0,39	4,4	0,15	1,7	0,14	1,6
Przemysł farmaceut.	0,08	0,9	0,11	1,3	0,15	1,8
Miernictwa	0,32	3,6	0,52	6,1	0,54	6,3
Inne dziedziny	2,33	26,6	1,59	18,5	1,32	15,4
Ogółem	8,79	100,0	8,58	100,0	8,55	100,0

Mimo to zużycie rtęci jest nadal dość wysokie (tab. 2), a wydobycie w dalszym ciągu wzrasta (rys. 1). Jednocześnie niska cena (ok. 5 USD za 1kg) sprzyja



Rys.1. Przedstawione na rysunku krzywe obrazują zmiany w ostatnich latach: 1 - zasobów rud rtęciowych kwalifikujących się do eksploatacji; 2 - masy rud rtęciowych przetwarzanych w celu pozyskania rtęci; 3 - wielkości produkcji rtęci przypadającej na jeden miliard mieszkańców globu ziemskiego; 4 - rocznego wydobycia rtęci (w tonach na rok)

stosowaniu rtęciochłonnnych technologii, a co się z tym wiąże powstawaniu du-

zych ilości odpadów tego metalu. Niefrasobliwość z jaką do niedawna jeszcze (a nie wykluczone, że i w dalszym ciągu) obchodzono się z odpadami produkcyjnymi zawierającymi rtęć, przyczyniła się do bardzo poważnego skażenia tym pierwiastkiem naturalnego środowiska w wielu zakątkach świata. Nadal też, mimo dobrze znanych niebezpieczeństw związanych z użyciem rtęci, wzrasta krąg jej zastosowań – z całym zespołem związanych z tym negatywnych skutków.

W artykule niniejszym przedstawiono wybrane metody fizyczne (w szczególności metodę emisyjnej spektroskopii atomowej plazmy wyladowania pierścieniowego) stosowane do oznaczania sub – i ultramikrośladow¹ rtęci w wodach naturalnych; pokazano wyniki badań nad zawartością rtęci w Morzu Bałtyckim, a ponadto podano uproszczony model kinetyki rtęci w żywych organizmach.

1.2. Problem odpadów zawierających rtęć

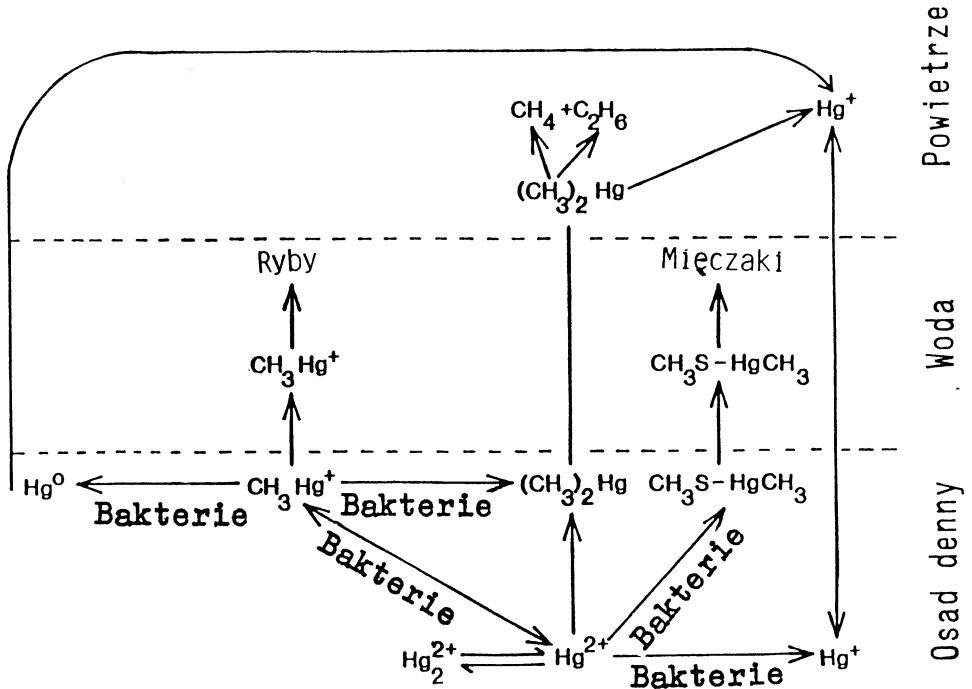
Jak wspomniano, w skali przemysłowej pozyskuje się rtęć przynajmniej już od kilku tysięcy lat. Całkowita dotychczasowa produkcja tego metalu wyniła zapewne ok. 900 tys. ton, z czego dwie trzecie przypada na ostatnie stulecie [1, 5, 6]. W ostatnich latach wydobywanie rtęci kształtowało się w wysokości ok. 10 tys. ton rocznie i wykazywało pewną tendencję dalszego wzrostu. Jednakże niektóre spośród krajów – producentów rtęci notorycznie nie ujawniają wielkości swego wydobycia (traktując rtęć jako surowiec "strategiczny"!), toteż równie dobrze mogło ono osiągnąć i 20 tys. ton rocznie. Z uwagi na stosunkowo krótki czas życia wielu produktów zawierających ten pierwiastek (np. mikroogniwa elektryczne, lampy fluorescencyjne itp.) przynajmniej połowa wyprodukowanej rtęci trafia w nader krótkim czasie na wysypiska śmieci i stąd do wód gruntowych lub atmosfery, a dalej – z ciekami wodnymi lub opadami – do mórz i oceanów.

Do niedawna wydawało się, że optymalnym sposobem pozbywania się odpadów zawierających związki rtęci jest usuwanie ich do wód naturalnych – jezior, rzek, zatok morskich, czy też otwartego oceanu. Postępowano tak w przekonaniu (piękny przykład wpływu "szkolnej fizyki" na działalność gospodarczą), że w wodzie – z uwagi na ich dużą gęstość – opadną na dno zbiornika. Następnie będą "tonąć" w osadzie dennym, zwłaszcza w górnych jego warstwach składających się w ponad 90% z wody. Przenikając stopniowo głębiej miałyby ulegać neutralizacji, tj. tworzyć trudno rozpuszczalne, a zarazem niskotoksyczne związki. W ten to sposób winny, jak się spodziewano, pozostawać na trwałe poza obiegiem w przyrodzie.

Rozumowanie to okazało się, niestety, niezupełnie poprawne – przyroda nie

¹Przez "ultramikroślady" rozumie się domieszkę substancji obcej, której masa stanowi 10^{-11} – 10^{-9} masy matrycy (lub odpowiednio 10^{-8} – 10^{-6} g/l zgodnie z oznaczeniami przyjętymi w oceanologii); przez "submikroślady" domieszkę w stosunku mas 10^{-14} – 10^{-12} (odpowiednio 10^{-11} – 10^{-9} g/l) [7].

zawsze jest zgodna ze "szkolną fizyką" – a stosowana praktyka doprowadziła do bardzo poważnego zanieczyszczenia związkami rtęci wielu akwenów na całym świecie. Okazało się bowiem, że zarówno w osadzie dennym, jak i w toni wodnej istnieją pewne bakterie, które przyswajają rtęć, a także niektóre jej związki. Za ich też pośrednictwem zostaje ona wprowadzona do wodnego łańcuch troficznego, a tą drogą do obiegu w przyrodzie. Co gorsza, niektóre z tych bakterii zdolne są



Rys.2. Niektóre przemiany rtęci w hydrosferze spowodowane przez bakterie [61]

do przetwarzania rtęci nie związanej oraz pewnych niskotoksycznych, stosunkowo trwałych jej związków (rys. 2) na metylortęć (kation metylortęciowy, CH_3Hg^+) i na dimetylortęć, $(CH_3)_2Hg$, najbardziej toksyczne połączenia tego metalu. Oba te związki są łatwo przyswajane przez zwierzęta, przez ludzi oczywiście również, a okres ich połowicznego wydzielania $T_{1/2}$ z organizmów zwierzęcych (tzw. biologiczny okres półtrwania, BOP) jest w przybliżeniu dwukrotnie dłuższy niż w

przypadku samej rtęci.

Wskutek takiego sposobu pozbywania się odpadów zawierających rtęć, doprowadzono w ostatnim pięćdziesięcioleciu do Morza Bałtyckiego (należącego *nota bene* i tak do najbardziej narażonych na emisję rtęci obszarów świata tab. 3), jakies 1 000 – 2 000 ton tego metalu! Ten swoisty "depozyt" rtęci będzie przez wiele dziesiątków, czy wręcz setek lat, dodatkowym źródłem tego metalu dla wód Bałtyku.

Tabela 3
Roczna emisja rtęci do środowiska przyrodniczego w Zlewni
Morza Bałtyckiego (wg danych opublikowanych w latach 1934 – 83)

Ośrodek	Emisja, tony			Udział emisji antropogennej %
	Antropogenna	Naturalna	Całkowita	
Atmosfera	150±90 (50 – 800)	65±50 (30 – 300)	225±140 (80 – 1100)	67
Ląd	90±65 (30 – 500)	22±15 (10 – 100)	112±80 (40 – 600)	80
Wody śródl.	20±15 (10 – 100)	7±5 (5 – 50)	27±20 (15 – 150)	75
Morze Bałt.	50±30 (10 – 400)	18±15 (5 – 100)	68±45 (15 – 500)	75
Ogółem	310±200 (100 – 1800)	112±85 (50 – 550)	432±285 (150 – 2350)	72

1.3. Choroba minamata – pierwsze poważne ostrzeżenie

Zagrożenie dla zwierząt i życia ludzkiego jakie ze sobą niesie zanieczyszczenie wód morskich rtęcią ujawniło się niezwykle dramatycznie po raz pierwszy w latach pięćdziesiątych w Japonii. W miejscowości Minamata, w obszarze Morza Japońskiego, wystąpiła w latach 1953–59 tzw. choroba minamata (Minamata Disease) wywołana – jak to ostatecznie ustalono w r. 1959 – zatruciem pokarmowym metylortęcią [8]. Zapadło na nią ok. 3,5 tys. osób, a ponad sto poniosło śmierć. Do obecnych czasów liczba ofiar śmiertelnych owej epidemii wzrosła do kilkuset, a liczba osób cierpiących z powodu trwałych jej skutków wynosi kilka tysięcy. Zatrucia były następstwem spożycia ryb i mięczaków zawierających duże ilości rtęci (tab. 4), a odławianych w sąsiadującej zatoce.

Tabela 4

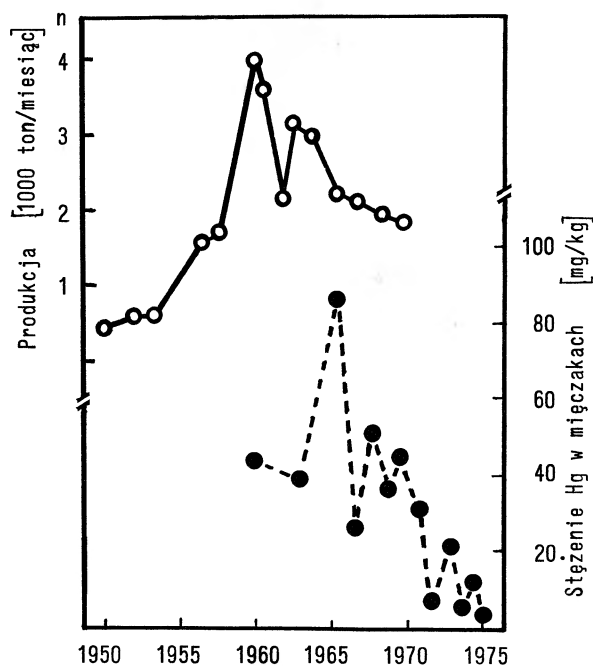
Stężenie rtęci we krwi i w mięśniach ludzi, ryb i mięczaków w rejonie Minamata i w obszarach niezanieczyszczonych rtęcią w latach 1953–1959 [3, 8, 9]

Podmiot badań	Stężenie rtęci, mg/kg (suchej masy)	
	Rejon Minamata	Obszary nieskażone
1. Ludzie	–	–
–krew	0,20 – 0,60	0,03 – 0,10
–mięśnie	1,10 – 3,00	0,15 – 0,90
	–	–
2. Ryby	–	–
–krew	0,20 – 10,00	0,05 – 2,00
–mięśnie	2,00 – 50,00	0,03 – 5,00
	–	–
3. Mięczaki	–	–
–krew	3,00 – 20,00	0,03 – 0,50
–mięśnie	20,00 – 250,00	0,01 – 0,20

W owym krytycznym okresie wody Zatoki Minamata były – jak to wykazały w następnych latach badania osadu dennego – bardzo silnie zanieczyszczone związkami rtęci. Doprowadzono je ze ściekami miejscowej fabryki aldehydu octowego i polichloroku winylu. Przy wytwarzaniu tych materiałów używano związków rtęci (w szczególności siarczanu rtęciowego, HgSO_4 i chlorku rtęciowego, HgCl_2) jako katalizatorów. W fabryce stosowano już i wcześniej tanie, rtęciochłonne technologie, nie dokonując przy tym oczyszczania ścieków. Toteż zawierały one duże ilości różnych związków rtęci. Przy produkcji np. aldehydu octowego na każdą tonę produktu trafiało do ścieków od 0,3 kg do 1,0 kg związków rtęci! W szczególności metylortęć CH_3Hg^+ ; etylortęć, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$; fenylortęć, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$, jak i inne jeszcze połączenia tego metalu [2, 4, 9]. Toteż ocenia się, że w samym tylko dwudziestolecu 1951–70 fabryka doprowadziła do Zatoki Minamata od 200 do 600 ton rtęci.²

Między produkcją materiałów syntetycznych w fabryce w Minamata, a liczbą zachorowań na "chorobę minamata" w okolicy Minamata, a także zawartością rtęci w mięczakach odławianych w Zatoce Minamata (rys. 3) występowała dość wyraźna korelacja. Dzięki temu ok. r. 1956, ustalono, że przyczyną "choroby" było zatrucie pokarmowe rtęcią [3]. W konsekwencji, w roku 1957, zabroniono odłowu ryb i mięczaków w Zatoce oraz zakazano dalszego stosowania w fabryce

²Fabryka w Minamata odprowadzała do Zatoki Minamata ścieki zawierające związki rtęci (początkowo co prawda w dość umiarkowanych ilościach) już od r. 1932. Nasilenie tego nastąpiło w r. 1953, po podjęciu na wielką skalę produkcji aldehydu octowego, a zwłaszcza polichloroku winylu.



Rys.3. Produkcja materiałów syntetycznych w fabryce chemicznej w Minamata (puste kółeczka) i towarzyszące jej zmiany stężenia rtęci w tkance mięsnej mięczaków odławianych w Zatoce Minamata (pełne kółeczka)

dotychczasowej technologii. Spowodowało to stopniowe ustąpienie choroby w tym rejonie.

Na tym nie zakończyła się jednak historia "choroby minamata". Następne jej epidemie odnotowano również w Japonii. W latach 1964–65 wystąpiła masowo w prefekturze Niigata (w pobliżu ujścia rzeki Agano, silnie zanieczyszczonej przemysłowymi odpadami zawierającymi rtęć), a w r. 1973 w miejscowości Goshonaura na wyspie Amakusu, naprzeciw Zatoki Minamata. Pjedyncze przypadki tej choroby zarejestrowano także i w innych obszarach świata. We wszystkich tych przypadkach pierwotną przyczyną choroby było z reguły antropogenne zanieczyszczenie wód morskich związkami rtęci, a w konsekwencji nadmierna jej zawartość w produktach spożywczych pochodzenia morskiego.

1.4. Występowanie rtęci w przyrodzie

W przyrodzie rtęć występuje dość powszechnie (wielu fizyków wie z własnej praktyki, że aż nazbyt powszechnie), aczkolwiek (wyjąwszy obszary rtęcionośne lub zanieczyszczone) z reguły w dużym rozproszeniu (tab. 5).

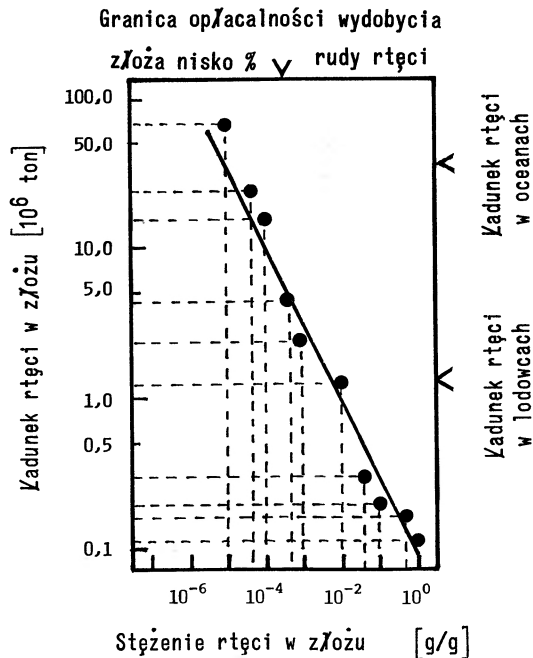
Tabela 5
Zawartość rtęci w różnych ośrodkach globu ziemskiego
[2, 4, 9, 11, 12, 14, 32, 56]

Ośrodek	Masa ośrodka, t	stężenie rtęci	masa rtęci, t
1. Atmosfera	$5,2 \times 10^{15}$	$1,6 \text{ ng/m}^3$	$7,08 \times 10^3$
– oceany	$3,8 \times 10^{15}$	$0,8 \text{ ng/m}^3$	$2,42 \times 10^3$
– kontynenty	$1,4 \times 10^{15}$	$4,0 \text{ ng/m}^3$	$4,67 \times 10^3$
2. Litosfera	$3,9 \times 10^{21}$	$50 \mu\text{g/kg}$	$1,95 \times 10^{14}$
– skorupa ziemska	$4,6 \times 10^{19}$	$80 \mu\text{g/kg}$	$3,68 \times 10^{12}$
– osady słodkowodne	$6,5 \times 10^{11}$	$500 \mu\text{g/kg}$	$3,25 \times 10^5$
– osady oceaniczne	$1,1 \times 10^{17}$	$100 \mu\text{g/kg}$	$1,10 \times 10^{10}$
3. Hydrosfera	$1,8 \times 10^{18}$	44 ng/l	$7,92 \times 10^7$
– oceany	$1,4 \times 10^{18}$	10 ng/l	$1,40 \times 10^7$
– wody interstycjalne	$3,3 \times 10^{17}$	200 ng/l	$6,60 \times 10^7$
– wody słodkie	$3,1 \times 10^{13}$	40 ng/l	$1,24 \times 10^3$
– lodowce	$2,3 \times 10^{16}$	10 ng/l	$2,30 \times 10^5$
4. Biosfera	$8,4 \times 10^{11}$	$495 \mu\text{g/kg}$	$4,16 \times 10^5$
– biotop lądowy	$8,3 \times 10^{11}$	$500 \mu\text{g/kg}$	$4,15 \times 10^5$
– biotop słodkowodny	$2,3 \times 10^9$	$400 \mu\text{g/kg}$	$9,20 \times 10^2$
– biotop morski	$1,5 \times 10^9$	$300 \mu\text{g/kg}$	$4,50 \times 10^2$

Spotyka się ją zarówno w postaci niezwiązanej, jak i w formie różnych związków mineralnych, przeważnie siarczków. W wodach naturalnych występuje najczęściej w postaci niezwiązanej, Hg^0 , bądź też w postaci kationu rtęciowego Hg_2^{2+} lub kationu rtęciowego, Hg^{2+} . W wodach powierzchniowych częściej spotykanymi związkami rtęci są: metylortęć, dimetylortęć, a niekiedy również etylortęć i fenylortęć [2, 9, 10]. W wodach morskich występuje rtęć zwykle pod postacią kompleksowego anionu tetachlorortęci (II), HgCl_4^{2-} , stanowiącego w tym ośrodku ponad 65% rtęci ogólnej [2, 10].

W skorupie ziemskiej rtęć jest rozmieszczona dość równomiernie. Pospolite skały zawierają ją w stosunku $0,005 \text{ mg/kg} - 1 \text{ mg/kg}$ [2, 11]; skały wulkaniczne w stosunku $0,010 \text{ mg/kg} - 0,800 \text{ mg/kg}$; a skały osadowe w stosunku $0,010 \text{ mg/kg} - 0,400 \text{ mg/kg}$ [12]. Całkowita zawartość rtęci w 250-metrowej zewnętrznej warstwie skorupy ziemskiej wynosi około $1,6 \cdot 10^{10}$ ton, przy czym około $3,2 \cdot 10^8$ ton rtęci występuje w złożach w których stężenie tego metalu przekraczają $0,100 \text{ mg/kg}$ (rys. 4)³.

³Wobec wyeksploatowania złóż o wysokich zawartościach rtęci metal ten pozyskuje się obecnie i z rud ubogich, o stężeniach rtęci niewiele przekraczających 1 g/kg , zawierających w skali globalnej około $2,4 \cdot 10^6$ ton rtęci. Powoduje to z konieczności przetwarzanie większych mas rud. To zaś z kolei jest przyczyną znacznego wzrostu masy rtęci dostającej się do atmosfery wskutek parowania jej z odpadów, zawierających nadal spore ilości tego pierwiastka.



Rys.4. Całkowite zasoby rtęci górnych warstw skorupy ziemskiej w zależności od stężenia tego minerału w skałach litosfery

Świeże osady oceaniczne zawierają rtęć w stężeniach 0,010 mg/kg – 0,400 mg/kg (w odniesieniu do suchej masy, s.m.). W osadach dennych rzek, jezior, a także niektórych mórz stężenia rtęci wahają się od 0,020 mg/kg do 100 mg/kg [9, 13–15].

Naturalne tło rtęci w wodach morskich (w rezultacie uwalniania jej ze skał litosfery w procesie przemian geologicznych skorupy ziemskiej) wynosi około 1 ng/l. Oznacza to poglądowo, że jeden atom rtęci przypada na około 10^{13} drobin wody, lub inaczej – rozproszczenie 1kg rtęci, czyli około 74 cm³, w 1 km³ wody. W wodach morskich występuje rtęć zazwyczaj w stężeniach o rząd wielkości wyższych. W silnie zanieczyszczonych wodach naturalnych spotyka się stężenia tego metalu nawet o trzy, cztery rzędy wielkości wyższe niż to naturalne tło. Ten wzrost stężenia rtęci wywołany być może zarówno przez czynniki naturalne (np. emisję z wulkanów i źródeł geotermicznych, transport z lądu itp.), jak i antropogenne. Te ostatnie są przede wszystkim przyczyną bardzo wysokich nieraz stężeń rtęci w zamkniętych akwenach lub w przybrzeżnych obszarach mórz. Stężenie rtęci w wodach Zatoki Minamata np. w krytycznych latach pięćdziesiątych wahało się w granicach od 1,6 $\mu\text{g/l}$ do 3,7 $\mu\text{g/l}$ [8]. Tego rzędu stężenia rtęci spotykano i w innych akwenach, również i w niektórych obszarach Morza Bałtyckiego [4,

9, 16]. Maksymalne stężenie rtęci rozpuszczonej w wodzie⁴ osiąga w warunkach beztlenowych (anaerobowych) około 25 $\mu\text{g/l}$ i wzrasta w miarę natleniania wody (czyli w warunkach aerobowych) do 1 mg/l. Jest to przede wszystkim skutkiem powstawania lepiej rozpuszczalnego w wodzie wodorotlenku rtęciowego $\text{Hg}(\text{OH})_2$ i chlorku rtęciowego HgCl_2 [17, 18]. Rtęć łączy się łatwo z siarką i chlorowcami. Nie reaguje natomiast z kwasem solnym i z rozcieńczonym kwasem siarkowym (co jest istotne ze względu chociażby na "kwaśny deszcz"); ulega jednak rozpuszczeniu w kwasie azotowym, wodzie królewskiej i gorącym, stężonym kwasie siarkowym dając odpowiednie sole. W większości rozpuszczalników rtęć jest prawie nierozpuszczalna. Jednakże rozpuszczalność jej w lipidach, niezmiernie istotna ze względu na przyswajanie jej przez wyższe organizmy, jest bardzo wysoka i osiąga wielkości rzędu mg/kg [19]. Zdolność do wiązania się rtęci z materią (zarówno z cząsteczkami organicznymi jak i nieorganicznymi) ułatwia jej transport – zarówno za pośrednictwem atmosfery jak i w spływach wodnych – nawet na bardzo znaczne odległości od źródeł emisji. Część rtęci uwolnionej ze skał zatrzymywana jest w glebie, w wodach gruntowych i w osadach dennych śródlądowych zbiorników wodnych. Toteż stężenie tego pierwiastka w wodach słodkich jest naogół wyższe, niż w wodach morskich i oceanicznych (tab. 5).

2. Podstawowe metody oznaczania rtęci

2.1. Zagadnienie oznaczania rtęci w wodzie

Oznaczenie rtęci w wodach morskich było do niedawna, ze względu na brak odpowiednio czułych metod analitycznych, właściwie niewykonalne. Po wydarzeniach w Minamata uświadomiono sobie konieczność oznaczania w wodach naturalnych nawet bardzo niskich stężeń tego pierwiastka. Stało się to bodźcem do opracowania sporej liczby fizycznych metod oznaczania rtęci (pełna lista stosowanych metod obejmuje obecnie ponad pięćdziesiąt pozycji), umożliwiających rozwiązywanie tego zadania w zadowalający sposób.

⁴Przez rtęć rozpuszczoną rozumie się zwykle frakcję rtęci zawartą w roztworze wodnym, przepuszczalną przez filtry mikroporowe o wielkości "oczek" 0,45 μm .

Tabela 6
Wybrane metody oznaczania rtęci w wodach naturalnych
(o granicy wykrywalności rzędu 1 ng/l)

Metoda oznaczania rtęci	Granica wykrywalności, ng/l	Literatura
1. Fluoroscencyjna Spektrometria Atomowa (Atomic Fluorescence Spectrometry, AFS)	3,0	[33]
2. Absorpcyjna Spektrometria Atomowa (Atomic Absorption Spectrometry, AAS)	1,0	[25, 26]
3. Plazma Sprzężona Indukcyjnie (Inductive Coupled Plasma, ICP)	1,0	[29]
4. Plazma Sprzężona Pojemnościowo (Capacitively Coupled Plasma, CCP)	1,0	[30]
5. Plazma Mikrofalowa (Microwave Induced Plasma, MIP)	1,0	[61]
6. Plazma Wyładowania Pierścieniowego (Ring Discharge Plasma, RDP)	1,0	[36, 39]
7. Fluorescencja Rentgenowska (X-ray Fluorescence Analysis, XRFA)	1,0	[62]
8. Aktywacja Neutronowa (Neutron Activation Analysis, NAA)	0,1	[32, 33]
9. Chromatografia Gazowa (Gas Chromatography, GCh)	0,1	[63]

W tab. 6 wymieniono niektóre metody, w których granice wykrywalności rtęci są rzędu 1 ng/l. Mimo istnienia tak dużej liczby metod oznaczania najniższych stężeń rtęci w wodzie jest w dalszym ciągu trudnym problemem.

Wielka rozpiętość stężeń rtęci w wodach naturalnych jest dodatkowym źródłem trudności. Powoduje bowiem, że zastosowana metoda winna zapewniać możliwość dokonywania pomiarów zarówno submikrośladów, jak i mikrośladów rtęci, a więc możliwość pomiarów w zakresie przynajmniej pięciu rzędów wielkości. Jest to w dalszym ciągu trudnym do rozwiązania problemem. Toteż nadal trwają poszukiwania nowych (lub próby udoskonalania znanych) metod oznaczania rtęci w wodzie.

Wprowadzone ostatnio fizyczne metody oznaczania niskich stężeń rtęci umożliwiły również określenie jej zawartości w atmosferze ("naturalne tło" wynosi tu ok. 1 ng/kg⁵), a także w składnikach biosfery ziemskiej. Przyczyniło się to do uzyskania pełniejszego obrazu zachowania się rtęci w przyrodzie, co z kolei

⁵Stężenie rtęci w powietrzu podaje się zazwyczaj w g/m³, bardziej racjonalnie wydaje się jednak określać je w g/kg.

umożliwia stosowanie odpowiednich środków zaradczych zapobiegających zagrożeniu ze strony tego pierwiastka.

Niezależnie od zastosowanej metody proces oznaczania rtęci w wodzie składa się z kilku węzłowych operacji, takich jak np. pobór próbek; opracowanie chemiczne; transport i przechowywanie; zateżnienie rtęci, a wreszcie pomiar i interpretacja wyników. Każda z tych operacji składa się z kolei z wielu skomplikowanych zabiegów, zarówno fizycznych, jak i chemicznych – szczegółowo opisanych w literaturze [7,20–22]. W dalszej części tego artykułu omówione zostaną, a i to zaledwie szkicowo tylko, niektóre metody pomiaru stężeń rtęci w wodzie, z pominięciem operacji pomocniczych.

2.2. Metoda mikrometryczna

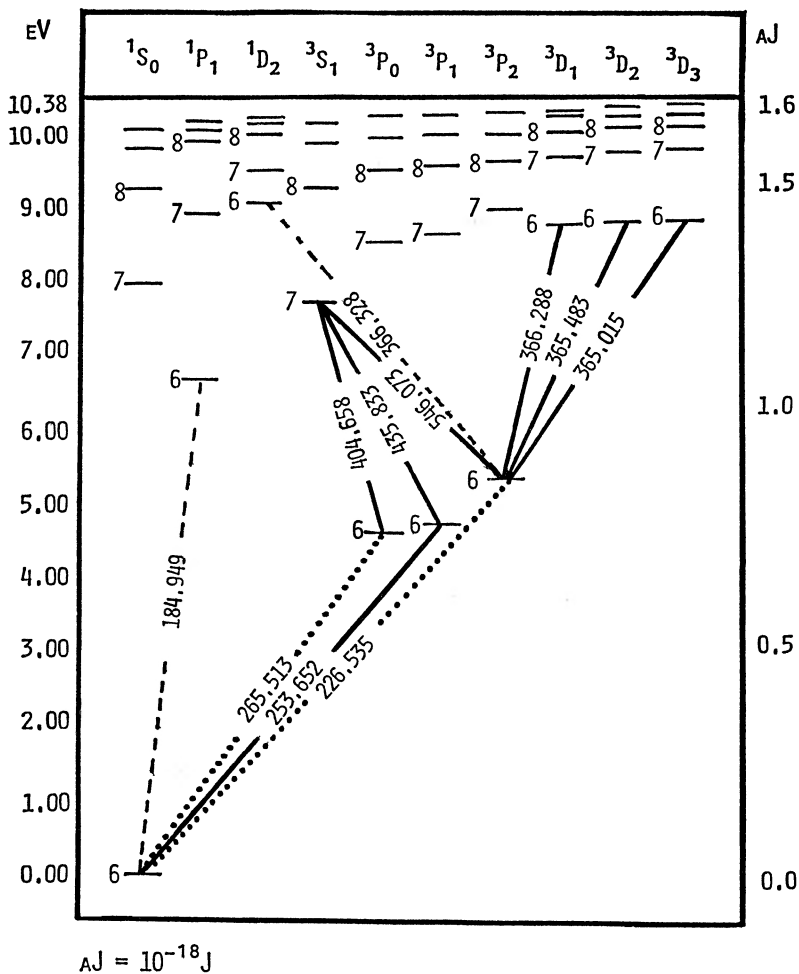
Jako o historycznej ciekawostce warto może wspomnieć o pierwszej, tzw. mikrometrycznej metodzie oznaczania ultramikrośladów rtęci [23]. W metodzie tej najpierw wydzielano elektrolitycznie rtęć z badanej próbki na spiralną katodę, którą to katodę zatapiano następnie w szklanej rurce. Przez podgrzanie końca rurki zawierającego ową katodę i równoczesne schłodzenie drugiego jej końca otrzymywano (w schłodzonej części rurki) kropelkę rtęci. Na podstawie średnicy tej kropelki (określanej za pomocą mikroskopu wyposażonego w mikroskalę) wnioskowano ostatecznie o zawartości rtęci w próbce.

Przy użyciu tej prostej metody – stosowanej jeszcze w latach sześćdziesiątych! – uzyskiwano dość poprawne wyniki aż do stężeń rtęci w wodzie rzędu 10 ng/l. Za jej pomocą wykonano pod koniec lat dwudziestych i w latach trzydziestych sporo pomiarów stężenia rtęci w wodach naturalnych [23, 24]. Niektóre wyniki uzyskane wówczas, np. cytowane niekiedy jeszcze stężenie rtęci w wodach morskich w wysokości 30 ng/l, są w dalszym ciągu często publikowane jako obowiązujące niemal standardy!

2.3. Metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej

Do oznaczania rtęci w wodzie najpowszechniej stosuje się obecnie absorpcyjną spektrometrię atomową (Atomic Absorption Spectrometry, AAS [25, 26]). Stężenie metalu w badanej próbce określa się za pomocą tej metody na podstawie absorpcji promieniowania optycznego rtęci (emitowanego przez wzorcową lampę rtęciową) przepuszczonego przez kuetwę pomiarową zawierającą pary rtęci doprowadzonej z próbki badanej wody do tejże kuetwy. Jako linii analitycznej używa się linię spektralną rtęci skojarzoną z przejściem interkombinacyjnym: $6\ ^3P_1 - ^1S_0$, tj. promieniowanie o długości fali 253,65 nm (rys. 5).

W celu wykonania pomiaru zazwyczaj najpierw osadza się zawartą w próbce rtęć (zateżnienie rtęci) na pomocniczym nośniku. Korzysta się przy tym zwykle ze zdolności rtęci do tworzenia z niektórymi metalami amalgamatów, np. z miedzią,



Rys.5. Schemat poziomów energetycznych rtęci (schemat Grotriana) i przejścia promienne "linii ostatnich" rtęci. Linia rezonansowa rtęci 184,949 nm znajduje się w bliskim nadfiolecie próżniowym. Liniami kropkowanymi zaznaczono przejścia wzbronione 6 ³P_{0,2} – 6 ¹S₀. Linie 366,328 nm i 366,288 nm są w badaniach rutynowych praktycznie nierozróżnialne

srebrem, złotem, łatwo rozkładających się przy podwyższonej temperaturze. Zateżenia dokonuje się przedmuchując próbkę badanej wody gazem roboczym. Powstałe pary rtęci kieruje się do kuwety pomiarowej, po czym dokonuje się pomiaru osłabienia natężenia, wskutek absorpcji, promieniowania linii widmowej odpowiadającej długości fali 253,65 nm. Wreszcie na podstawie wartości tejże absorpcji wnioskuje się o stężeniu rtęci w badanej wodzie.

2.4. Metoda emisyjnej spektrometrii atomowej plazmy sprzężonej indukcyjnie

Do oznaczania mikrośladów rtęci w wodzie (a częściowo i ultramikrośladów) stosowano również z powodzeniem klasyczną emisyjną spektroskopię atomową [20, 21, 27]. Pozytywne rezultaty uzyskano z wzbudzeniem próbek w iskrze [28]. Możliwości emisyjnej spektrometrii atomowej do oznaczania rtęci w przyrodzie zostały wybitnie zwiększone po zastosowaniu do wzbudzania próbek plazmy sprzężonej indukcyjnie (Atomic Emission Spectrometry – Inductive Coupled Plasma, AES – ICP [29–31]).

Plazmę sprzężoną indukcyjnie otrzymuje się w specjalnym palniku przy ciśnieniu atmosferycznym, pod wpływem przemiennych pól elektromagnetycznych. Zazwyczaj stosuje się pola EM w zakresie "wysokich częstotliwości". Wysoka temperatura plazmy sprzężonej indukcyjnie (w granicach 6 000 – 10 000 K) przyczynia się do bardzo efektywnego wzbudzenia rtęci, co umożliwia oznaczenie bardzo niskich jej zawartości w wodzie. Niekiedy i w tej metodzie stosuje się wstępne zateżenie rtęci. Jednakże stosunkowo duża moc jaką doprowadza się do plazmy, najczęściej do wzbudnika doprowadza się 1,5 kW – 7,5 kW, umożliwia zwykle pomiary stężenia rtęci bezpośrednio z fazy wodnej.

2.5. Metoda aktywacji neutronowej

Jedną z najważniejszych metod oznaczania rtęci jest metoda aktywacji neutronowej (Neutron Activation Analysis, NAA [32, 33]). Naturalna rtęć jest mieszaniną siedmiu trwałych izotopów (tab. 7).

Tabela 7
Trwale izotopy rtęci i produkty reakcji typu ${}^A\text{Hg}(n,\gamma){}^{A+1}\text{Hg}$

Izotopy trwale	Udział %	Produkt reakcji	% rozpadu produktu			Czas półrozpadu $T_{1/2}$
			IT	EC	β	
1. ${}^{196}\text{Hg}$	0,15	${}^{197m}\text{Hg}$	94	6	0	24,0 godz.
		${}^{197}\text{Hg}$	0	100	0	65,0 godz.
2. ${}^{198}\text{Hg}$	10,20	${}^{198m}\text{Hg}$	100	0	0	43,0 min.
3. ${}^{199}\text{Hg}$	16,84	${}^{200}\text{Hg}$	0	0	0	trwały
4. ${}^{200}\text{Hg}$	23,13	${}^{201}\text{Hg}$	0	0	0	trwały
5. ${}^{201}\text{Hg}$	13,22	${}^{202}\text{Hg}$	0	0	0	trwały
6. ${}^{202}\text{Hg}$	29,80	${}^{203}\text{Hg}$	0	0	100	46,9 dni
7. ${}^{204}\text{Hg}$	6,85	${}^{205}\text{Hg}$	0	0	100	5,5 min.

IT – przejście izomeryczne, EC – wychwyty elektronu, wskaźnik m oznacza stan matatrwały

Pod wpływem neutronów termicznych występuje reakcja absorpcji typu: ${}^A\text{Hg}(n,\gamma){}^{A+1}\text{Hg}$; ${}^A\text{Hg}$ oznacza atom-tarczę, ${}^{A+1}\text{Hg}$ jest produktem reakcji; n jest neutronem, a γ – fotonem promieniowania gamma. W wyniku tej reakcji otrzymuje się pięć sztucznych izotopów promieniotwórczych rtęci o stosunkowo krótkich czasach życia. Poddając więc próbkę badanej wody działaniu neutronów termicznych można – na podstawie rejestracji wtórnego promieniowania jądrowego wytworzonych w niej radioizotopów rtęci – ustalić zawartość w niej tego metalu.

Metoda aktywacji neutronowej jest jedną z najczulszych metod oznaczania rtęci w wodzie. Jest jednak czasochłonna, wymaga skomplikowanej i drogiej aparatury pomiarowej oraz personelu o wysokich kwalifikacjach i dużym doświadczeniu. Toteż zazwyczaj używa się jej tylko do testowania innych metod oznaczania rtęci.

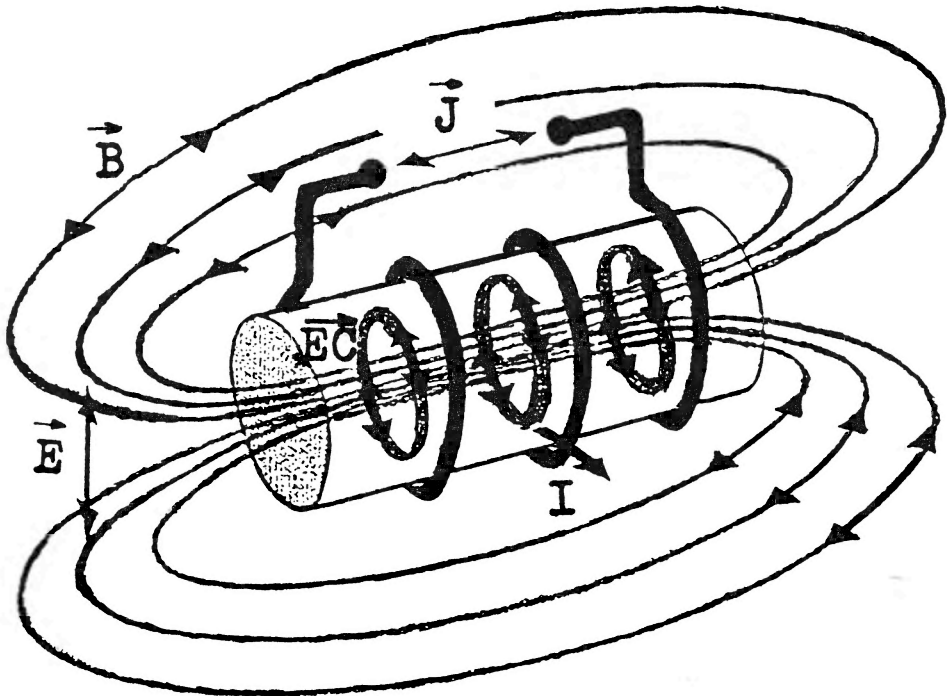
2.6. Oznaczanie rtęci z użyciem plazmy wyładowania pierścieniowego

Plazma wyładowania pierścieniowego⁶ (Ring Discharge Plasma, RDP [34–36]) jest odmianą wyładowania bezelektrodowego typu H [37], otrzymywanego najczęściej przy ciśnieniach rzędu 10 Pa – 25 kPa (tj. odpowiednio ok. 0,1 – 200 Tr [38]). Otrzymuje się ją w lampie spektralnej pod wpływem przemiennych pól elektromagnetycznych (rys. 6).

Zazwyczaj stosuje się pola o wysokiej lub bardzo wysokiej częstotliwości. Wzbudzenie plazmy wyładowania pierścieniowego uzyskuje się przy małych mocach, rzędu kilku – kilkudziesięciu watów [39, 40].

⁶Nazwę "plazma wyładowania pierścieniowego" wprowadzono dla odróżnienia niskociśnieniowej odmiany wyładowania typu H od plazmy otrzymanej w tego rodzaju wyładowaniu przy ciśnieniu atmosferycznym (lub zbliżonym), określonej jako "plazma sprzężona indukcyjnie" [35].

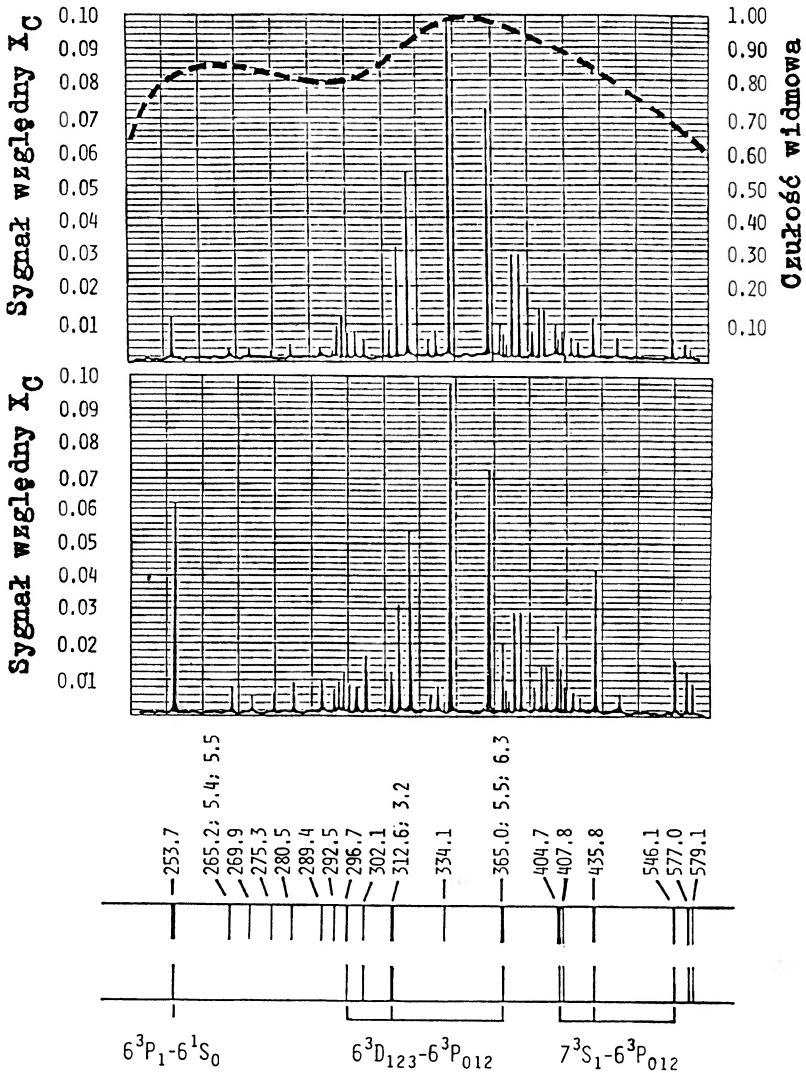
W plazmie wyładowania pierścieniowego zawierającej rtęć otrzymuje się liczne, wąskie i silne linie atomowe tego pierwiastka. Nawet przy stosunkowo niskich stężeniach tego pierwiastka w badanej próbce występują wszystkie linie ostatnie rtęci, "raies ultimes" (rys. 5 i 7). Umożliwia to wykonanie odpowied-



Rys.6. Schematyczna ilustracja sposobu otrzymywania plazmy wyładowania pierścieniowego. Prądy wysokiej częstości J przepuszczone przez zwojnicę otaczającą komórkę plazmową indukują przemienne pole magnetyczne B , które z kolei wywołuje przemienne pole elektryczne E i prądy wirowe EC . W rezultacie zderzeń niesprężystych cząstek naładowanych (elektronów, jonów) z atomami gazu wypełniającego lampę dochodzi do wzbudzenia stanów optycznych, a w konsekwencji do emisji fotonów o natężeniu I zależnym od stężenia określonego pierwiastka w plazmoidzie

nich pomiarów również i w widzialnym obszarze widma, pod wieloma względami wygodniejszym niż obszar nadfioletu.

Dla określenia stężenia rtęci z użyciem plazmy wyładowania pierścieniowego konieczne jest przeniesienie jej z badanej próbki do lampy spektralnej. Przy badaniu wody można to zrealizować kilkoma sposobami, np. przez odsuszenie



Rys.7. Widmo tła promieniowania świetlnego plazmy wyładowania pierścieniowego wykonane dla próbki wody wysokiego stopnia czystości, bez dodatku rtęci (górny rysunek), oraz przy stężeniu rtęci 10 ng/l (dolny rysunek). Poniżej przedstawiono schemat niektórych poziomów energetycznych rtęci oraz terminy widmowe tzw. "linii ostatnich" rtęci. Linia przerywaną zaznaczono czułość widmową fotopowielacza M 12 FVC 51. Widmo wykonano w obecności powietrza

próżniowe próbki wewnątrz komórki wyładowczej lampy, a następnie wzbudzenie otrzymanej suchej pozostałości [22, 34, 41 – 43], bądź też przez osadzenie rtęci zawartej w próbce na pomocniczym nośniku – np. podobnie jak to opisano w 2.3, poprzez utworzenie amalgamatu [39, 44, 45], lub wydzielenie elektrolityczne rtęci [40, 46] – a w następnej kolejności uwolnienie jej z pomocniczego podkładu i doprowadzenie otrzymanych par rtęci do lampy spektralnej.

Podobnie jak i w innych rodzajach niskotemperaturowej plazmy – (zwłaszcza przy stosowaniu małych mocy), występują niekiedy w plazmie wyładowania pierścieniowego fluktuacje natężenia promieniowania świetlnego emitowanego przez plazmoid. Powodowane są one przez różne, zwykle nieuchwytnie czynniki eksperymentalne. W celu ograniczenia wpływu tych przypadkowych fluktuacji na wynik pomiaru normuje się zwykle sygnał analityczny względem określonego sygnału odniesienia (tj. $X_c = X_{wzgl.} = X_{analit}/X_{odniesienia}$). Odpowiedni sygnał odniesienia – mierzony równocześnie z sygnałem analitycznym – co wymaga zainstalowania drugiego kanału pomiarowego (rys. 8), uzyskuje się przez wprowadzenie do plazmoidu określonego pierwiastka, o zbliżonym potencjale wzbudzenia jak pierwiastek oznaczany [21, 27, 47]. W doświadczeniach z plazmą wyładowania pierścieniowego szczególnie użyteczne okazały się metody aktynometryczne [47], z wykorzystaniem promieniowania świetlnego emitowanego przez gaz roboczy, który wypełnia lampę spektralną⁷. Użycie np. argonu jako gazu roboczego umożliwia normowanie linii Hg 435,83 nm względem linii Ar 451,07 nm, co jest szczególnie wygodne przy wykonaniu pomiarów w widzialnym zakresie widma.

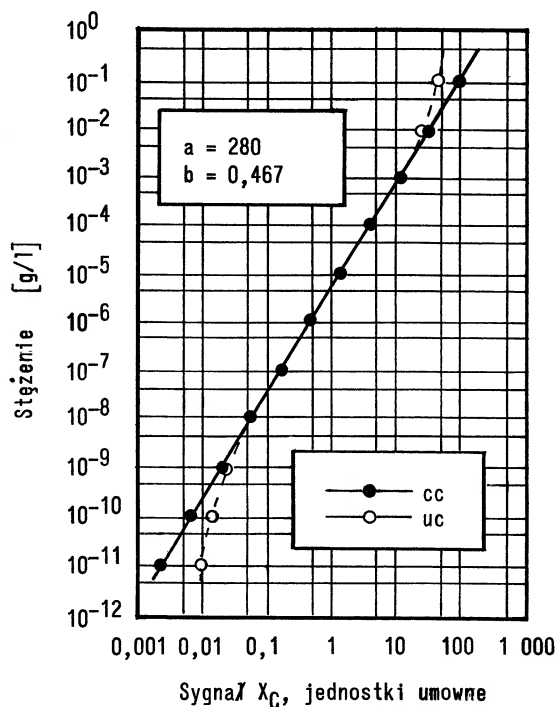
3. Wyniki pomiarów w obszarze Morza Bałtyckiego

3.1. Aktualny stan Morza Bałtyckiego

Morze Bałtyckie jest ze względu na swoje śródlądowe położenie, małą pojemność, stosunkowo duży spływ silnie zanieczyszczonych wód słodkich, a z kolei dość ograniczoną wymianę wód z oceanem, szczególnie narażone na zanieczyszczenia o charakterze antropogennym. Tymczasem żywiołowemu rozwojowi gospodarczemu i cywilizacyjnemu w zlewisku Bałtyku w ubiegłych wiekach, a zwłaszcza w ostatnim, towarzyszyły poważne zaniedbania w zakresie usuwania, neutralizacji, czy też utylizacji ścieków i odpadów produkcyjnych i komunalnych⁸. Zawierają one z reguły bardzo duże ilości różnych szkodliwych substancji, w tym również znaczne

⁷Konieczne jest jednak przy tym uwzględnienie ewentualnej depopulacji bezpromienistej stanów wzbudzonych atomów gazu roboczego wskutek zderzeń sprężystych atomów gazu z atomami rtęci – co np. stosunkowo efektywnie przebiega w mieszaninie Hg–He.

⁸Warto tu zauważyć, że większość miast nadbałtyckich – w tym i największe aglomeracje – nie posiadało do niedawna jakichkolwiek oczyszczalni ścieków.

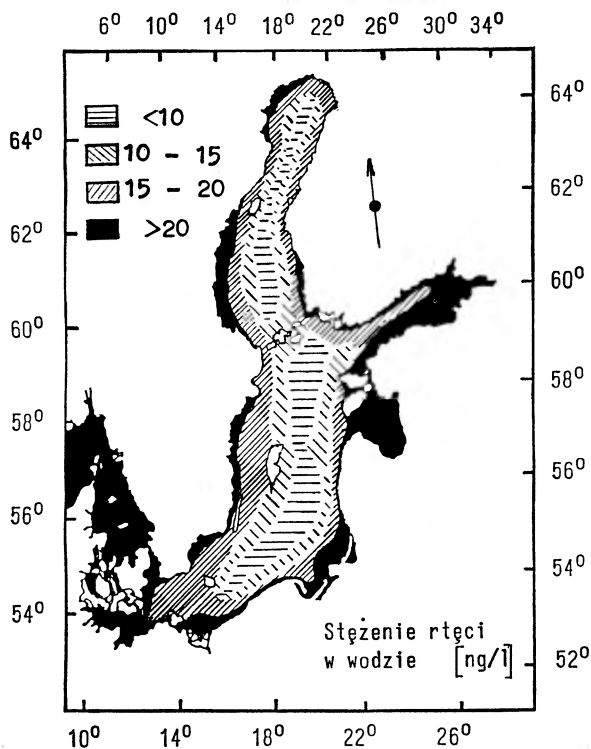


Rys.8. Krzywa cechowania układu pomiarowego. Stężenie rtęci C spełnia zależność: $\lg C = 1/b(\lg X_C - \lg a)$ przy czym X_C – sygnał "względny" (tekst!), natomiast a oraz b stanowią parametry doświadczalne. Krzywa VC obrazuje wynik bezpośrednich pomiarów, natomiast krzywą CC otrzymano po uwzględnieniu tła (dolny zakres stężeń) i samoabsorpcji promieniowania (górny zakres stężeń). Krzywą wykonano dla argonu, ze wstępnym zateżnieniem rtęci na złocie

ilości rtęci⁹. Spora część tych substancji dostaje się za pośrednictwem cieków wodnych, a częściowo i atmosfery, do morza. Toteż sytuację szkodliwą Morza Bałtyckiego – zwłaszcza w obszarach przybrzeżnych – kształtują w coraz większej mierze czynniki antropogenne [48–50]. Sytuacja ta jest szczególnie krytyczna w przypadku miejscowości nadmorskich, zamieszkałych w obszarze Bałtyku przez 15 – 20 mln. osób. Znaczna ich część bądź to wcale nie posiada oczyszczalni ścieków, bądź też wyposażona jest w niedostatecznie sprawnie działające urządzenia. Tymczasem te niedostatecznie oczyszczone ścieki (zarówno pochodzenia komunalnego, gospodarczego, jak i przemysłowego) odprowadzane są albo bez-

⁹Na przykład w zlewisku Bałtyku odprowadza się do otoczenia w samych tylko ściekach i odpadach pochodzenia komunalnego rocznie od 0,2 do 0,5 mg rtęci na osobę.

pośrednio do morskich wód przybrzeżnych, albo też do przyujściowych odcinków rzek [48]. Jest to jedną z głównych przyczyn bardzo silnego zanieczyszczenia rtęcią powierzchniowych wód przybrzeżnych obszarów Morza Bałtyckiego (rys. 9, tab. 8).



Rys.9. Zanieczyszczenie wód powierzchniowych Morza Bałtyckiego związkami rtęci w okresie lata (dane stanowią średnie wartości pomiarów wykonanych w dziesięcioleciu 1978-87)

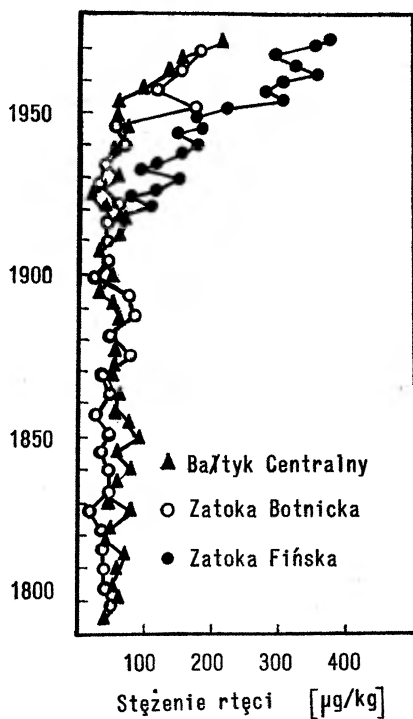
Tabela 8
 Stężenie rtęci ogólnej w wodach powierzchniowych
 niektórych obszarów Morza Bałtyckiego
 [3, 4, 9, 16, 23, 24, 51, 53, 56, 57]

Rejon Morza Bałtyckiego	Stężenie rtęci c, ng/l	
	Zakres	Wartość
Bałtyk Centralny	0,1-300	21,2±17,8
Polska Strefa Ekonomiczna	–	–
- obszar zachodni	5,0-180	29,4±24,5
- obszar środkowy	1,0-160	23,9±21,8
-obszar wschodni	10,0-290	35,3±32,6
Zatoki	–	–
- Botnicka	1,0-40	8,8±5,6
- Fińska	10,0-340	42,1±25,4
- Gdańska	130,0-630	310,0±129,6
- Kilońska	2,0-90	23,0±15,6
- Rewalska Tallińska	3,5-140	25,5±19,5
- Ryska	5,0-400	39,1±18,3
Ławica Słupska	1,0-110	21,6±13,5

Uwaga: W starszych pracach (wykonanych przed 1980) podaje się z reguły wyższe wartości stężenia rtęci, co raczej spowodowane było niedostatkami metod pomiarowych, aniżeli stanem faktycznym.

Doprowadzone do Morza Bałtyckiego związki rtęci uczestniczą intensywnie w cyrkulacji materii w morzu. Ulegają przy tym częściowo pochłanianiu już z fazy wodnej przez cząsteczki żywej i martwej materii (przede wszystkim przez mikroorganizmy, a głównie przez fitoplankton) wchodzące w skład zawiesiny morskiej. Częściowo natomiast przechodzą do osadu dennego – skąd dostają się często za pośrednictwem mikroorganizmów (o czym wspomniano w 1.2), ponownie do toni wodnej. Obumieranie organizmów wodnych i opadanie ich szczątków oraz stopniowa sedimentacja zawiesiny morskiej przyczyniają się do akumulacji rtęci w osadzie dennym. Tutaj ulega ona z biegiem czasu mineralizacji i ostatecznie zostaje zdeponowana na trwałe. Toteż osady denne dają najlepszy obraz stanu zanieczyszczenia zbiornika wodnego rtęcią (tab. 9), a zmiany czasowe stężenia rtęci w osadzie dennym są odbiciem wielkości dopływu tego metalu do morza w poszczególnych okresach (rys. 10).

Między występowaniem rtęci, a występowaniem innych metali ciężkich w wodzie morskiej (i osadzie dennym) obserwuje się często korelację (tab. 10). Jej charakter i wartości odpowiednich współczynników zależą od lokalnych warunków fizyko-chemicznych w danym obszarze morza. W południowej części Morza



Rys.10. Zmiany stężenia rtęci w osadzie dennym w niektórych obszarach Morza Bałtyckiego w okresie 1800–1970 (wg [52])

Bałtyckiego taka korelacja występuje dla kadmu, cynku, żelaza i miedzi. Podobne obserwacje poczyniono i w innych obszarach Morza Bałtyckiego [51, 52].

Tabela 9
Stężenie rtęci w górnych warstwach osadu dennego w
różnych rejonach Morza Bałtyckiego [3, 9, 52, 56]

Rejon Morza Bałtyckiego	Stężenie rtęci c, $\mu\text{g}/\text{kg}$ (s.m.)	
	zakres	wartość
1. Bałtyk Centralny	20-480	200±117 ^a
2. Bałtyk Północny	10-700	300±238
3. Polska Strefa Ekonomiczna	100-800	300±97 ^a
4. Zatoka Fińska	20-1000	500±421
5. Zatoka Gdańska	200-1200	600±490 ^a
6. Zatoka Kilońska	50-1000	300±145
7. Zatoka Meklemburska	200-800	400±124 ^a
8. Zatoka Pomorska	100-800	400±282
9. Zatoka Ryska	10-1200	600±514

^a pomiary autora

Tabela 10
Macierz współczynników korelacji wybranych metali ciężkich w górnych warstwach osadu dennego Ławicy Słupskiej

	Fe	Cu	Zn	Cd	Pb	Hg
Fe	1	0,64	0,62	0,54	0,41	0,57
Cu		1	0,49	0,61	0,47	0,52
Zn			1	0,72	0,63	0,81
Cd				1	0,57	0,89
Pb					1	0,49
Hg						1

3.2. Rzeki i atmosfera jako źródła rtęci

Najważniejszym źródłem rtęci w strefach przybrzeżnych i w powierzchniowych wodach Morza Bałtyckiego są rzeki. Spływa nimi około 475 km³ wody rocznie, na ogół dość silnie zanieczyszczonej rtęcią. Szacuje się też, że z wodami rzek dociera do Morza bałtyckiego od 10 do 100 ton rtęci rocznie (tab. 11).

Tabela 11
Roczny spływ rtęci do Morza Bałtyckiego rzekami

Rzeka	Obszar zlewiska S _D , km ²	Spływ wód Q _w , km ³	Spływ rtęci Q _{Hg} , t
1. Newa	281 100	82,0±9,9	8,7±7,0
2. Wisła	198 510	31,0±4,6	5,9±4,1
3. Niemen	98 100	21,0±2,8	2,6±2,3
4. Kemijoki	51 400	18,0±2,7	2,8±2,0
5. Odra	118 388	15,8±2,2	4,3±2,6
6. LuleÄlv	25 250	14,3±1,6	1,2±0,8
7. Pozostałe rzeki	948 492	292,9±29,7	11,5±8,5
Razem	1 721 240	475,0±37,1	36,6±27,3

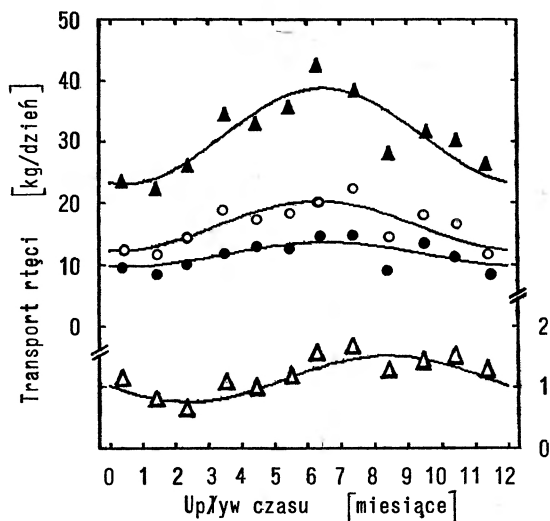
Szczególnie duży wkład wnoszą w to największe rzeki, bardziej zanieczyszczone rtęcią niż pozostałe. Dzieje się tak zwłaszcza w przypadku Newy, Wisły i Odry. Te trzy rzeki, doprowadzające do Morza Bałtyckiego ok. 27% wód rzecznych, wnoszą ponad 50% rtęci dostarczanej przez ogół rzek wpadających do Morza Bałtyckiego. Małe rzeki, zarówno z kontynentu, np. rzeki z obszaru Pomorza Środkowego [53–57], jak i z krajów skandynawskich [10, 58] są z reguły mniej zanieczyszczone rtęcią i udział ich w bilansie tego metalu w Morzu Bałtyckim nie jest tak istotny.

W górnym biegu rzek bałtyckich stężenie rtęci rozpuszczonej wynosi zazwyczaj od 1 ng/l do 10 ng/l, a rtęci ogólnej w granicach 5 - 15 ng/l. Z biegiem rzeki stężenie tego metalu z reguły wzrasta (przede wszystkim pod wpływem czynników antropogennych) osiągając w obszarze ujścia najwyższe wartości - w silnie zanieczyszczonych rzekach nawet o dwa, trzy rzędy wielkości wyższe niż u źródeł.

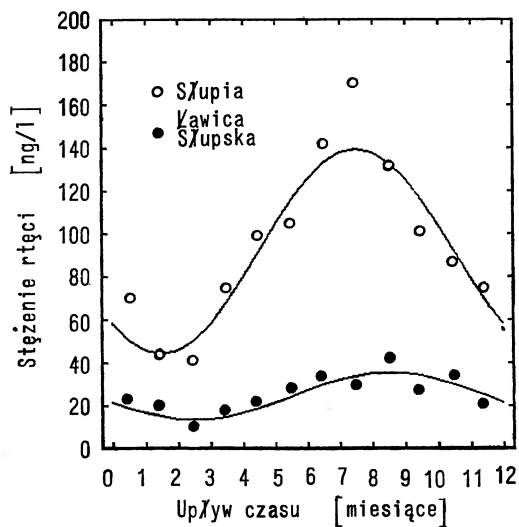
Charakterystycznym zjawiskiem dla rzek są sezonowe zmiany stężenia rtęci w ich wodach (rys. 11). Częściowo znajduje to odbicie w morskich wodach przybrzeżnych, a także i w wodach innych obszarów znajdujących się pod wpływem rzek (rys. 12).

W skali globalnej transport rtęci odbywa się przede wszystkim za pośrednictwem atmosfery ziemskiej [2, 9, 14]. Podobnie i w zlewisku Bałtyku transport atmosferyczny rtęci ma duże znaczenie dla przenoszenia tego pierwiastka. Przemieszczanie się mas powietrznych ze stosunkowo dużą prędkością oraz dość długi okres zalegania rtęci w powietrzu (okres półtrwania rtęci w powietrzu waha się od kilkunastu, do kilkuset dni) umożliwia jej transport za pośrednictwem tego ośrodka na znaczne nawet odległości od źródeł emisji.

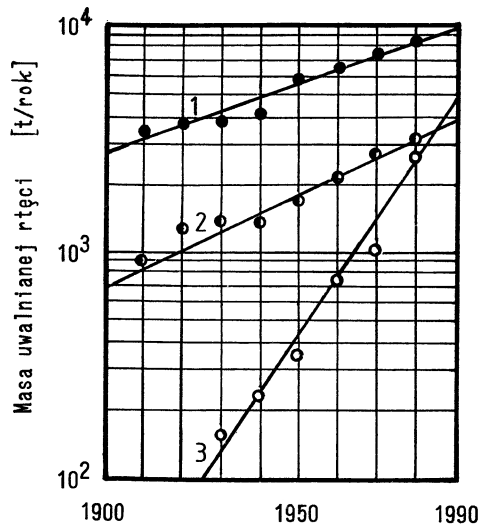
Stężenie rtęci atmosferycznej w zlewisku bałtyckim waha się w granicach od 0,5 ng/kg do 20 ng/kg - dla porównania: w skali globu w granicach 0,1 - 30 ng/kg. Mimo wielkiego znaczenia atmosfery dla transportu rtęci, źródła rtęci atmosferycznej nie zostały jak dotychczas dostatecznie poznane, zewidencjono-



Rys.11. Sezonowe zmiany wielkości spływu Q_{Hg} rtęci do Morza Bałtyckiego w wybranych rzekach polskich; w Wiśle (puste kółeczka), w Odrze (pełne kółeczka), w ośmiu głównych rzekach Pomorza Środkowego (sumarycznie, puste trójkąty), i ogólny spływ rtęci w rzekach polskich (pełne trójkąty); dane stanowią średnie wartości z dziesięciolecia 1978-87



Rys.12. Sezonowe zmiany stężenia rtęci w Słupii i w wodach powierzchniowych Ławicy Słupskiej (średnie wartości pomiarów z dziesięciolecia 1978 - 1987)



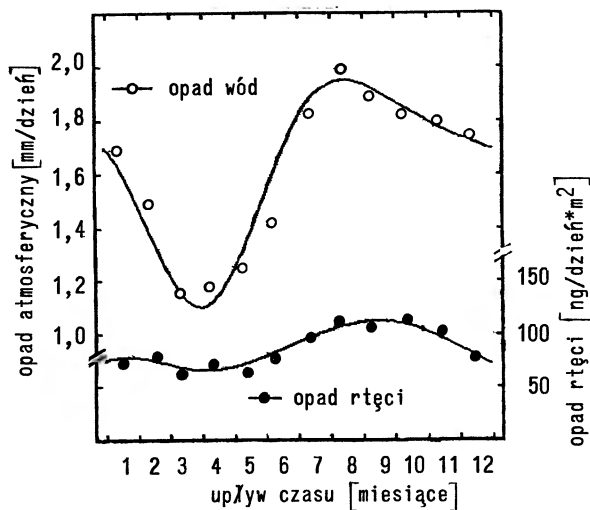
Rys.13. Emisja rtęci do atmosfery i zużycie tego metalu w zlewisku Morza Bałtyckiego; 1 - emisja rtęci wskutek spalania węgla kamiennego i węgla brunatnego; 2 - zużycie rtęci w zlewisku Morza Bałtyckiego, 3 - emisja rtęci wskutek spalania paliw płynnych i spalania paliw napędowych

wane i zweryfikowane. W warunkach naturalnych, niezakłóconych działalnością produkcyjną człowieka, ok. 70% rtęci dostaje się do atmosfery wskutek parowania (z gleby, wód śródlądowych i wód morskich) oraz emisji z roślinności. Jednak najważniejszymi źródłami rtęci atmosferycznej w zlewisku Bałtyku są obecnie źródła antropogenne. Wskutek wzmożonego parowania z powierzchni lądu (spowodowanego intensyfikacją zabiegów agrotechnicznych, robotami ziemnymi, górnictwem itd.), spalania paliw kopalnych (rys. 13); spalania i utylizacji śmieci i odpadów produkcyjnych i wreszcie wskutek różnych emisji przemysłowych (w parach, gazach odlotowych, pyłach przemysłowych itp.) dostają się do atmosfery ziemskiej pokaźne ilości rtęci (tab. 12).

Tabela 12
Ważniejsze źródła rtęci atmosferycznej w Zlewni
Morza Bałtyckiego [9, 10, 56, 58].

Rodzaj źródła		Emisja rtęci, t/rok	
		Zakres	Wartość
1.	Źródła naturalne	–	–
	- parowanie z lądu	20–75	28,8±22,7
	- parowanie z morza	2–10	4,7±3,2
	- pyły lądowe	1–3	1,5±0,9
	- inne	1–3	1,1±0,7
2.	Źródła antropogenne	–	–
	- parowanie z lądu	20–110	36,9±26,8
	- spalanie paliw i odpadów	10–60	22,1±12,6
	- przemysł	10–130	47,9±33,6
	- inne	10–50	19,3±15,8

Z atmosfery rtęć jest splukiwana w wodach opadowych, lub też ulega suchej sedymentacji (rys. 14) i bądź to bezpośrednio dostaje się do wód morskich, bądź też dociera do nich za pośrednictwem cieków wodnych.



Rys.14. Sezonowe zmiany wielkości opadów atmosferycznych w Polskiej Strefie Ekonomicznej Morza Bałtyckiego oraz zmiany wielkości ładunku rtęci osadzanego w opadzie atmosferycznym

3.3. Zawartość rtęci w zwierzętach morskich

Stężenie rtęci w wodzie morskiej i w osadzie dennym znajduje swoje odbicie

w zawartości tego metalu w składnikach hydroflory i hydrofauny. Szczególnie wyrafinaną zależność zawartości rtęci w organizmach zwierząt wodnych od stężenia rtęci w otoczeniu obserwuje się w przypadku ryb i innych wyższych zwierząt wodnych.

Do organizmów ryb i innych organizmów wodnych dociera rtęć albo bezpośrednio z fazy wodnej, albo też za pośrednictwem łańcucha pokarmowego. Wydaje się przy tym, że bezpośrednia absorpcja rtęci z fazy wodnej jest jednym z najbardziej skutecznych sposobów zatrucia [3]. Z reguły też najbardziej narażone na zatrucie rtęcią są zwierzęta bentosowe¹⁰, z uwagi na zazwyczaj wyższe stężenia rtęci w warstwach przydennych niż w toni wodnej, oraz zwierzęta drapieżne - ze względu na biokoncentrację tego pierwiastka w łańcuchu troficznym [60] (tab. 13).

Tabela 13
Stężenie rtęci w niektórych rybach handlowych
z obszaru Morza Bałtyckiego [56]

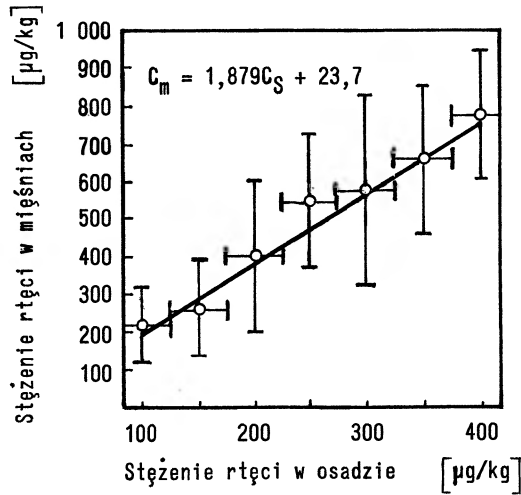
Gatunek ryb	charakter	stężenie rtęci, $\mu\text{g}/\text{kg}$ m.w.	
		zakres	wartość
Flądra	bentofag	3-1 500	195±56
Dorsz	drapieżnik	10-550	45±31
Śledź	planktofag	1-300	29±22
Szprot	planktofag	1-270	24±15
m.w. "mokrej wagi", nieosuszone			

Dla umiarkowanych stężeń rtęci w środowisku zawartość jej w mięśniach zwierząt bentosowych jest na ogół proporcjonalna do stężenia w otaczającym środowisku. Stężenie rtęci w organizmach zwierzęcych wyraża się w tym przypadku dość dobrze przez liniową zależność od stężenia tego pierwiastka w otoczeniu, np. w osadzie dennym.

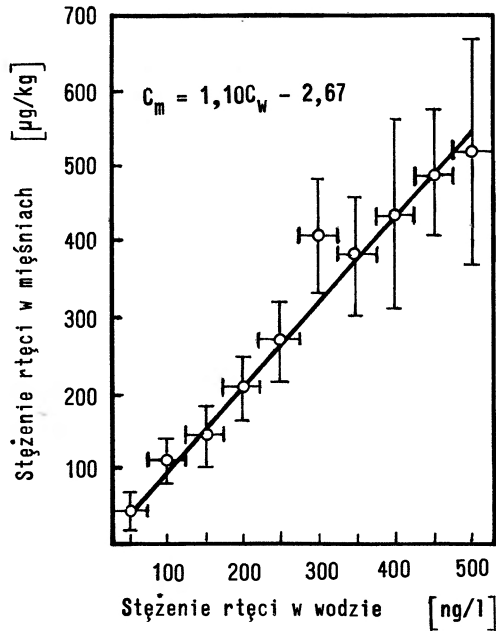
Analogiczną zależność daje się zaobserwować i w przypadku ryb w odniesieniu do otaczającej wody (rys. 15 i 16). Jest to zazwyczaj spełnione tylko dla określonych stężeń rtęci w otoczeniu. po przekroczeniu pewnej wielkości stężenia, zawartość rtęci w tkance zwierzęcej dość gwałtownie zmienia się i uprzednia zależność liniowa przestaje być spełniona. Dzieje się tak ponieważ sprawność przyswajania tego metalu przez żywe organizmy wydaje się proporcjonalna do przyjmowanej dawki.

Porównanie zawartości rtęci w okazach muzealnych (np. w piórach, skórze, kościach itp.) z zawartością tego metalu u osobników odławianych współcześnie

¹⁰Zwierzęta bentosowe (zoobentos), tj. zarówno te, które żyją na powierzchni dna (epibentos), jak i w głębi osadów dennych (endobentos) [59].

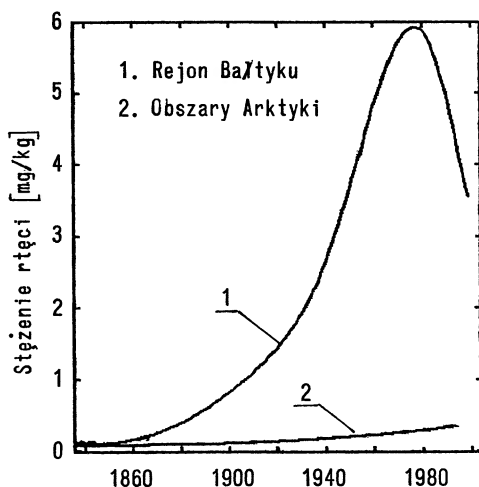


Rys.15. Zależność stężenia rtęci w tkance mięsnej flądry (z Polskiej Strefy Ekonomicznej Morza Bałtyckiego) od stężenia rtęci w osadzie dennym



Rys.16. Zmiany stężenia rtęci w tkance mięsnej pstrąga tęczowego (w kulturze doświadczalnej) w zależności od stężenia rtęci w wodzie

umożliwia wyciąganie wniosków dotyczących obciążenia środowiska tym pierwiastkiem w okresie historycznym. Również i na tej podstawie można stwierdzić gwałtowne pogorszenie się stanu Morza Bałtyckiego pod względem zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego tym pierwiastkiem (rys. 17). Świadczą o tym zre-



Rys.17. Zmiany zawartości rtęci w piórach nurzyka (stanowiące odbicie zawartości rtęci w wodzie morskiej) z terenów Morza Bałtyckiego i z stosunkowo mało zanieczyszczonych tym metalem obszarów arktycznych (wg [3]). Wydaje się, że "poprawa" sytuacji w obszarze Morza Bałtyckiego (jakby to wynikało z przebiegu odpowiedniej krzywej 1) jest raczej skutkiem przypadkowego zbiegu okoliczności i nie znajduje potwierdzenia w innych pomiarach (np. w przebiegu krzywych przedstawionych na rys. 14)

sztą również dobitnie zmiany stężenia rtęci w osadzie dennym z obszaru tego morza (rys. 10).

3.4. Kinetyka rtęci w organizmach

Zmiany zawartości rtęci w organizmie, lub w poszczególnych organach, opisuje z wystarczającym przybliżeniem równanie kinetyki pierwszego rzędu. po odcięciu dopływu zmniejszanie się stężenia rtęci, wskutek wydzielenia jej z organizmu, opisuje zależność

$$C(t) = C_0 \exp(-Et) = C_0 \exp(-t/T_{1/2}) \quad (1)$$

gdzie C_0 jest stężeniem początkowym rtęci w organizmie, E jest stałą wydzielenia, oraz $T_{1/2} = \ln 2/E$ jest biologicznym okresem półtrwania. Ta ostatnia wielkość jest podstawowym parametrem charakteryzującym zmiany stężenia rtęci w organizmie (tab. 14).

Tabela 14

Wartości biologicznego okresu półtrwania rtęci u ludzi i niektórych zwierząt morskich (wg danych opublikowanych w latach 1960 - 1985)

Podmiot badań	Biologiczny okres półtrwania T, dni	
	rtęć	metylortęć
1. Człowiek	42±7	72±35
2. Ssaki morskie	30±21	91±55
3. Ryby	100±500	300±1900
4. Mięczaki	50±600	200±2000

Wielkość rtęci zakumulowanej $A(t)$ w organizmie zależy od przyjętej dawki $I(t)$ oraz czasu trwania intoksykacji " t " i wyraża się przez zależność

$$A(t) = \int_{t_0}^t I(t) \exp(-Et) dt. \quad (2)$$

Przy stałej wielkości dawki, tj. dla $I(t) = \text{const} = I$ oraz dla $t_0 = 0$ rozwiązując (2) otrzymuje się zależność

$$A(t) = I/E [1 - \exp(-Et)]. \quad (3)$$

Maksymalna ilość zakumulowanej w organizmie rtęci wynosi więc: $A_{\max} = I/E = I\tau = IT_{1/2}/\ln 2$, gdzie $\tau = 1/E$ jest średnim okresem wydzielenia. Jednakże żywy organizm jest obciążony w momencie narodzin (tj. w chwili $t_0 = 0$) pewną ilością rtęci zakumulowanej w okresie embrionalnym, zatem $A(0) = A_0 \neq 0$. Konieczne jest więc uzupełnienie wzoru (3) o odpowiedni składnik uwzględniający ten fakt. Ostatecznie więc akumulację rtęci w organizmie można opisać za pomocą związku:

$$A(t) = A_{\max} - (A_{\max} - A_0) \exp(-Et). \quad (4)$$

Dla większości potrzeb zależność (4) opisuje z wystarczającą dokładnością proces akumulacji rtęci w żywych organizmach (tab. 15).

Tabela 15

Wartości eksperymentalne parametrów równania (4) opisującego zmiany zawartości rtęci w tkance mięsnej ryb, dla niektórych ryb handlowych z Polskiej Strefy Ekonomicznej Morza Bałtyckiego

Gatunek	A_{\max} , $\mu\text{g}/\text{kg}$	A_0 , $\mu\text{g}/\text{kg}$	E , 1/rok	T , lata
1. Flądra	720	35	0,291	2,38
2. Dorsz	497	15	0,294	2,36
3. Śledź	252	8	0,315	2,20
4. Szprot	173	6	0,408	1,70

4. Podsumowanie

Głównym źródłem rtęci dla człowieka jest żywność - zwłaszcza żywność pochodzenia morskiego. Ze względu na zdolność kumulowania się tego pierwiastka w organizmie i nieodwracalność w większości przypadków skutków zatrucia tym metalem należy rtęć do grupy najbardziej niebezpiecznych trucizn. Zanieczyszczenie wód morskich rtęcią sprzyja wzrostowi jej koncentracji w rybach i w innych zwierzętach morskich używanych do celów spożywczych. W odławianych w Morzu Bałtyckim gatunkach ryb handlowych stwierdza się na ogół stosunkowo wysokie stężenie rtęci. W ostatnich dziesiątkach lat zawartość rtęci w rybach bałtyckich wzrosła dość poważnie, a z uwagi na postępujący w dalszym ciągu proces zanieczyszczenia wód bałtyckich należy się liczyć z dalszym wzrostem zawartości tego trującego metalu w zwierzętach morskich odławianych w tym obszarze.

Wysoka zawartość rtęci w pożywieniu powoduje wzrost zawartości tego pierwiastka w organizmach konsumentów. W skrajnych przypadkach zatrucia pokarmowego związkami rtęci dochodzi do ciężkiego schorzenia - choroby minamata, która w bardziej zaawansowanym stadium powoduje nieodwracalne zmiany w organizmie, zwłaszcza w układzie nerwowym, a nawet śmierć. W szczególnie niekorzystnych warunkach, tj. przy wysokim udziale w żywności produktów zawierających większą ilość rtęci, może wystąpić nawet "epidemia" tej choroby i to na wielką skalę.

Zastosowanie fizycznych metod oznaczania rtęci (rozwinętych stosunkowo niedawno) umożliwiło dość dobre już poznanie zagrożenia dla człowieka i świata zwierzęcego ze strony tego pierwiastka. Wiele problemów związanych z obiegiem rtęci w przyrodzie, a w szczególności oddziaływanie jej na mikroflorę i mikrofaunę (początkowe ogniwa wodnego łańcucha troficznego) nie zostało jednak jeszcze (z uwagi na brak odpowiednich metod i aparatury) należycie rozpoznanych i wymaga dalszych, intensywnych studiów. Z tego też względu konieczne jest w dalszym ciągu poszukiwanie nowych metod oznaczania najniższych stężeń rtęci w przyrodzie. Potrzebne są zwłaszcza metody możliwe do zastosowania w mikroskali, tj. do określania zawartości rtęci w składnikach mikroflory i mikrofauny oraz metody umożliwiające badanie oddziaływań jej z mikroskładnikami hydrosfery.

*

*

*

W pracy przedstawiono niektóre wyniki badań wykonanych w ramach programów MR 15.2 i CPBP 01.17. Autor pragnie w tym miejscu podziękować prof. Dr S. Penselinowi (Instytut Fizyki Stosowanej, Uniwersytet w Bonn) oraz prof. H. Harreisowi (Instytut Fizyki i Techniki, Uniwersytet w Duisburgu) za umożliwienie

wykonania badań uzupełniających w podległych im placówkach. Za cenne wskazówki i uwagi w toku realizacji badań, jak i za krytyczną lekturę manuskryptu tej publikacji składam ponadto podziękowania prof. St. Łęgowskiemu (Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu) oraz prof. A. Zielińskiemu (Instytut Oceanologii PAN w Sopocie).

Literatura

- [1] J.W. Barnes, E.H. Bailay, *World Mining* **25**, 49 (1972).
- [2] T. Januszkiewicz, *Wiad. Ekol.* **20**, 3 (1974).
- [3] S.A. Gerlach, *Marine Pollution*, Springer, Berlin, 1981.
- [4] U. Förstner, G. Müller, *Schwermetalle in Flüssen und Seen*, Springer, Berlin, 1974.
- [5] S.M. Cargill, D.H. Root, E.H. Baailey, *Math. Geol.* **12**, 489 (1980).
- [6] K.J. Goldwater, *Mercury - a History of Quicksilver*, Baltimore, Maryland, York Press, 1972.
- [7] J. Minczewski, J. Chwastowska, R. Dybczyński, *Analiza Śladowa*, WNT, Warszawa, 1973.
- [8] J. Ui, *Rev. Int. Oceanogr. Med.* **13**, 37 (1969).
- [9] U. Förstner, G.T.W. Wittmann, *Metal Pollution in the Aquatic Environment*, Springer, Berlin, 1981.
- [10] O. Lindqvist, H. Rodhe, *Tellus* **37B**, 136 (1985).
- [11] S.R. Taylor, *Geochim. Cosmochim. Acta* **28**, 1273 (1964).
- [12] I.R. Jonasson, R.W. Boyle, *Can. Inst. Min. Trans.* **75**, 8 (1972).
- [13] K. Boström, D.E. Fisher, *Geochim. Cosmochim. Acta* **33**, 743 (1969).
- [14] red. F.M. Ditri, *An Assessment of Mercury in the Environment*, Natl. Acad. Sci., Washington, 1978.
- [15] K. Kraśnicki, A. Szczepański, *Bull. Acad. Pol. Sci.* **24**, 463 (1976).
- [16] A. Brzezińska, *Oceanologia* **18**, 109 (1984).
- [17] F.J. Komatowskii, L.P. Polishchuk, *Gidrobiol. Zh.* **17**, 5, 71 (1981).
- [18] W.F. Linke, *Solubilities of Anorganic and Metal Organic Compounds*, Am. Chem. Soc., Washington, 1958.
- [19] W.L. Hughes, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **65**, 454 (1957).
- [20] W.G. Schrenk, *Analytical Atomic Spectroscopy*, Plenum Press, New York, 1975.
- [21] R.K. Winge, V.A. Fassel, R.N. Kniseley, E. Dekalb, I. Haas, *Spectrochim. Acta* **32B**, 327 (1977).

- [22] H.Z. Wrembel, *Chem. Anal.* **24**, 293 (1979).
- [23] A. Stock, W. Zimmermann, *Z. Angew. Chem.* **41**, 1336 (1928).
- [24] A. Stock, F. Cucuel, *Naturwiss.* **22**, 390 (1934).
- [25] W.R. Hatch, W.L. Ott, *Anal. Chim.* **40**, 2085 (1968).
- [26] N.S. Poluektov, R.A. Vitkun, *Zh. Anal. Chim.* **18**, 33 (1963).
- [27] W.W. Lebedeva, *Tekhnika Opticheskoi Spektroskopi*, Izdat. Moskow. Uniw., Moskwa, 1977.
- [28] H.Z. Wrembel, Z. Frąckowiak, K. Kido, *Oceanologia* **13**, 105 (1981).
- [29] S. Greenfield, H. McD McGeachin, P.B. Smith, *Talanta* **23**, 1 (1976).
- [30] A. Disam, P. Tschöpel, G. Tölg, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **310**, 131 (1982).
- [31] M.L. Parsons, S. Major, A.R. Forster, *Appl. Spectr.* **34**, 411 (1983).
- [32] G. Boudin, *J. Radioanal. Chem.* **37**, 123 (1977).
- [33] S. Chilov, *Talanta* **22**, 205 (1975).
- [34] H.Z. Wrembel, *Stud. Mater. Oceanol.* **34**, 43 (1981).
- [35] H.Z. Wrembel, *Oznaczenie Rtęci w Wodzie*, Patent Nr 109219 UP PRL, 1981.
- [36] H.Z. Wrembel, *Oceanologia* **13**, 93 (1981).
- [37] G.I. Babat, *J. Inst. Electr. Eng.* **94**, 27 (1947).
- [38] J. W. Hittorf, *Ann. Phys.* **21**, 137 (1884).
- [39] H.Z. Wrembel, *Spectrochim. Acta* **37B**, 937 (1982).
- [40] H.Z. Wrembel, *Talanta* **30**, 481 (1983).
- [41] H.Z. Wrembel, *Stud. Mater. Oceanol.* **17**, 415 (1977).
- [42] H.Z. Wrembel, *Stud. Mater. Oceanol.* **19**, 128 (1977).
- [43] H.Z. Wrembel, *Oceanologia* **13**, 113 (1981).
- [44] H.Z. Wrembel, *Spectrochim. Acta* **41B**, 247 (1986).
- [45] H.Z. Wrembel, W.A. Pająk, *Chem. Anal.* **31**, 409 (1986).
- [46] H.Z. Wrembel, *Chem. Anal.* **31**, 361 (1986).
- [47] J.W. Coburn, M. Chen, *J. Appl. Phys.* **51**, 3334 (1980).
- [48] J. Dera, T. Jednorąg, *Przyrodnicze Podstawy Racjonalnego Wykorzystania Polskiej Strefy Ekonomicznej Bałtyku i Pasa Pobrzeża*, Komitet Badań Morza PAN, Gdańsk, 1983.
- [49] K. Korzeniewski, A. Moczulska, C. Trojanowska, J. Trojanowski, *Stud. Mater. Oceanol.* **51**, 109 (1987).
- [50] A. Zieliński, *Oceanologia* **21**, 123 (1985).

- [51] L. Brüggemann, D. Lange, *Chemistry and Ecology* **3**, 295 (1988).
- [52] L. Niemisto, V. Tervo, "Preliminary Results of Heavy Metals Contents in Some Sediment Cores in the Northern Baltic Sea", *Proc. IX CBO*, Rostock, 1978.
- [53] H.Z. Wrembel, "Próba Określenia Ładunku Ręci w Wodach Przymorza", w: W. Parczewski red., *Wykorzystanie Badań Meteorologicznych i Oceanograficznych z Obszarów Oceanów, Mórz i Strefy Brzegowej w Gospodarce Morskiej*, Wyższa Szkoła Morska, Szczecin, 1980.
- [54] H.Z. Wrembel, *Acta Geophys. Pol.* **30**, 39 (1982).
- [55] H.Z. Wrembel, *Acta hydrochim. hydrobiol.* **11**, 523 (1983).
- [56] H.Z. Wrembel, "Mercury Concentrations in the Ambient Environment", *3rd Maritime Ultra-Microtrace Spectroscopy Conference*, Słupsk, 1984.
- [57] H.Z. Wrembel, A. Karnicki, W. Spławski, *Stud. Mater. Oceanol.* **45**, 121 (1984).
- [58] O. Lindqvist, K. Johansson, B. Timm, *Occurrence and Turnover of Mercury in the Environment*, Rept. SNV 3265, National Swedish Environmental Protection Board, Solna, 1986.
- [59] L. Żmudziński, A. Pęczalska, *Słownik Hydrobiologiczny*, PWN, Warszawa, 1984.
- [60] L. Żmudziński, *Pol. Ecol. Stud.* **9**, 397 (1983).
- [61] D. Kollotzek, P. Tschöpel, G. Tölg, *Spectrochim. Acta* **37B**, 91 (1986).
- [62] D.E. Leyden, *Am. Lab.* **6**, 24 (1974).
- [63] J.F. Uthe, F.A.J. Armstrong, *Toxicol. Environ. Chem. Rev.* **2**, 45 (1974).

WSPOMNIENIA — ROCZNICE

Bronisław Średniawa

*Instytut Fizyki
Uniwersytet Jagielloński
Kraków*

**Rola współpracy Mariana Smoluchowskiego i
Teodora Svedberga w prowadzonych w pierwszych
latach XX wieku badaniach ruchów Browna i
fluktuacji**

**The role of Marian Smoluchowski's and Theodor Svedberg's
collaboration in the investigations of Brownian motion and
fluctuations in the first years of the 20th century**

Abstract: The collaboration of the theoretician Marian Smoluchowski and the experimentalist Theodor Svedberg in the domain of three intimately connected problems, Brownian motion, density fluctuations and fluctuations of radioactive decays is described. This was in the years 1907–1914. Correspondence of Smoluchowski and Svedberg and discussions of their results have not yet been elucidated; also the estimation of the role of their collaboration have not been hitherto sufficiently elaborated. They are the subject of the present article.

1. Tło historyczne

W 1827 r. botanik Robert Brown spostrzegł, że drobne cząstki zawiesiny w cieczach wykonują nieustanne i nieregularne ruchy, które później nazwano ruchami Browna. (Tego samego rodzaju ruchy wykrył też Łukasz Bodaszewski [1] w zawiesinach drobnych cząstek w gazach). Ruchami Browna zajmowano się przez kilka dziesięcioleci od ich odkrycia i wielu badaczy podejrzewało, że ruchy cząstek zawiesiny mają związek z ruchami cząsteczek środowiska (ciegłego lub gazowego),

w którym się znajdują. Nie udało się jednak do końca XIX w. znaleźć związku między tymi dwoma ruchami. Zainteresowanie ruchami Browna wzmogło się na przełomie XIX i XX w. Był to okres ostrego sporu pomiędzy atomistami, którym przewodził wtedy Ludwig Boltzmann, a przedstawicielami szkoły energetyków, której zwolennicy pod wodzą Wilhelma Ostwalda i Wilhelma Macha z pasją zaprzeczali istnieniu atomów.

W pierwszych latach XX w. główną rolę w badaniu ruchów Browna i ściśle z nimi związanych zjawisk fluktuacji gęstości oraz w wyjaśnianiu ich przyczyn odegrali teoretycy: Albert Einstein oraz Marian Smoluchowski, którzy niezależnie od siebie wytlumaczyli naturę ruchów Browna na podstawie kinetycznej teorii materii, oraz eksperymentatorzy The (Theodor) Svedberg i Jean Perrin, którzy wraz z swoimi współpracownikami sprawdzili doświadczalne wnioski, wypływające z teorii Einsteina i Smoluchowskiego. Dzięki pracom wymienionych uczonych, a także wielu innych, ugruntowała się ostatecznie w nauce atomistyczna teoria materii, zrozumiano, że druga zasada termodynamiki ma charakter statystyczny i przekonano się o ważności metod statystycznych w fizyce.

W badaniach nad ruchami Browna i fluktuacjami wiele ważnych rezultatów przyniosła współpraca Smoluchowskiego ze Svedbergiem. Istnieją monografie i artykuły przeglądowe, dotyczące obu tych zjawisk (np. [2–8]) oraz prace biograficzne, omawiające dzieło Smoluchowskiego, wśród nich świetna monografia Teskego [9,10] oraz prace zbiorowe [11,12], nie zawierają one jednak bliższych informacji o przebiegu tej współpracy ani o korespondencji, jaką obaj między sobą prowadzili. Artykuł niniejszy stara się tę lukę zapełnić.

Marian Smoluchowski [9–13] urodził się 28 maja 1872 r. w miejscowości Vorderbrühl pod Wiedniem. W latach 1890–94 studiował fizykę w Uniwersytecie Wiedeńskim pod kierunkiem Józefa Stefana i Franciszka Exnera. Tam też uzyskał stopień doktora. W ciągu następnych kilku lat przebywał w różnych ośrodkach naukowych zagranicznych. W latach 1895–96 pracował w Paryżu pod kierunkiem Lippmanna, przez rok przebywał w Glasgow u Lorda Kelvina, a w 1897 — w Berlinie u Emila Warburga. Po powrocie do Wiednia habilitował się w 1898 r. na tamtejszym Uniwersytecie. W 1899 r. objął wykłady fizyki teoretycznej w Uniwersytecie Lwowskim, gdzie w rok później otrzymał nominację na profesora nadzwyczajnego fizyki teoretycznej, a w 1903 na profesora zwyczajnego. W 1913 r. przeniósł się do Krakowa, gdzie objął katedrę fizyki doświadczalnej w Uniwersytecie Jagiellońskim. W 1917 r. został obrany rektorem Uniwersytetu Jagiellońskiego, lecz zanim zdolał objąć tę funkcję, zmarł w czasie epidemii dyzenterii dnia 5 września 1917 r.



Marian Smoluchowski



The Svedberg

Pierwsze prace Smoluchowskiego, zarówno teoretyczne jak i doświadczalne, dotyczyły zagadnień opracowywanych w ośrodkach, w których przebywał. W Paryżu badał promieniowanie cieplne, w Glasgow wyładowania elektryczne w gazach. U Warburga w Berlinie zajął się doświadczalnymi i teoretycznymi badaniami przewodnictwa cieplnego gazów rozrzedzonych. Badania te skierowały go do zagadnień teorii kinetycznej materii, które stały się główną dziedziną jego zainteresowań naukowych. Wczesne wyniki swoich rozważań nad podstawami kinetycznej teorii materii ogłosił w pracy "O nieregularnościach rozkładu cząsteczek gazu i ich wpływie na entropię i równanie stanu" [14], która zawierała teorię fluktuacji gęstości i stanowiła równocześnie program dalszych jego badań w tej dziedzinie. Bezpośrednią kontynuacją tej pracy było wyjaśnienie zjawiska opalescencji gazów w stanie krytycznym na gruncie teorii kinetycznej materii.

W 1906 r. Smoluchowski ogłosił pracę o teorii ruchów Browna [15 a — c], w której równocześnie z Einsteinem ale niezależnie od niego wyjaśnił zagadkę tych ruchów. Do zagadnienia ruchów Browna i teorii fluktuacji Smoluchowski powracał jeszcze wielokrotnie w szeregu ważnych prac. Jego zainteresowania kierowały się także ku zagadnieniom ogólniejszym. Badał związek między zjawiskami odwra-

calnymi i nieodwracalnymi, zajmował się problemem stosowalności drugiej zasady termodynamiki i zagadnieniem jej sformułowania, zgodnym z teorią kinetyczną materii. Rozważał też rolę metod statystycznych w fizyce. W latach pierwszej wojny światowej Smoluchowski pracował też nad teorią kinetyki roztworów koloidalnych, której główne zarysy przedstawił w słynnym referacie "Trzy wykłady o dyfuzji, ruchach Browna i koagulacji cząstek koloidalnych" [16], wygłoszonym w Getyndze w 1916 r. Zainteresowania Smoluchowskiego nie ograniczały się do teorii kinetycznej materii, zajmował się również aerodynamiką, hydrodynamiką i zagadnieniami geofizyki.

The Svedberg [17–20] urodził się 30 sierpnia 1884 r. w miejscowości Fläräng k. Gävle w środkowej Szwecji. W 1904 r. wstąpił jako student chemii na Uniwersytet w Uppsali, z którym odtąd był związany przez całe życie. W 1905 r. został asystentem w Instytucie Chemii tegoż Uniwersytetu i rozpoczął pracę naukową, kierując swoje zainteresowania ku koloidom. Po zainstalowaniu w Uppsali ultramikroskopu rozpoczął doświadczenia badania ruchów Browna, publikując od 1906 r. szereg prac na ten temat. W 1907 r. uzyskał dyplom ukończenia studiów, a w 1908 r. po przedstawieniu obszernej pracy pt. "Studia nad nauką o roztworach koloidalnych" [2] otrzymał stopień doktora. W 1908 r. przebywał w Niemczech w Getyndze w laboratorium Ryszarda Zsigmondy'ego, gdzie badał siarkę koloidalną. W 1913 r. objął utworzone dla niego stanowisko profesora chemii fizycznej Uniwersytetu w Uppsali i pozostał na nim do emerytury w 1949 r., po czym został dyrektorem Instytutu Gustawa Wernera Chemii Jądrowej przy Uniwersytecie w Uppsali, gdzie pracował do 1967 r. Zmarł 25 lutego 1971 r.

W latach 1905–13 Svedberg zajmował się badaniem doświadczalnym zawieszin cząstek koloidalnych. Obserwował za pomocą ultramikroskopu ruchy cząstek zawiesiny i fluktuacje ich liczby w polu widzenia obiektu. Stosował też metodę sedymentacji, polegającą na zliczaniu liczby cząstek na różnych poziomach zawiesiny, znajdującej się w polu ciężkości. W pracach tych brali udział również jego uczniowie i współpracownicy. Prace te potwierdziły wyniki teoretyczne Einsteina i Smoluchowskiego i przyczyniły się wraz z ważnymi pracami J. Perrina do ostatecznego ugruntowania teorii atomistycznej materii. Svedberg interesował się również w tym czasie zagadnieniem fluktuacji liczby rozpadów promieniotwórczych.

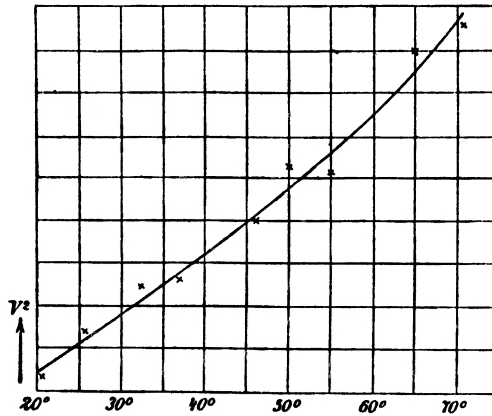
W latach następnych Svedberg przeszedł do badania własności wielkich cząsteczek, przede wszystkim do mierzenia ich mas cząsteczkowych i rozmiarów. Ponieważ do badania własności wielkich cząsteczek, takich jak białka i węglowodany i skomplikowane polimery, najlepiej nadawała się metoda sedymentacji, Svedberg najpierw stosował ją w polu siły ciężkości. Dla ulepszenia metody sedymentacji Svedberg przystąpił z współpracownikami do konstrukcji coraz to bardziej udoskonalonych centryfug i ultracentryfug. Stosując je wykazał, że czą-

steczki pewnych rodzajów białek mają jednakowe rozmiary i że ich masy cząsteczkowe wahają się od 30.000 do 60.000. Nowy impuls dał tym badaniom pobyt w 1922 i 1923 r. w University of Wisconsin oraz przyznanie mu nagrody Nobla z chemii w 1926 r. "za pracę nad układami dyspersyjnymi". Po otrzymaniu nagrody Nobla Svedberg kontynuował badania wielkich cząsteczek, budując coraz to bardziej udoskonalone ultracentryfugi. Pod koniec lat trzydziestych zbudował ultracentryfugę, która wytwarzała przyspieszenie odśrodkowe sięgające $0,75 \times 10^6$ przyspieszenia ziemskiego.

Wybuch drugiej wojny światowej osłabił intensywność jego pracy naukowej. Mimo iż Szwecja nie przystąpiła do wojny dotknęły ją trudności gospodarcze. Svedberg nawiązał współpracę z przemysłem wytwarzającym syntetyczny kauczuk. W latach 1949–67 zajmował się zagadnieniami chemii jądrowej i zastosowaniem promieniotwórczości w biologii.

2. Pierwsze doświadczenia ilościowe nad ruchami Browna

Badania ruchów Browna miały przez cały wiek XIX charakter jakościowy. Pierwszą pracę, zawierającą pewne, choć jeszcze niedokładne ilościowe wyniki odnoszące się do ruchów Browna wykonał wiedeńczyk Feliks Exner w laboratorium Emila Warburga w Berlinie i opublikował pt. "Notatka o ruchach Browna" [21] w 1901 r. Exner badał pod mikroskopem zawieszoną gumiguty w wodzie. Mierzył w okularze mikroskopu rozmiary cząstek zawiesiny oraz ich przesunięcia w określonych przedziałach czasowych, wykonując zwykle ok. 10 obserwacji w ciągu 0.5 — 1 minuty. Pomiarów wykonał dla kilku temperatur zawiesiny. Przesunięcia obserwowane w mikroskopie odrysowywał w aparacie rysunkowym Abbego igłą na zakopconej płytce szklanej. Po utrwaleniu śladów rzutowano rysunek na ekran i mierzono odległości przebyte przez cząstki zawiesiny między kolejnymi obserwacjami. Przesunięcie v cząstki zawiesiny na jednostkę czasu nazwał Exner prędkością, zdając sobie jednak sprawę z tego, że ta wielkość różni się znacznie od prędkości cząstki, która wynikałaby z prawa ekwipartycji energii. Zależność zmierzonych przez Exnera przesunięcia v na sekundę od temperatury t i średnicy s cząstki podaje tabl.1. Widać z niej, że wielkość v rośnie z temperaturą i maleje z rozmiarami cząstek zawiesiny. Drugi ważny rezultat Exnera zawarty jest w jego wykresie (rys. 1), z którego wynika, że dla cząstek o jednakowych w przybliżeniu średnicach, wynoszących ok. 0,0007 mm w doświadczeniu Exnera zależność kwadratu przesunięcia cząstki na sekundę od temperatury zawiesiny można uważać z grubsza za liniową.



Rys.1. Zależność kwadratu przesunięcia cząstki zawiesiny od temperatury [°C] ośrodka [21]

Tabela 1

Zależność przesunięcia na sekundę
 v (mm/s) od temperatury t (°C)
i od średnicy s (mm) cząstki koloidalnej

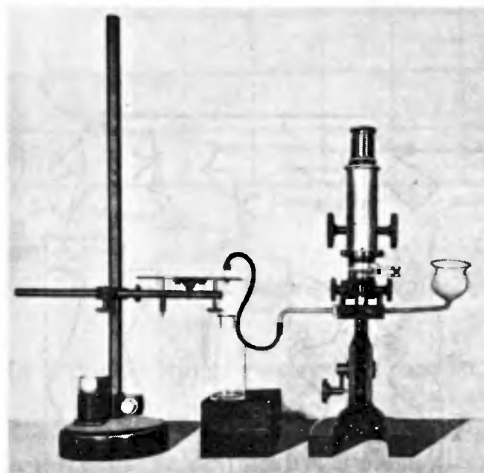
s	0,0004	0,0009	0,0013
t			
23	0,0038	0,0033	0,0027
34	-	34	28
56	40	37	33

Kończąc pracę Exner wyraził przypuszczenie, że mimo niezgodności wyników jego doświadczeń z obliczeniami prędkości cząstek zawiesiny, opartymi na zasadzie ekwipartycji energii, można jednak spodziewać się jakiegoś związku między ruchami cząstek zawiesiny a ruchami cząstek cieczy, świadczącego o tym, że ruchy Browna mogą być odbiciem ruchów cząsteczek cieczy.

O pracy Exnera wspominamy dlatego, że był on dobrym znajomym Smoluchowskiego z lat wiedeńskich i obaj utrzymywali kontakty naukowe. Exner przysyłał Smoluchowskiemu do Lwowa wiadomości [22] o wynikach swoich doświadczeń nad ruchami Browna. Smoluchowski opracowywał od 1900 r. teorię ruchów Browna i korzystał z wyników Exnera dla porównania swoich rezultatów teoretycznych z doświadczeniem, o czym będzie mowa w rozdziale trzecim.

Po skonstruowaniu przez Siedentopfa w 1903 r. ultramikroskopu, Zsigmondy [23] przystąpił w Getyndze do badania ruchów cząstek złota koloidalnego, o wiele mniejszych od cząstek gumigunty. Potwierdził obserwacje swoich poprzedników, stwierdzając ponadto dużo szybsze przesuwanie się drobnych koloidalnych cząstek zawiesiny złota niż przesunięcia większych od nich cząstek gumigunty. Pró-

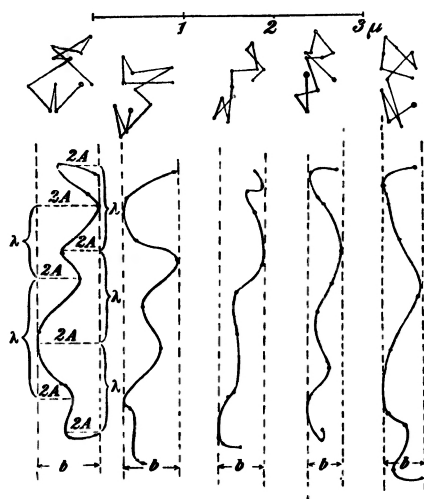
bował też pomierzyć przesunięcia cząstek złota z biegiem czasu, otrzymując (z powodu niedokładności pomiarów) wyniki w szerokich granicach 0,003 mm — 0,020 mm na $1/6$ — $1/8$ s. Dawało to dla cząstek złota przesunięcia na sekundę o rząd większe od przesunięć cząstek gumiguty. Godny uwagi jest fakt, że Zsigmondy przesunięć na sekundę nie nazwał prędkościami i wyraził przypuszczenie, że oprócz obserwowanych nieregularnych ruchów występuje jeszcze "ruch oscylacyjny", wyższego rzędu o znacznie krótszym okresie i znacznie mniejszej amplitudzie. Dyskutując możliwe przyczyny ruchów Browna podkreślił, że prawdopodobnie wyjaśni je dopiero kinetyczna teoria materii.



Rys.2. Aparatura Svedberga do badania ruchów Browna [2]

W 1905 r. badania ruchów Browna podjął w Uppsali (jeszcze przed zakończeniem studiów) The Svedberg. Pierwsze swoje wyniki ogłosił w pracy pt. "O ruchu własnym cząstek w roztworach koloidalnych" [24]. Ponieważ skomplikowane ruchy cząstek zawiesiny było trudno obserwować i mierzyć, przeto dla ułatwienia pomiarów Svedberg skonstruował aparaturę, pozwalającą obserwować ruchy cząstek zawiesiny w cieczy płynącej ze stałą prędkością translacyjną. Aparatura składała się z kapilary i zbiorniczków, umieszczonych tak, aby mały odcinek kapilary znalazł się w polu widzenia ultramikroskopu (rys. 2). Przez właściwe ustawienie zbiorniczków można było otrzymać stałą prędkość przepływu cieczy przez kapilarę, dogodną do obserwacji ruchów zawiesiny. Tory tych cząstek miały wtedy kształt linii falistych. Svedberg zdawał sobie sprawę, że ruchy cząstek zawiesiny nie miały nic wspólnego z ruchem oscylatora harmonicznego, pisał bowiem na początku wspomnianej pracy: "Tory cząstek okazują się podobnymi do sinusoid. Nie można jednak z tego wyciągnąć wniosku, że ruch własny cząstek roztworu koloidalnego jest oscylacyjny. Siła działająca byłaby wtedy proporcjonalna do

odległości od położenia środkowego, tzn. miałyby naturę kwazielastyczną. Wykażę w dalszym ciągu że tak nie może być”.¹ Pomimo tego zastrzeżenia Svedberg nazwał jednak niezbyt szczęśliwie odchylenia cząstek od stałej prostej ”amplitudami”, odległości między dwoma kolejnymi ekstremami toru wzdłuż tej prostej ”długością fali”, a czas jaki upłynął między dwoma kolejnymi ekstremami po jednej stronie ”czasem drgania”. Analizując w zakończeniu pracy wyniki swoich pomiarów Svedberg zaznaczył ponownie: ”Czas drgania przy malejącej amplitudzie staje się coraz mniejszy, podczas gdy średnia prędkość² jest prawie stała. Gdyby ruch własny był natury oscylacyjnej, tego rodzaju stosunek musiałby bardzo dziwić. Możemy przeto wyciągnąć wniosek, że ruch nie jest wytworzony przez siły kwazielastyczne”.



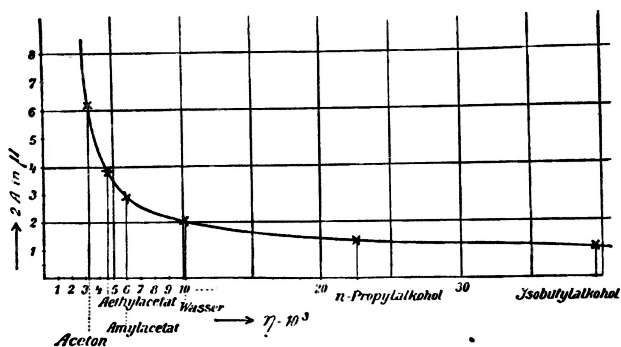
Rys.3. Ruchy Browna w strudze cieczy i po odjęciu prędkości translacyjnej cieczy [24]

Svedberg oznaczył ”amplitudę” przez A , ”długość fali” przez λ , ”czas drgania” przez τ . Kształt krzywych obserwowanych przez Svedberga widać na rys. 3, wykonanym w późniejszym doświadczeniu Henri’ego [25] (zob. też [26]), będącym nieco późniejszym udoskonaleniem doświadczenia Svedberga, polegającym na tym, że cząstki zawiesiny można było fotografować. Zdjęcia były wykonywane przez $1/20$ s w odstępach półsekundowych. (Na rys. 3 odtworzono też ruch Browna względem spoczywającej cieczy). Z pomiaru odległości λ dla znanej pręd-

¹Tłumaczenia z języków obcych pochodzą od autora.

²Przesunięcie na jednostkę czasu nazwał Svedberg prędkością.

kości translacyjnej cieczy Svedberg mógł wyznaczyć czas τ . Mierzając równocześnie "amplitudę" A i znając τ można było wyznaczyć składową przesunięcia cząstki prostopadłą do ruchu translacyjnego płynącej cieczy na jednostkę czasu. Svedberg obserwował wielkości A i τ dla zoli platyny o średnicy $2r = (40 - 50)$ nm w pięciu cieczach o bardzo różniących się współczynnikach lepkości η przy ustalonej temperaturze w granicach $18 - 20$ °C. Otrzymał hiperboliczną zależność "amplitudy" A od współczynnika lepkości η (rys. 4)



Rys.4. Zależność "amplitudy" A od współczynnika η lepkości cieczy [24]

$$A\eta = \text{const} \quad \text{przy } r=\text{const.}, T=\text{const.}, \quad (1)$$

gdzie r jest promieniem cząstki (uważanej za kulę) a T — temperaturą bezwzględną. Zależność ta jest słuszna dla niezbyt lepkich cieczy. Z tabel przytoczonych w omawianej pracy wynika też druga prawidłowość

$$\frac{A}{\tau} = \text{const.}, \quad \text{przy } r=\text{const.}, T=\text{const.} \quad (2)$$

"Prędkości" A/τ otrzymane z pomiarów były rzędu $(2 - 4) \cdot 10^{-2}$ cm/s.

Cząstki koloidalne są zwykle obdarzone ładunkiem elektrycznym, dzięki któremu poruszają się z prędkościami rzędu $(2 - 4) \cdot 10^{-4}$ cm·s⁻¹V⁻¹, jak to stwierdzili Cotton i Mouton oraz Burton i inni. Ta różnica rzędów wielkości "prędkości" A/τ ruchów Browna i prędkości cząstek zawieszony w polach elektrycznych zasugerowała Svedbergowi, że ruchy Browna nie mogą być natury elektrycznej, co wyraził pisząc: "Jest więc całkiem prawdopodobne, że ruchy własne cząstek koloidalnych należy rzeczywiście uważać za objaw ogólnego ruchu molekularnego materii". Svedberg potwierdził przypuszczenie o nieelektrycznym pochodzeniu ruchów Browna w dalszych doświadczeniach [27], wykazując że w tzw. punkcie izoelektrycznym, to jest wtedy, gdy cząstki koloidalne są elektrycznie obojętne, występują też zupełnie normalne ruchy Browna.

Omawiana praca Svedberga została oddana do redakcji czasopisma *Zeitschrift für Elektrochemie* dnia 20 października 1906 r. We wstępie do tej pracy

Svedberg napisał "Obgleich von einer grossen Reihe von Forschern schon studiert is das Phänomen noch keineswegs als aufgeklärt zu betrachten". (Zjawisko [ruchów Browna — B.Ś.], chociaż już studiowane przez wielu badaczy, nie może być żadną miarą uważane za wyjaśnione).

3. Teoria Einsteina i Smoluchowskiego i porównanie jej z doświadczeniem

Jednak w chwili, gdy Svedberg przekazywał swoją pracę [24] do publikacji, istniały już prace teoretyczne, wyjaśniające zjawisko ruchów Browna na podstawie kinetycznej teorii materii. Pierwsza praca Einsteina "O ruchu cząstek zawieszonych w spoczywających cieczach, wymaganym przez molekularno-kinetyczną teorię ciepła" [28], została oddana do redakcji czasopisma *Annalen der Physik* dnia 11 maja 1905 r. i opublikowana 18 lipca tegoż roku. Drugą pracę, zatytułowaną "O teorii ruchów Browna" [29] Einstein oddał do redakcji tego czasopisma dnia 9 grudnia 1905 r.; została ona opublikowana 8 lutego 1906 r. Praca Mariana Smoluchowskiego "O teorii kinetycznej ruchów Browna i zawieszin" [15b] została oddana do druku w *Annalen der Physik* dnia 7 września 1906 r. i ogłoszona 27 listopada 1906 r. Była niemieckim tłumaczeniem jego pracy pt. "Zarys kinetycznej teorii ruchów Browna i roztworów mętnych", która ukazała się uprzednio w języku polskim [15a] i francuskim [15c] w *Rozprawach Wydziału Matematyczno-Fizycznego Akademii Umiejętności w Krakowie*. We wspomnianych pracach zarówno Einstein, jak i Smoluchowski niezależnie od siebie wskazali na wielkość mierzalną w ruchach Browna; nie jest nią, jak uważali wszyscy ich poprzednicy, prędkość cząstek zawiesziny, lecz średni kwadrat jej przesunięcia $\overline{\Delta^2}$ w danym przedziale czasowym. Ruch cząstek zawiesziny jest tak nieregularny, że tor obserwowanych cząstek przypomina krzywą nieróżnicp+owalną, która przy stosowaniu coraz to silniejszych powiększeń wykazuje coraz to nowe zygzyki. W takim przypadku nie ma sensu mówić o prędkości cząstek, natomiast średni kwadrat przesunięcia ma sens fizyczny i jest wielkością mierzalną. Einstein i Smoluchowski otrzymali zupełnie niezależnie od siebie następujące wyrażenia na pierwiastek średniego kwadratu przesunięcia w przedziale czasowym:

$$\sqrt{\overline{\Delta^2}} = \alpha \sqrt{t} \sqrt{\frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\eta r}}, \quad \alpha = \begin{cases} 1 & \text{u Einsteina} & (3a) \\ \sqrt{64/27} & \text{u Smoluchowskiego} & (3b) \end{cases}$$

gdzie R jest stałą gazową, a N liczbą Avogadra.

Różne współczynniki we wzorach Einsteina i Smoluchowskiego pochodzą od różnych metod traktowania zagadnienia ruchów Browna. Einstein wyszedł z ogólnych praw mechaniki statystycznej i prawa dyfuzji. Z początku nie był pewien, czy zagadnienie badane przez niego było zagadnieniem ruchów Browna, gdyż w pracy

[28] napisał: "...jest możliwe, że rozważane tutaj ruchy są identyczne z ruchami Browna, dostępne mi dane są jednak tak niedokładne, że nie mogę wydać o tym żadnego sądu". Dopiero po otrzymaniu listu od Siedentopfa współpracującego z Zsigmondym Einstein stwierdził w drugiej publikacji [29], że chodzi tu o ruchy Browna. Smoluchowski natomiast, jak wynika z jego wypowiedzi we wstępie do jego pierwszej pracy [15] o ruchach Browna i z jego listu do Perrina [30], świadomie badał od 1900 r. mechanizm ruchów Browna, polegający na zderzeniach cząstki zawiesiny z cząsteczkami cieczy lub gazu. Przyjęcie pewnych upraszczających założeń o tych zderzeniach doprowadziło do współczynnika $\sqrt{64/27}$ we wzorze (3b). Później Smoluchowski przyznał w pracy pt. "Doświadczalnie stwierdzalne zjawiska molekularne sprzeciwiające się zwykłej termodynamice" [31], że współczynnik Einsteina jest poprawny. W kilkanaście lat później, w 1924 r. Zeilinger [32] obliczył średni kwadrat przesunięcia cząstki w ruchu Browna w gazach rozrzedzonych metodą Smoluchowskiego, uwzględniając również zjawisko nieregularnego odbicia cząsteczek gazu od rozpatrywanej cząstki zawiesiny (w którym zatem prawo równości kątów padania i odbicia nie jest spełnione), oraz zjawisko absorpcji i odrywania się cząsteczek środowiska od cząstek zawiesiny. Uzyskał współczynnik równy współczynnikowi Einsteina.

Już w pracy [15] Smoluchowski porównał swój wzór z wynikami obserwacji Exnera, redukując jego dane doświadczalne do wielkości występujących we wzorze teoretycznym. Dla kulistej cząstki o promieniu $0,5 \cdot 10^{-4}$ cm w zawieszynie wodnej o temperaturze 20°C Smoluchowski otrzymał $\sqrt{\Delta^2}/t = 1,8 \cdot 10^{-4}$ cm/s. Dla podobnych warunków Exner wyciągnął z obserwacji, wykonanych co $1/10$ sekundy wniosek, że przesunięcie na sekundę wynosiło $3,3 \cdot 10^{-4}$ cm. Na podstawie swojego wzoru (3b) Smoluchowski stwierdził, że Exner podał w swojej pracy przesunięcie $\sqrt{10}$ razy za długie, gdyż przesunięcie jest proporcjonalne do pierwiastka z czasu jego trwania, a nie proporcjonalne do czasu. Oprócz tego Exner mierzył rzuty przesunięć na płaszczyznę prostopadłą do osi mikroskopu, a wzór Smoluchowskiego odnosił się do przesunięć w przestrzeni. Smoluchowski obliczył, że przesunięcia w trzech wymiarach są $4/\pi$ razy większe niż ich wspomniane rzuty. Zatem liczbę Exnera należy podzielić przez $\pi\sqrt{10}/4$, aby dostać średnią $\sqrt{\Delta^2}/t$. Otrzymuje się liczbę $1,3 \cdot 10^{-4}$ cm/s, co do rzędu wielkości zgodną z wynikiem teoretycznym Smoluchowskiego (różnica między wartością teoretyczną a doświadczalną wynosi ok. 30%). Również stwierdzony przez Exnera szybki wzrost przesunięcia cząstki w sekundzie ze wzrostem temperatury zawiesiny, jak i wzrost ruchliwości cząstek zawiesiny, gdy maleją ich rozmiary, uznał Smoluchowski za potwierdzenie doświadczalne jego wzoru. Porównanie wyników doświadczalnych Exnera z wzorem Smoluchowskiego dało pierwszą (choć zwykle pomijaną przez historyków fizyki) wskazówkę, że tłumaczenie ruchów Browna na podstawie kinetycznej teorii materii jest prawidłowe.

Svedberg dowiedział się [33] o pracach Einsteina i Smoluchowskiego z publikacji Cottona i Moutona [34]. Ponieważ miał do dyspozycji jedynie pracę Einsteina, porównał w ogłoszonej w grudniu 1906 r. pracy pt. "O ruchu własnym cząstek w roztworach koloidalnych (drugi komunikat)" [35] wyniki swoich doświadczeń z wzorem Einsteina (3a). Ponieważ amplituda ruchów poprzecznych była u Svedberga oznaczona jako $2A$, wobec tego uwzględnienie równań ruchu cząstek również w kierunku podłużnym pozwoliło mu zidentyfikować przesunięcie $\sqrt{\Delta^2}$ z wielkością $4A$, a t Einsteina z τ . Dla stałych r i T wzór Einsteina można napisać w postaci

$$A = C_1 \sqrt{\frac{\tau}{\eta}}, \quad C_1 = \text{const.}, \quad (5)$$

skąd

$$\frac{A}{\tau} = C_2 \frac{1}{A\eta}, \quad C_2 = \text{const.} \quad (6)$$

Ale z doświadczenia Svedberga wynikało (zob. wzór (2)), że

$$\frac{A}{\tau} = \text{const.}, \quad (7)$$

wobec czego z (5) dostaje się związek Svedberga

$$A\eta = \text{const.}$$

Jednak przesunięcia otrzymane przez Svedberga były ok. 6 — 8 razy większe niż obliczone z wzoru Einsteina. Istotne jednak było potwierdzenie doświadczalne struktury wzoru Einsteina, niewątpliwe mimo niedoskonałości metody pomiarów i błędu systematycznego, który spowodował zmierzenie zbyt dużych przesunięć.

Gdy Svedberg otrzymał w Uppsali zeszyt czasopisma *Annalen der Physik*, napisał do Smoluchowskiego list [36], przesyłając mu swoje publikacje. List ten napisany w języku niemieckim³, podajemy w tłumaczeniu polskim:

Uppsala, 30 stycznia 1907 r.

Wielce Szanowny Panie Profesorze,

W nadziei, że załączone artykuły zainteresują Pana, pozwalam sobie przesłać je Panu. Jak można z nich zobaczyć, moje wyniki doświadczalne zgadzają się bardzo dobrze z Pańskimi teoretycznymi. Niestety zeszyt *Annalen der Ph.*, gdzie została opublikowana Pańska nadzwyczaj interesująca praca (zesz. 14, 1906) nie dotarł jeszcze do Uppsali, gdy złożyłem w *Zeitschrift für Elektrochemie* mój drugi komunikat i dlatego mogłem uwzględnić tylko prace Einsteina.

Obecnie zajmuję się badaniami, które pozwolą na dalsze wglębiecie się w tę wyjątkowo, według mojego mniemania ważną dziedzinę. Nie można wprawdzie nie docenić trudności, ale każdy stwierdzony fakt oznacza wybitny postęp w naszych wiadomościach

³Korespondencja Smoluchowskiego i Svedberga była prowadzona w języku niemieckim.

47

Uppsala den 29 Jan. 1907.

Hochgeachteter Herr Professor!

Da der Hoffnung das die beigefügten
 Abzüge Ihrer Mittheilung finden werden
 gestattet ich mir Ihnen dieselben zu
 überreichen. Wie Sie daraus ersehen
 können stimmen meine experimentellen
 Resultate mit Ihren theoretischen sehr
 gut überein. Dieser war das Heft von
 Ein. Annalen d. Physik, wo Ihre Mittheilung
 vorab publizirt ist (H. 14 1906) nach
 nicht zu Upsala angelangt wenn ich
 meine zweite Mittheilung in d. Zeitschrift
 f. Elektrochemie zu erscheinen lasse und

ich konnte deshalb nur die Arbeiten
 von Einstein berücksichtigen.

Ich bin jetzt damit beschäftigt
 Versuche zu machen die auf das
 Mittheilungsinhalt in diesem, meiner Ansicht
 nach, außerordentlich wichtiges Gebiet
 hinauskommen. Die Schwingzahlen sind
 zwar nicht zu unterschätzen, aber ich
 fürchte die Tatsache entspricht ja hier
 ein erheblicher Vortheil in unserer
 Kenntnis über das Wesen der Brauer-
 Materie. Ich möchte auch nicht
 erwähnen lassen das - wie Sie vielleicht
 schon gesehen haben - sogar der
 unermüdete Kämpfer und Verteidiger
 der Energielehre Prof. Ostwald in

48

ihrem Raporte über Zeigermayrs Arbeit:
 Zur Erkenntnis der Hohlkette in Jeltah.
 f. Phys. Chemie 57: 383- (1907) ganz wie
 Sie Herrn Professor die unermüdete
 Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes
 ermittelt in Abrede gestellt hat. Es
 deutet ein Zeichen der Zeit - nicht
 wahr!

Wenn Sie noch eine Sonderabdruck
 Ihrer Abhandlung: "Zur kinetischen
 Theorie der Brown'schen Molekularbewegungen
 und der Suspensionen" für mich über-
 haben so würde ich Ihnen zu grossem
 Danke verpflichtet.

Mit vorzüglicher Hochachtung
 und Zuneigung
 Theodor Svedberg

Chem. Institut, Uppsala Schweden.

o istocie budowy materii. Nie mógłbym też nie wspomnieć, że — jak Pan zapewne już spostrzegł, — niezmordowany rycerz i obrońca energetyki, prof. Ostwald w recenzji pracy Zsigmondy'ego: "Przyczynki do poznania koloidów" (w *Zeitschrift f. Physikalische Chemie* 57, 383 (1906)), całkiem jak Pan Profesor przeczył nieograniczonej ważności drugiej zasady [termodynamiki — B.Ś.]. Znamienny znak czasu, nieprawdaż?

Byłbym bardzo zobowiązany, gdyby Pan mógł mi jeszcze dostarczyć odbitkę rozprawy "O teorii kinetycznej ruchów Browna i zawiesin".

Z wysokim szacunkiem i oddaniem
The Svedberg
Instytut Chemiczny, Uppsala, Szwecja

Svedberg otrzymał listowną odpowiedź Smoluchowskiego, gdyż wkrótce napisał do Smoluchowskiego list [36], którego tłumaczenie brzmi:
Wielce Szanowny Panie Profesorze !

Serdeczne dzięki za dostarczone "separata" i za pański serdeczny list z zawartymi w nim cennymi uwagami. Odnośnie możliwości fotografowania ruchów chciałbym zaznaczyć, że wszystkie moje dotychczasowe próby w tym kierunku pozostały bez rezultatu. Zadania tego nie uważam jednak za całkowicie nierozwiązalne⁴.

Z wysokim szacunkiem
The Svedberg

Wkrótce Svedberg porównał jeszcze raz swoje wyniki doświadczalne z wzorami Einsteina i Smoluchowskiego i znalazł lepszą zgodność z wzorem Smoluchowskiego (3b). Porównania Svedberg dokonał w porozumieniu ze Smoluchowskim i ogłosił w 1907 r. w ostatnim rozdziale obszernej monografii będącej jego rozprawą doktorską pt. "Studia o nauce o roztworach koloidalnych" [2], w której dwukrotnie dziękował Smoluchowskiemu za listowne uwagi zawarte prawdopodobnie w zaginionym liście, o którym przed chwilą była mowa. Smoluchowski zauważył mianowicie, że wychylenia "amplitudy" Svedberga należy oddzielnie liczyć w kierunku dodatnim i ujemnym poprzecznie do ruchu postępowego cieczy, a więc uważać za amplitudę wielkość $2A$, a zamiast τ należy wziąć $\tau/2$. Uwzględnienie tej uwagi Smoluchowskiego zmniejszyło dwukrotnie stosunek przesunięcia doświadczalnego do teoretycznego, dając przesunięcia doświadczalne trzy razy większe niż teoretyczne. Te uwagi zamieścił Smoluchowski prawdopodobnie w niezachowanym liście, na który odpowiedź Svedberga przed chwilą cytowaliśmy.

Dalszego sprawdzenia wzorów Einsteina i Smoluchowskiego dokonał Svedberg w 1909 r. mierząc współczynniki dyfuzji D w zawiesinach. W pracy pt. "Prędkość dyfuzji i wielkości cząstek układów rozproszonych" [377] zmierzył

⁴Technika fotografowania obrazów wytwarzanych w ultramikroskopach została w krótkim czasie opanowana.

współczynnik dyfuzji dla dwóch zawiesin i porównał z wzorami

$$D = \alpha \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta r}, \quad \alpha = \begin{cases} 1 & \text{wg Einsteina} & (7a) \\ \frac{64}{27} & \text{wg Smoluchowskiego.} & (7b) \end{cases}$$

Pomiary względne współczynników dyfuzji Svedberg przeprowadził dla dwóch zawiesin koloidalnych cząstek złota o średnicach 1 — 3 nm i następnie o średnicach 20 — 30 nm w cieczach o tej samej lepkości i tej samej temperaturze, co pozwoliło mu na sprawdzenie związku

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{r_2}{r_1}, \quad (8)$$

wynikającego z wzorów (7a) i (7b). Następnie wykonał bezwzględne pomiary współczynnika dyfuzji dla cząstek o średnicach rzędu 1 nm w zawiesinie o dużym stężeniu. Z pomiaru D wyliczył promienie cząstek koloidalnego złota za pomocą wzoru Einsteina, otrzymując średnicę 0,94 nm i z wzoru Smoluchowskiego, dostając 2,16 nm. Z innych pomiarów współczynnika lepkości otrzymał też dobrą zgodność z wzorami Einsteina i Smoluchowskiego; wyniki świadczyły raczej na korzyść wzoru Einsteina, Svedberg jednak tego wniosku wyraźnie w swojej pracy nie wyciągnął.

4. Dyskusja nad wynikami pierwszych prac Svedberga

Smoluchowski ocenił pierwsze prace Svedberga przychylnie. We wstępie do ogłoszonej w 1907 r. pracy o teorii kinetycznej opalescencji gazów w stanie krytycznym [38] zaznaczył: "W jednej z poprzednich rozpraw⁵ przytoczyłem poważne argumenty za przypuszczeniem, że taki jest mechanizm ruchu Browna, który od dawna był znany w nauce i wykazałem zgodność jego rzędu z pomiarami F. Exnera. Zapatrywanie to zostało w dalszym ciągu poparte przez prace doświadczalne Th. Svedberga⁶, który sprawdził niektóre wnioski teorii (rząd wielkości przesunięć, zależność od lepkości) w warunkach doświadczenia innych niż u Exnera...". Smoluchowski zdawał sobie jednak sprawę z niedoskonałości i z błędów systematycznych w pracy Svedberga, gdyż jak już zaznaczyliśmy, zaproponował Svedbergowi wykonanie korekty wyników doświadczalnych, odnoszących się do wielkości przesunięć w ruchach Browna. Wykonanie tych korekt, ogłoszone w pracy doktorskiej Svedberga [2] zbliżyło jego wyniki doświadczalne do rezultatów prac teoretycznych.

Z ostrą krytyką pierwszych prac Svedberga wystąpił natomiast w 1909 r. Jean Perrin [39]. Wyraził on opinię, że wyniki tych prac nie dały potwierdzenia

⁵ zob. [15].

⁶ zob. [24], [26], [35].

doświadczalnego teorii Einsteina i Smoluchowskiego. Zarzucił najpierw Svedbergowi, że obserwowane przez niego przesunięcia cząstek zawiesiny były kilkakrotnie większe niż obliczone przez Einsteina i Smoluchowskiego. Główny jednak zarzut Perrina polegał na przypisaniu Svedbergowi poglądu, że ruchy Browna mają charakter oscylacyjny i że Svedberg wypowiedział ten pogląd, znając już prace Einsteina i Smoluchowskiego, w których założono kompletną nieregularność ruchów Browna. Perrin zarzucił Svedbergowi, że mierzył "długość fali", "amplitudę" i "czas oscylacji" i obserwowane przez siebie ruchy uważał za złożenie ruchu drgającego z postępowym ruchem płynącej cieczy. Stwierdził też, że liczba Avogadra obliczona na podstawie pomiarów Svedberga z wzoru Einsteina była zupełnie błędna.

Zarzuty wobec Svedberga wysunął też Einstein w liście [40] do Perrina. Einsteinowi chodziło głównie o to, że Svedberg używał pojęcia prędkości cząstek zawiesiny a nie średniego przesunięcia. Objasnieniu różnicy między tymi dwoma pojęciami Einstein poświęcił krótką pracę [41], napisaną z myślą o fizykach doświadczalnych, którym pragnął ułatwić interpretację wyników doświadczalnych i umożliwić prawidłowe porównanie ich z teorią, wyjaśnił mianowicie bardzo prosto, że średnia prędkość cząstek zawiesiny jest nieobserwowalna, natomiast wielkością, którą się obserwuje, jest średni kwadrat przesunięcia cząstki. Zauważmy tu, że cała analiza ruchów Browna, dokonana przez Smoluchowskiego opierała się na tych właśnie przeciwstawnych sobie faktach nieobserwowalności średniej prędkości i mierzalności średniego kwadratu przesunięcia cząstek zawiesiny.

W odpowiedzi na krytykę Perrina Svedberg przyznał [26], że przyjęta przez niego terminologia, posługująca się wyrażeniami "fali", "amplitudy" i "czasu oscylacji" nie była szczęśliwie dobrana i mogła czytających jego prace doprowadzić do fałszywych wyobrażeń o ruchach Browna w strumieniu cieczy i zasugerować mu pogląd, że uważał ruchy cząstek za oscylacje⁷. Zaznaczył też, że publikując pracę [24] nie znał prac Einsteina i Smoluchowskiego. W konkluzji Svedberg stwierdził, że jego zamierzeniem nie było wyznaczenie liczby Avogadra, lecz znalezienie związku między średnimi przesunięciami cząstek zawiesiny a współczynnikami lepkości cieczy i tu otrzymał prawidłową strukturę wzorów Einsteina i Smoluchowskiego, natomiast z jego pomiarów, obarczonych dużymi błędami systematycznymi liczby Avogadra wyznaczyć nie można.

Krytykę pierwszych prac Svedberga ponowił w latach siedemdziesiątych Milton Kerker w obszernej i interesującej pracy [19], której zamierzeniem było wykazanie słuszności zarzutów Perrina. Kerker zajął się głównie zarzutem Perrina, przypisującym Svedbergowi pogląd o oscylacyjnym charakterze ruchów zawiesiny. Wydaje się jednak, że dwie wspomniane przez nas uwagi Svedberga, wypowiedziane w pierwszej jego pracy [24] ten zarzut mocno osłabiają, chociaż mogą

⁷ Jak wspominaliśmy, Svedberg zaprzeczył temu parokrotnie w pracach [24] i [3].

pozostawić wątpliwości, czy Svedberg jasno zdawał sobie sprawę z charakteru ruchów Browna. Jasny i nie pozostawiający wątpliwości obraz ruchów Browna dali jako pierwsi dopiero Einstein i Smoluchowski, a Svedberg pisząc swoją pierwszą pracę nie znał ich publikacji. Jednak w drugiej pracy, zawierającej związek z wzorem Einsteina na przesunięcie w ruchach Browna, interpretacja przyjęta przez Svedberga jest prawidłowa. Założenie o ruchu oscylacyjnym cząstek brownowskich grało natomiast zasadniczą rolę w cytowanej przez Kerker'a wczesnej pracy Svedberga [42] z 1907 r., poświęconej możliwości skonstruowania *perpetuum mobile* drugiego rodzaju przez wykorzystanie ruchów Browna. Praca ta była, jak słusznie zauważył Kerker, z wielu powodów błędna. Została też, jak i podobne prace innych autorów skrytykowana surowo przez Smoluchowskiego [31] i w dalszej działalności naukowej Svedberg prac o takim charakterze nie ponawiał.

Reasumując przytoczoną tu dyskusję nad pierwszymi pracami Svedberga można wypowiedzieć opinię, że była to druga (po pracy Exnera) próba doświadczalnego znalezienia praw rządzących ruchami Browna. Nie przyniosła, chociaż to podkreślał Svedberg, decydującego potwierdzenia teorii Einsteina i Smoluchowskiego, dała jednak rezultaty doświadczalne, wskazujące wyraźnie na to, że droga tłumaczenia ruchów Browna na podstawie teorii kinetycznej materii była słuszna i na tym polega jej (dzisiaj już tylko historyczna) wartość.

5. Doświadczenia Perrina

Pełne potwierdzenie teorii ruchów Browna było dziełem Perrina, który w 1908 r. rozpoczął z swoimi współpracownikami N. Bjerrumem, Chaudesaiguesem i Stefanem Dąbrowskim [4] badania nad tymi ruchami. Oprócz pomiarów przesunięć cząstek zawiesiny wykonali oni nie przeprowadzane przedtem pomiary polegające na zliczaniu liczby cząstek zawiesiny w polu widzenia mikroskopu na różnych poziomach w polu siły ciężkości. Dzięki temu, że potrafili oni, drogą bardzo żmudnej procedury, wyodrębnić cząstki prawie jednakowych rozmiarów, pomiary ich były dużo dokładniejsze niż pomiary wszystkich ich poprzedników. Dotyczyło to szczególnie doświadczeń nad zliczaniem liczby cząstek na różnych poziomach. Wtedy bowiem liczby te stosowały się do wyprowadzonego w drugiej pracy [29] Einsteina i dyskutowanego również przez Smoluchowskiego w pracy [15] prawa wykładniczego

$$n(z) = n(0)e^{\gamma z}, \quad (9)$$

ze współczynnikiem γ równym

$$\gamma = \frac{4\pi r^3 (\varrho' - \varrho)gN}{3 \mu RT}, \quad (10)$$

gdzie $n(z)$ oznacza liczbę cząstek zawiesiny na poziomie z , ϱ jest gęstością cieczy, ϱ' gęstością cząstek zawiesiny, g przyspieszeniem ziemskim.

We wzorze (9) wszystkie wielkości z wyjątkiem liczby Avogadra N są mierzalne. Obliczona z pomiarów Perrina i współpracowników liczba N była równa $7,0 \cdot 10^{23}$, a więc o 13% większa, niż obliczona innymi metodami. Wyznaczenie przez Perrina i współpracowników liczby Avogadra i jej zgodność w granicach błędu pomiaru z wynikami doświadczeń wykonywanych całkiem innymi metodami, potwierdziły zdecydowanie teorię Einsteina i Smoluchowskiego i kinetyczne pochodzenie ruchów Browna.

Einstein [43] i Smoluchowski [30, 44] wyrazili się w listach do Perrina z wielkim uznaniem o jego wyniku. Zacytujmy tu fragment listu Smoluchowskiego:

”Pragnę gorąco pogratulować Pańskiego wielkiego odkrycia, tej pięknej metody wyznaczania liczby N . Ja również marzyłem, drogi Przyjacielu, o potwierdzeniu prawa rozkładu cząstek przez doświadczenie (równ. (33) mojej pracy)⁸, lecz obawiałem się trudności eksperymentalnych, a przede wszystkim prądów konwekcyjnych i nierówności rozmiarów cząstek; nie podejrzewałem, że można było osiągnąć taką dokładność, która pozwoliłaby wyznaczyć N . Problem został rozwiązany za pomocą Pańskiej metody obserwacji mikroskopowej roztworu poddanego procesowi odwirowania, sposobu równie prostego jak pomysłowego, a rezultat, którego ona dostarczyła, ma zasadnicze znaczenie”.

Zauważmy jeszcze, że Svedberg udoskonalił wkrótce metodę pomiarów. Za pomocą ulepszanego ultramikroskopu Siedentopfa i Zsigmondiego i przy zastosowaniu metody fotograficznego rejestrowania położenia cząstek koloidalnych zmierzył [45] średnie przesunięcia cząstek koloidalnego złota w spoczywającej cieczy. Otrzymał zgodność z wzorem Einsteina w granicach 4%. Wykonane przez Svedberga i jego współpracowników w latach 1910 — 1913 pomiary liczby Avogadra [46] dały wartość $6,2 \cdot 10^{23}$, a więc różniącą się o ok. 1% od wartości otrzymywanych zupełnie innymi metodami. Pomiary stałej Avogadra, wykonane w późniejszych latach przez wielu autorów dawały coraz lepsze wyniki, sprawami tymi nie będziemy się jednak tu zajmować.

6. Fluktuacje gęstości

Szczególnie owocna była współpraca Svedberga i Smoluchowskiego przy badaniu fluktuacji gęstości w gazach i zawiesinach koloidalnych. Svedberg przystąpił ze swoimi współpracownikami Kotsui Inouye i Arne Westgrenem do badania fluktuacji gęstości zawiesin koloidalnych w 1910 r. Postawił następujące pytania:

- 1) czy do bardzo rozcieńczonych zawiesin stosuje się równanie stanu gazów doskonałych ?
- 2) jaki jest związek między ściśliwością zawiesiny i rozmiarami cząstek koloidalnych ?

⁸ zob. [15c]

- 3) czy dodatki ciał obcych do zawiesiny wpływają na jej ściśliwość ?
 4) czy ściśliwość zawiesiny zależy od składu chemicznego jej cząstek ?

Doświadczenia polegały na zliczaniu małej liczby cząstek zawiesiny w polu widzenia ultramikroskopu w równych (ok. sekundowych) odstępach czasu. Liczba cząstek w polu widzenia zmieniała się z czasem skutkiem ruchów Browna.

Svedberg ogłosił wraz z współpracownikami serię prac poświęconych zagadnieniu fluktuacji. We wstępie do pierwszej pracy pt. "Nowa metoda badania ważności prawa Boyle'a-Gay-Lussaca dla roztworów koloidalnych" [47] stwierdził, że do interpretacji wyników jego pomiarów potrzebna jest teoria, która potrafiłaby związać wielkości obserwowane przez niego z pojęciami kinetycznej teorii materii. Teorię taką znalazł w dwóch pracach Smoluchowskiego, noszących tytuły "O nieregularnościach w rozkładzie cząsteczek gazu i ich wpływie na entropię i równanie stanu" [14] z 1904 r., oraz "Teoria kinetyczna opalescencji w stanie krytycznym oraz innych zjawisk pokrewnych" [38] z 1907 r. W pierwszej z nich Smoluchowski sformułował teorię fluktuacji gęstości cząstek w gazie i rozważał wpływ tej fluktuacji na równanie stanu, w drugiej zajął się zastosowaniem swojej teorii do zjawisk opalescencji gazu w sąsiedztwie stanu krytycznego oraz do zjawiska błękitu nieba i innych pokrewnych efektów, w których wpływ fluktuacji molekularnych ujawnia się w skali makroskopowej.

Pierwszą ze swoich prac o fluktuacjach Smoluchowski rozpoczął od uwagi, że jeżeli z makroskopowej objętości V gazu, zawierającej stałą liczbę N cząsteczek gazu, wydzielić objętość v , to w objętości v liczba cząsteczek nie będzie stała w czasie, lecz będzie się wahać dokoła pewnej średniej. Powoduje to fluktuację czyli wahania gęstości gazu w objętości v dokoła pewnej gęstości średniej. Dla gazu doskonałego prawdopodobieństwo, aby w objętości v znajdowało się n cząsteczek, a w pozostałej objętości $V - v$ było $N - n$ cząsteczek wynosi według Smoluchowskiego

$$P(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{v}{V}\right)^n \left(\frac{V-v}{V}\right)^{(N-n)}. \quad (11)$$

Średnia liczba ν cząsteczek w objętości v jest oczywiście równa

$$\nu = \frac{vN}{V}. \quad (12)$$

W objętościach v małych wobec V , w których n jest też małe wobec N , tak że liczby $n!$ nie można przybliżyć za pomocą wzoru Stirlinga, można natomiast ten wzór zastosować do $N!$ oraz do $(N-n)!$, otrzymuje się z (11)

$$P(n) = \frac{\nu^n e^{-\nu}}{n!}. \quad (13)$$

Prawdopodobieństwa znalezienia 0, 1, 2, ... cząsteczek w objętości v wynoszą więc kolejno

$$e^{-\nu}, \nu e^{-\nu}, \frac{\nu^2}{2} e^{-\nu}, \dots \quad (14)$$

Zgęszczeniem δ nazywamy stosunek dodatniego lub ujemnego nadmiaru liczby cząstek do ich liczby średniej

$$\delta = \frac{n - \nu}{\nu}. \quad (15)$$

Średnim zgęszczeniem $|\overline{\delta}|$ nazywamy średnią arytmetyczną bezwzględnych wartości δ :

$$|\overline{\delta}| = \frac{|n - \nu|}{\nu}. \quad (16)$$

Smoluchowski obliczył, że gdy gaz podlega równaniu stanu gazów doskonałych, to dla małych ν zachodzi

$$|\overline{\delta}|_{\text{teor}} = \frac{2\nu^k e^{-\nu}}{k!}, \quad (17)$$

gdzie k jest najmniejszą liczbą całkowitą mniejszą lub równą ν ; (gdy ν jest całkowite, to $k = \nu$). Gdy gaz nie stosuje się do równania gazów doskonałych, wówczas według Smoluchowskiego

$$|\overline{\delta}| = \frac{2\nu^k e^{-\nu}}{k!} \sqrt{\frac{\beta}{\beta_0}}, \quad (18)$$

gdzie β jest aktualnym współczynnikiem ściśliwości gazu, β_0 jest współczynnikiem ściśliwości w stanie, w którym gaz można uważać za doskonały. Odstępstwo ilorazu β/β_0 od wartości równej jedności jest miarą odstępstwa równania stanu od równania stanu doskonałego.

Wzory (16) i (17) nie występują w wymienionych przed chwilą pracach Smoluchowskiego o fluktuacjach. Smoluchowski zakomunikował je listownie Svedbergowi, czyniąc o tym wzmiankę w pracy "O fluktuacjach termodynamicznych i ruchach Browna" (zob. [48]). Svedberg we wspomnianej już pracy [47] podziękował Smoluchowskiemu za ich przesłanie, pisząc "Jest dla mnie miłym obowiązkiem wyrazić w tym miejscu Panu Profesorowi Smoluchowskiemu serdeczne podziękowanie za cenne rady i informacje, których na moje pytanie udzielił mi listownie i z których przy niniejszych rozważaniach wielokrotnie korzystałem".

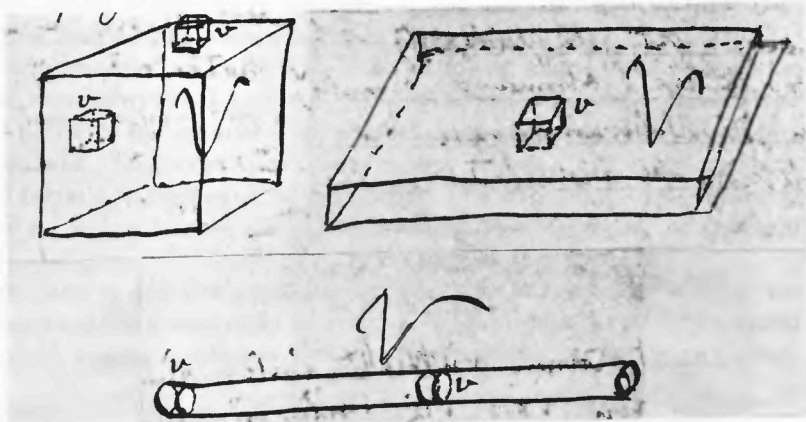
Listu, w którym Smoluchowski zakomunikował Svedbergowi wzory (17) i (18), nie udało się odszukać w archiwach w Uppsali i Krakowie, zachowały się jednak dwa inne listy, zawierające dyskusję o fluktuacjach. Przytaczamy je w tłumaczeniu polskim.

List Svedberga [36]:

Uppsala 14/12 1910

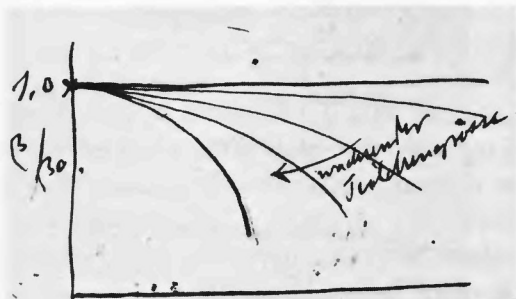
Do Pana Profesora M. Smoluchowskiego, Lwów,
Wielce Szanowny Panie Profesorze,

Będąc zajętym kontynuowaniem mojej pracy "Nowa metoda sprawdzenia ważności prawa Boyle'a-Gay Lussaca, *Zeits. f. phys. Chemie* LXXIII, 571, pragnąłbym zadać Panu parę pytań odnośnie Pańskiej formuły $\delta = \frac{2\nu^k e^{-\nu}}{k!} \sqrt{\frac{\beta}{\beta_0}}$. Czy jest rzeczą obojętną, czy małą objętość ν , wewnątrz której obserwuje się fluktuacje liczby cząstek wybiera się dowolnie w całej objętości V gazu lub roztworu, czy jest ona ograniczona z którejś strony mechanicznie, np.⁹



Wydaje mi się, że Pańskie wypowiedzi w *Ann. d. Phys.* (4) 25, 209, wiersz 16 od góry wskazują na to, że położenie małej objętości pozostaje bez wpływu na odbywające się z biegiem czasu fluktuacje stężenia. Zakładam oczywiście, że ścianki naczynia same przez się (np. przez działanie sił kapilarnych) nie wywierają żadnego wpływu na zawarty w nim gaz. Może Pana zainteresować wiadomość, że kontynuacja wyżej wymienionej pracy okazała, że przy bardzo dużej liczbie obserwacji 400–600, mających za cel wyznaczenie δ , Pański wzór $2\nu^k e^{-\nu}/k!$ sprawdza się bardzo dokładnie przy dużych rozcieńczeniach.

Z rosnącym stężeniem stosunek β/β_0 stale maleje. Dla różnych rozmiarów cząstek otrzymuje się krzywe następującej postaci⁹



Bardzo Panu oddany The Svedberg
Uniwersyteckie Laboratorium Chemiczne, Uppsala

⁹Oryginalne rysunki Svedberga

Odpowiedź Smoluchowskiego [49]:

Lemberg, Universität
30/12 1900

Sehr geehrter Herr Doktor!

Es hat mich sehr interessiert zu hören, dass Sie Ihre schöne Arbeit, eine neue Methode z. Prüfung d. Sättigtheit d. Dampfgas L. Gases weiter fortsetzen und dass Sie die theoretische Verteilungsformel für gewisse Verdünnungen sofort bestätigt finden.

Auf Ihre Anfrage erlaube ich mir zu antworten, dass der Beweis der theoretischen Formel

auf keinen speziellen Voraussetzungen über die Lage des betrachteten Volumenelementes v beruht, und dass daher die Formel

$$S = \frac{2\sigma}{kT}$$
 allgemein gültig sein sollte, ohne Rücksicht auf die Gestalt und Größe des Volumens; und die ^{Kapillarität des} Oberflächenkräfte sollte ebenfalls keinen Einfluss ausüben, natürlich falls dieselben nicht etwa spezielle Kräfte (capillare oder elektrische Natur) ausüben. Sollte sich ein Einfluss der Oberflächenkräfte herausstellen, so würde dies aber

die Existenz solcher störender Kräfte beweisen.

Wahrscheinlich glaube ich, dass man vielleicht aus diesen Messungen von β_0 (in Abhängigkeit von der Concentration) über die Art der Kräfte, welche zwischen den Teilchen wirken, Schlüsse ziehen können wird, wenn die Theorie weiter entwickelt sein wird. Darum scheinen mir Ihre Untersuchungen sehr interessant zu sein.

Hochachtungsvoll

Ihr ergebener

B. Smoluchowski

Lwów, Uniwersytet
30/12 1910

Wielce Szanowny Panie Doktorze!

Bardzo zainteresowała mnie wiadomość, że kontynuuje Pan swoją piękną pracę "Nowa metoda sprawdzenia ważności prawa Boyle'a-Gay-Lussaca" i że stwierdził Pan, że teoretyczny wzór na rozkład liczby cząstek tak dobrze się sprawdza.

Pozwolę sobie odpowiedzieć na Pańskie pytanie, że dowód wzoru teoretycznego nie opiera się na żadnych szczególnych założeniach o położeniu rozważanej objętości i dlatego wzór $\delta = 2\nu^k e^{-\nu} / k!$ powinien być ogólnie słuszny bez względu na postać i wielkość objętości, a sąsiedztwo ścianek naczynia nie powinno wywierać żadnego wpływu, oczywiście gdy nie działają one jakimiś szczególnymi siłami pochodzenia kapilarnego lub elektrycznego. Gdyby pojawił się wpływ ścianek naczynia, dowodziłoby to istnienia tego rodzaju sił zaburzających.

W ogólności uważam, że gdy teoria zostanie bardziej rozwinięta, to może z tego rodzaju pomiarów stosunku β/β_0 w zależności od stężenia będzie można wyciągnąć wnioski odnośnie sił działających między cząstkami. Dlatego Pańskie badania wydają mi się bardzo interesujące.

Z wysokim szacunkiem
oddany
M. Smoluchowski

Zajmijmy się teraz pracami Svedberga i współpracowników o fluktuacjach. W pierwszej z nich [47] zapisane są zliczenia liczby cząstek złota koloidalnego i kropelek rtęci o średnicy 142 nm w zawiesinie wodnej. Obserwacje wykonano w odstępach pięciosekundowych w seriach liczących po sto obserwacji w "optycznie ograniczonym" polu mikroskopu. Stężenie liczby cząstek koloidalnych w zawiesinach wynosiło kilka razy 10^{-4} stężenia normalnego. Wykonano przy różnych stężeniach zawiesiny serie po ok. 100 obserwacji zliczeń liczby cząstek w polu widzenia mikroskopu. Pozwoliło to obliczyć stosunek β/β_0 . Przytoczymy dla przykładu (tab. 2) jedną serię obserwacji zliczeń liczby cząstek n złota koloidalnego wraz z porównaniem z wartościami obliczonymi z wzoru (17).

Tabela 2

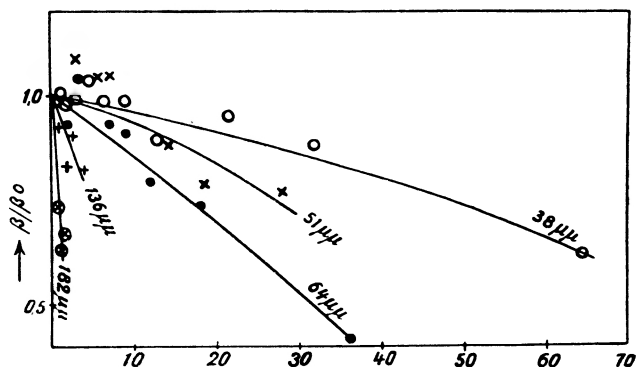
Obserwowane i obliczone częstości występowania cząstek koloidalnych w jednej z serii Svedberga

n	obs.	obl.	
0	0,05	0,04	
1	0,10	0,12	
2	0,19	0,20	$\nu = 3,30,$
3	0,23	0,22	
4	0,18	0,18	$ \overline{\delta} _{\text{obs}} = \frac{ n-\nu }{\nu} = 0,431,$
5	0,14	0,12	
6	0,07	0,07	$ \overline{\delta} _{\text{tcor}} = \frac{2\nu^k e^{-\nu}}{k!} = 0,422,$
7	0,03	0,03	
8	0,01	0,01	$\beta/\beta_0 = 0,954.$

Svedberg ujął wyniki pomiarów w wykres, którego szkic zamieścił na końcu cytowanego przez nas listu do Smoluchowskiego. Z wykresu tego widać, że iloraz β/β_0 zmniejsza się od wartości 1 w miarę rosnących stężeń; dla większych cząstek zawiesiny spadek ten jest szybszy niż dla mniejszych. Svedberg wyciągnął stąd wniosek, że dla bardzo rozcieńczonej zawiesiny jej cząstki stosują się do prawa Boyle'a-Gay-Lussaca, zaś dla rosnących stężeń występują odstępstwa od tego prawa, chociaż analogia z zachowaniem się gazów może nie być całkiem oczywista.

W drugiej pracy [50], noszącej ten sam tytuł, Svedberg wraz z Katsui Inouye wykonali przy użyciu ulepszonej aparatury, połączonej z ultramikroskopem, dokładniejsze pomiary fluktuacji liczby cząstek. Badali zawiesiny koloidalne złota cząstek o średnicach 38–178 nm w wodzie oraz zawiesiny cząstek gumiguty o średnicach 190–400 nm również w wodzie. Wykonano dla danego stężenia i danych rozmiarów cząstek serie 400–700 obserwacji trwających 0,12 s, powtarzanych co sekundę (39 obserwacji na minutę). Pomiary wykonywano najpierw na zawiesinach czystych, następnie z dodatkami elektrolitów lub substancji nie będących elektrolitami. Główne rezultaty pracy zawarte są w rysunkach 5 i 6, z których pierwszy odnosi się do złota koloidalnego, drugi do gumiguty. Widać, że do bardzo rozcieńczonych roztworów stosuje się prawo Boyle'a-Gay-Lussaca, a gdy stężenie rośnie, iloraz β/β_0 , będący miarą ściśliwości, zmniejsza się, przy czym spadek wielkości β/β_0 przy rosnącym stężeniu jest tym silniejszy, im większe są cząstki zawiesiny. Pomiary wykazały też że dodatki obcych substancji nie wpływały w granicach błędów doświadczalnych na ściśliwość zawiesiny. Podobne wyniki otrzymał [51] współpracownik Svedberga Arne Westgren dla zawiesin rtęci, siarki, selenu, oleju rycynowego i tłuszczu.

Stwierdzony przez Svedberga i współpracowników spadek ściśliwości ze wzrostem stężenia zawiesiny sugerował występowanie sił odpychających między cząst-



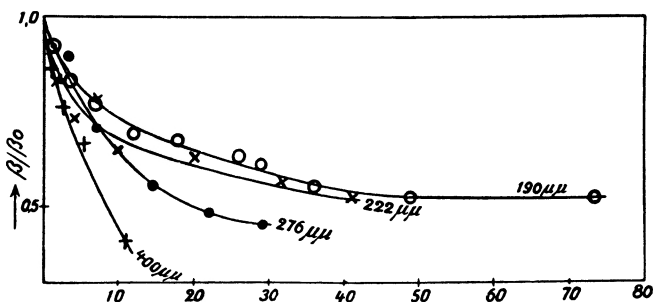
Rys.5. Zależność ilorazu β/β_0 od stężenia zawiesiny dla złota koloidalnego o różnych średnicach cząstek. Na osi odciętych zaznaczono liczbę cząstek na $1000 \mu\text{m}^3$ [50]

kami. Powstało więc przypuszczenie, że stan zawiesiny przy większych stężeniach może być opisany przez równanie van der Waalsa

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (19)$$

gdzie a i b są stałymi.

Smoluchowski uważał jednak [52, 53], że przypuszczenie to nie jest słuszne, gdyż w badanych zawiesinach cząstki koloidalne zajmowały zawsze tylko znikomą część (rzędu 10^{-6}) całej objętości, zatem wyraz b , występujący w równaniu van der Waalsa był znikomo mały wobec v . Tak samo inne badania Westgrena i Con-



Rys.6. Zależność ilorazu β/β_0 od stężenia zawiesiny gumiguty o różnych średnicach cząstek. Na osi odciętych zaznaczono liczbę cząstek na $1000 \mu\text{m}^3$ [50]

stantina nad zależnością stężenia cząstek zawiesiny od głębokości w polu siły ciężkości przemawiały za zupełną ścisłością prawa Boyle'a-Gay-Lussaca w znacznie szerszym zakresie stężeń; odstępstwo od tego prawa stwierdzono dopiero przy znacznie większych stężeniach. Również Svedberg pokazał [54], że równanie van der Waalsa nie stosuje się do zawiesin badanych przez niego i jego współpracowników. Próbując mianowicie wyznaczyć wielkości a i b , występujące w równaniu van der Waalsa, z doświadczalnych wartości β/β_0 , stwierdził, że wielkości te nie są stałe, jakimi powinny być, gdyby równanie van der Waalsa było słuszne dla rozpatrywanych przez niego zawiesin.

Smoluchowski, odrzuciwszy możliwość występowania hipotetycznych sił hydrodynamicznych działających na odległość w badanych roztworach, wyraził wątpliwości [55], czy metoda pomiarów Svedberga i współpracowników jest w przypadku większych stężeń bez zarzutu. Westgren wykazał później [56], że Smoluchowski miał rację, gdyż w tych pomiarach źródłem błędów było optyczne ograniczenie obszaru, w którym mierzono pod ultramikroskopem liczbę cząstek zawiesiny. Wskutek właściwości optycznych aparatury oświetlane i zliczane były cząstki znajdujące się poza polem widzenia ultramikroskopu, a to powodowało zmniejszenie się liczby fluktuacji. Po zastosowaniu mechanicznego odgródnienia obszaru, w którym mierzono liczbę cząstek, Westgren a także Iljin otrzymali wyniki doświadczalne zgodne z wzorem Smoluchowskiego w znacznie szerszym zakresie niż poprzednio. Dalsze badania [57] wykazały, że zasięg sił elektrycznych, odpychających od siebie cząstki zawiesiny o promieniu r , wynosi $1,7r$. Dla stężeń, w jakich cząstki zawiesiny działają na siebie tymi siłami, stosuje się równanie van der Waalsa.

W pracy [50] Svedberg i Inouye podali także szczegółowe wyniki obserwacji dwóch serii zliczeń liczby cząstek zawiesiny w polu widzenia ultramikroskopu. Zliczenia były wykonywane w odstępach co półtorej sekundy. Pierwsza seria w przypadku bardzo rozcieńczonego złota koloidalnego objęła 518 obserwacji. Przytaczamy zapisy kilku pierwszych obserwacji

1, 0, 0, 0, 2, 0, 0, 1, 3, 2, 4, 1, 2, 3, ...

Druga seria 552 obserwacji odnosiła się do bardziej stężonej zawiesiny gumiguty. Początek serii był następujący:

4, 4, 3, 4, 2, 4, 1, 3, 4, 2, 1, 3, 3, ...

Pierwszą serią zainteresował się Smoluchowski i przeprowadził jej analizę, której wyniki zreferował w wykładzie pt. "Granice ważności drugiej zasady termodynamiki" [58], wygłoszonym na kongresie fundacji Wolfskehla w Getyndze w marcu 1913 r., a szczegółową analizę doświadczeń Svedberga ogłosił w trzech pracach [59-61].

W pierwszej z nich [59], zatytułowanej "Studia nad statystyką molekularną emulsji i ich związek z ruchem Browna" zastosował swoje cytowane przez nas wzory (11)–(16) z pracy [14] z 1904 r. do obliczenia częstości występowania określonej liczby n cząstek zawiesiny w polu widzenia ultramikroskopu. Wyniki obliczeń dla jednej z krótszych serii Svedberga i porównanie ich z danymi doświadczalnymi podane są w tab. 2. Liczby przytoczone w tej tabelce świadczą o bardzo dobrej zgodności wyników obserwacji z obliczeniami. Obliczenia liczby cząstek doprowadziły Smoluchowskiego do zdefiniowania i obliczenia czasu powrotu ("time of recurrence", "Wiederkehrzeit") określonej liczby cząstek w polu widzenia ultramikroskopu i do lepszego zrozumienia pojęcia odwracalności i nieodwracalności procesów. Dalsza analiza doprowadziła Smoluchowskiego do nowego w statystyce pojęcia korelacji fluktuacji ("probability after-effects", "Wahrscheinlichkeitsnachwirkung"), polegającej na tym, że gdy obserwacje są robione w krótkich odstępach czasu, wyniki następnej obserwacji zależne są od obserwacji poprzednich.

W drugiej pracy [60], zatytułowanej "O średnim maksymalnym odchyleniu przy ruchach Browna i doświadczeniach Brillouina nad dyfuzją" Smoluchowski obliczył średnie maksymalne odchylenie od stanu równowagi i od położenia początkowego cząstki jako średnią arytmetyczną odchyień w jedną stronę od położenia początkowego, pojawiającą się w kolejnych seriach pomiarów.

W trzeciej pracy [61] pt. "Studia molekularno-kinetyczne nad odwracaniem termodynamicznie nieodwracalnych procesów i nad powrotem stanów nienormalnych" Smoluchowski przeanalizował dokładnie własności czasu powrotu, dochodząc do następującego kryterium nieodwracalności procesów: zjawisko lub proces okazuje się jako $\left\{ \begin{array}{l} \text{odwracalne} \\ \text{nieodwracalne} \end{array} \right\}$ gdy rozważany stan układu fizycznego posiada $\left\{ \begin{array}{l} \text{krutki} \\ \text{długi} \end{array} \right\}$ czas powrotu w porównaniu z czasem trwania obserwacji.

7. Fluktuacje częstości rozpadów promieniotwórczych

Pomiary fluktuacji gęstości cząstek zawiesiny stanowiły jednak tylko pośrednią metodę badania fluktuacji, zachodzących wśród cząsteczek ośrodka. Po odkryciu promieniotwórczości powstała możliwość bezpośredniego badania zjawisk fluktuacji w samym środowisku atomów lub cząsteczek. Istnienie fluktuacji liczby rozpadów promieniotwórczych przewidział już w 1905 r. E. von Schweidler [62]. Obliczył on, że dla dostatecznie powoli rozpadającej się substancji promieniotwórczej średnie odchylenie względne ε od średniej liczby cząstek ν rozpadających się w pewnym przedziale czasowym wynosi

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{\nu}}. \quad (19)$$

Wkrótce te fluktuacje zaczęto mierzyć różnymi metodami (których opisy można znaleźć w monografiach Fürtha [63] i Svedberga [64]). Jedną z metod polegała na zliczaniu w określonym przedziale czasowym scyntytacji wywołanych przez cząstki alfa, powstałe w rozpadzie substancji promieniotwórczej, znajdującej się w polu widzenia mikroskopu. Pomiaru takie wykonali w latach 1908–1910 Regener oraz Rutherford i Geiger, posługując się preparatami promieniotwórczymi w stanie stałym. Potwierdzili oni rezultat teoretyczny Schweidlera (19). Pomiaru liczby rozpadów promieniotwórczych wykonał także Svedberg [65–67]; dla preparatu promieniotwórczego w stanie stałym znaleźli zgodność z wzorem Schweidlera. Spodziewał się jednak większych fluktuacji w przypadku, gdy preparat promieniotwórczy będzie się znajdował w roztworze ciekłym lub w stanie gazowym. Przewidywał, że do fluktuacji liczby rozpadów, występujących wtedy, gdy preparat jest w stanie stałym, dojdą jeszcze fluktuacje tego samego rzędu wielkości, spowodowane przez chwilowe zmiany gęstości samego roztworu lub gazu. Całkowite średnie odchylenie od średniej liczby rozpadających się cząstek powinno wtedy wynosić

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{2}{\nu}}. \quad (20)$$

Svedberg mierzył fluktuacje liczby rozpadów polonu w roztworze oraz liczby rozpadów radonu w stanie gazowym. Dały one odchylenia ε wahające się między $\sqrt{1/\nu}$ a $\sqrt{2/\nu}$. Doświadczenia były trudne, wymagały użycia starannie oczyszczonego preparatu i eliminacji błędów, spowodowanych np. osadzaniem się drobnych cząstek, zawierających polon, na ściankach naczynia zawierającego roztwór. Doświadczenia komplikował też fakt, że jądro promieniotwórcze po wyemitowaniu cząstki alfa zamieniało się w inne jądro promieniotwórcze, często rozpadające się szybciej niż jądro macierzyste. Wyniki wspomnianych trzech publikacji Svedberg streścił w pracy przeglądowej pt. "O występowaniu samorzutnych fluktuacji stężeń w roztworach i gazach" [68].

Metoda Svedberga obliczania fluktuacji liczby rozpadów promieniotwórczych w roztworze lub gazie, oparta na założeniu o niezależności fluktuacji liczby rozpadów i fluktuacji gęstości oraz na złożeniu ich na fluktuację wypadkową, napotkała na sprzeczności. Smoluchowski uważał [69], że fluktuacja liczby rozpadów promieniotwórczych jest taka sama gdy preparat jest w stanie roztworu lub gazu, jak wówczas gdy jest w stanie stałym i we wszystkich przypadkach odchylenie średnie dane jest wzorem Schweidlera. Tę samą opinię wyraził w rozmowie ze Smoluchowskim P. Langevin. Pod wpływem opinii Smoluchowskiego i Langevina Schweidler wykonał jeszcze raz szczegółowe obliczenia fluktuacji liczby rozpadów promieniotwórczych [70] w roztworze lub gazie w określonym przedziale czasowym, otrzymując znowu na średnie odchylenie wartość podaną przez wzór (19). Svedberg uznał [71] argumenty Smoluchowskiego i Schweidlera za słuszne i wyko-

nał pomiary dla roztworu chlorku radu użytego jako dodatek do chlorku baru. Po zastosowaniu szczególnych ostrożności otrzymał wyniki zgodne z wzorem Schweidlera. Rozbieżności pomiędzy wzorem Schweidlera a wynikami poprzednich pomiarów Svedberga wyniknęły przypuszczalnie z tego, że na jonach wytworzonych wzdłuż toru cząstki alfa gromadziły się przez chwilę atomy promieniotwórcze i ich rozpady zwiększały fluktuację.

8. Uwagi końcowe

Współpraca Smoluchowskiego i Svedberga trwała siedem lat, od 1907 do 1914 r. W latach tych obaj prowadzili między sobą korespondencję naukową. Począwszy od 1908 r. Smoluchowski cytował i dyskutował, nieraz krytycznie wyniki Svedberga we wszystkich swoich pracach o ruchach Browna i fluktuacjach. Svedberg również w swoich pracach, poświęconych tym zagadnieniom wspominał publikacje i listy Smoluchowskiego. Po roku 1914 drogi ich badań naukowych rozeszły się. Smoluchowski kontynuował badania nad teorią fluktuacji, w których nawiązywał do wcześniejszych pomiarów Svedberga. W 1916 r. sformułował teorię koagulacji zawiesin koloidalnych, której zasady wyłożył w sławnym referacie pt. "Trzy wykłady o dyfuzji, ruchach Browna i koagulacji cząstek koloidalnych" [16], wygłoszonym w czerwcu 1916 r. na kongresie fundacji Wohlskehla w Getyndze. W referacie tym cytował Svedberga pięć razy. Svedberg po 1914 r. zwrócił się ku badaniom wielkich cząsteczek i konstrukcji ultracentryfug. Obaj jednak utrzymywali kontakty pomimo utrudnień, jakie niosła od 1914 r. pierwsza wojna światowa. Zachowała się kartka pocztowa, w której Svedberg odpowiedział na prośbę Smoluchowskiego o przesłanie korekty jego pracy [36]:

Drogi Panie Kolego!

Bardzo mnie cieszy, że mogę oddać Panu tę drobną przysługę. Korekty jednak do tej chwili nie nadeszły. Czy może pojawiła się jakaś nowa przeszkoda?

My też tu w Szwecji żyjemy pod paraliżującym naciskiem wojny światowej. Nie jest całkiem łatwo poświęcić się spokojnie nauce, gdy wszystkie wartości kulturalne zostały postawione na głowie, jak to teraz się dzieje.

Z wieloma pozdrowieniami, w zupełności oddany
Profesor Dr The Svedberg
członek Król. Szwedzkiej Akademii Nauk
dnia 15 grudnia 1914 r., Uppsala

Smoluchowski zmarł w 1917 r., Svedberg żył do 1971 r.

W 1926 r. Svedberg otrzymał nagrodę Nobla w dziedzinie chemii "za pracę nad układami dyspersyjnymi" [18]. W mowie, wygłoszonej na uroczystości wrę-

czenia mu tej nagrody w dniu 19 maja 1927 r.¹⁰ przedstawił wyniki swoich badań wykonanych w latach 1923–26 (a więc w kilka lat po śmierci Smoluchowskiego) nad konstrukcją ultracentryfug i ich zastosowaniem do badania własności wielkich cząsteczek. Omawiając ten temat Svedberg nie miał sposobności wspomnieć o współpracy ze Smoluchowskim. Mówił o niej na tej uroczystości profesor H.G. Söderbaum, sekretarz Królewskiej Akademii Nauk [18, 19]. Przedstawiając zasługi Svedberga powiedział: "...Jak niedawno słyszeliśmy, Einstein sformułował teorię tak zwanych ruchów Browna, która została potem w wysokim stopniu rozwinięta przez nieżyjącego już Smoluchowskiego... Jeżeli teraz rozważymy bardzo mały ułamek objętości, to wynika stąd, jak wyczerpująco obliczył Smoluchowski, że liczba cząstek znajdujących się równocześnie w tej objętości może się zmieniać od jednej chwili do innej. Svedberg i jego współpracownicy mogli potwierdzić ten nadzwyczaj interesujący rezultat, mówiący że układ złożony z małej liczby cząstek, mający określone granice wewnątrz dużej objętości materiału w określonej średniej temperaturze może zawierać zmieniającą się liczbę cząstek, albo przez zliczenie cząstek koloidalnych, albo w przypadku roztworów substancji promieniotwórczych przez zliczenie liczby tzw. scyntylacji..."

Składam podziękowanie Profesorom Nanny i Per Olofowi Frömanom z Instytutu Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu w Uppsali za dwukrotne zaproszenie mnie do Uppsali i bardzo życzliwą pomoc w zbieraniu materiałów dotyczących współpracy Smoluchowskiego i Svedberga. Dziękuję też Doktorowi Thomasowi Aureliusowi za udostępnienie mi zbiorów archiwum uniwersyteckiego w Uppsali. Jestem również wdzięczny Panu Profesorowi Tadeuszowi Piechowi za interesujące dyskusje.

¹⁰Okoliczności towarzyszące przyznaniu Svedbergowi nagrody Nobla i powody takiego właśnie wyboru tematu jego odczytu noblowskiego, wygłoszonego w rok po przyznaniu nagrody przedstawił Kerker [20]

Literatura

- [1] B. Średniawa, *Postępy Fizyki* **34**, 71 (1983).
- [2] The Svedberg, "Studien zur Lehre von den kolloiden Lösungen", *Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis*, Ser. IV, **2**, nr. 1, 1 (1907).
- [3] The Svedberg, *Die Existenz der Moleküle*, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1912.
- [4] Jean Perrin, *Les atomes*, 2 ed., Alcan, Paris 1913.
- [5] The Svedberg, *Jahrbuch d. Radioaktivität und Elektronik* **10**, 476 (1913).
- [6] G.L. de Haas-Lorenz, *Die Brownsche Bewegung und einige verwandte Erscheinungen*, Vieweg, Braunschweig 1913.
- [7] R. Fürth, *Schwankungserscheinungen in der Physik*, Vieweg, Braunschweig 1913.
- [8] Mary Jo Nye, *Molecular Reality. A Perspective on the Scientific Work of Jean Perrin*, MacDonald, London, Amer. Elsevier, New York 1986.
- [9] Armin Teske, *Marian Smoluchowski, życie i twórczość*, PWN, Warszawa 1955.
- [10] Armin Teske, *Marian Smoluchowski, Leben und Werk*, Ossolineum Wrocław 1977.
- [11] *Wkład polskich uczonych do fizyki statystyczno-molekularnej*, praca zbiorowa pod red. T. Piecha, Ossolineum, Wrocław 1962.
- [12] S. Chandrasekhar, M. Kac, R. Smoluchowski, *Marian Smoluchowski His Life and Scientific Work*, red. R.S. Ingarden, PWN, seria Polish Men of Science, Warszawa 1986; Także S. Chandrasekhar, *Postępy Fizyki* **35**, 587 (1984); M. Kac, *ibid.* **37**, 145 (1986).
- [13] B. Średniawa, *History of Theoretical Physics at Jagellonian University in XIXth Century and in the First Half of XXth Century*, Zeszyty Naukowe UJ, Prace Fizyczne nr. 24, UJ, Kraków 1986, str. 106, 193.
- [14] M. Smoluchowski, *Boltzmann Festschrift*, Leipzig 1904, str. 626. (Uwaga: Wszystkie publikacje Mariana Smoluchowskiego, cytowane przez nas są zamieszczone w trzypiętomowym dziele *Pisma Mariana Smoluchowskiego*, wydanym przez Polską Akademię Umiejętności w Krakowie w latach 1924–28 pod redakcją Władysława Natansona i Jana Stocka).
- [15] M. Smoluchowski, (a) *Rozpr. Wydz. Mat-Przyr. Akad. Umiej. w Krakowie* XLVI, seria A, 257 (1906), (b) *Ann. d. Phys.* **21**, 756 (1906), (c) *Bull. Int. Acad. Sci. Cracovie* 577 (1906).
- [16] M. Smoluchowski, *Phys. Zts.* **17**, 557, 587 (1916), zob też [11], str. 226, [12], str. 43.
- [17] "The Svedberg, 1884–1971", *Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society* **18**, 595 (1972).

- [18] *Nobel Lectures, Chemistry 1922–1941*, Elsevier, Amsterdam–London–New York 1966, str. 62.
- [19] M. Kerker, *Isis* **67**, 190 (1976).
- [20] M. Kerker, *Isis* **77**, 278 (1986).
- [21] F. Exner, *Ann d. Phys.* [4] **2**, 843 (1901).
- [22] zob. [9], str. 174 lub [10], str. 163.
- [23] R. Zsigmondy, *Zur Erkenntniss der Kolloide*, Fischer, Jena 1905, rozdz. IX.
- [24] The Svedberg, *Zts. Elektrochemie* **12**, 853 (1906).
- [25] V. Henri, *C.R. Acad. Sci.* **147**, 62 (1908).
- [26] The Svedberg, *Zts. Elektrochemie* **12**, 853 (1906).
- [27] zob. [2], str. 146–55.
- [28] A. Einstein, *Ann. d. Phys.* **17**, 549 (1905).
- [29] A. Einstein, *Ann. d. Phys.* **19**, 371 (1906).
- [30] Biblioteka Jagiellońska, Rkp. nr 9412 III, zob. też [9], str. 172 lub [10], str. 161.
- [31] M. Smoluchowski, *Phys. Zts.* **13**, 1069 (1912), zob. §§ 20–22.
- [32] F. Zeilinger, *Ann d. Phys.* **75**, 403 (1924), praca doktorska, wykonana w Zurychu pod kierunkiem E. Schrödingera.
- [33] zob. [26], str. 574.
- [34] A. Cotton, H. Mouton, *Les ultramicroscopes et les objets ultramicroscopiques*, Librairie de l'Académie de Médecine, Paris 1906.
- [35] The Svedberg, *Zts. Elektrochemie* **12**, 909 (1906).
- [36] Biblioteka Jagiellońska, Rkp. nr 9420 III. (Wszystkie cytowane w tym artykule listy Svedberga do Smoluchowskiego są przechowywane w dziale rękopisów Biblioteki Jagiellońskiej pod wyżej podanym numerem).
- [37] The Svedberg, *Ark. Kemi, Miner. och Geol.* **3**, No 22, 1, (1909); *Zts. phys. Chemie* **67**, 105 (1909).
- [38] M. Smoluchowski, *Rozpr. Wydz. Mat.–Przyr. Akad. Umiej. w Krakowie* **47**, 179 (1907); *Bull. Int. Acad. Sci. Cracovie* 1057 (1907); *Ann d. Phys.* **25**, 205 (1907).
- [39] J. Perrin, *Ann. chimie et phys.* **18**, 1 (1909), str. 72–74; [4], str. 150, zob. też [8], str. 127.
- [40] zob. [8], str. 127.
- [41] A. Einstein, *Zts Elektrochemie* **13**, 41 (1907).
- [42] The Svedberg, *Zts. phys. Chemie* **59**, 451 (1907).

- [43] zob. [8], str. 135.
- [44] zob. [30] oraz [8] str. 147.
- [45] The Svedberg, *Zts. Chemie u. Industrie der Kolloide* 7, 1 (1910).
- [46] zob. [3], str. 92–201 oraz [5], str. 506–507.
- [47] The Svedberg, *Zts. phys. Chemie* 73, 547 (1910).
- [48] M. Smoluchowski, *Prace Mat.–Fiz.* 25, 187 (1914), zob. tam notkę w rozdziale "Fluktuacje gęstości", § 3.
- [49] Archiwum Uniwersytetu w Uppsali, nie skatalogowane.
- [50] The Svedberg, Katsui Inouye, *Zts. phys. Chemie* 77, 145 (1911).
- [51] Arne Westgren, *Zts. phys. Chemie* 83, 151 (1913).
- [52] zob. [46], rozdział "Fluktuacje gęstości", §§ 6, 13, 36, 37.
- [53] zob. [31], § 9.
- [54] The Svedberg, *Zts. Chemie u. Industrie d. Kolloide* 9, 219 (1911), zob. też [3], str. 198.
- [55] zob. [48], §§ 13, 37.
- [56] A. Westgren, *Zts. anorgan. Chemie* 93, 231 (1915); *ibid* 95, 39 (1916).
- [57] zob. [7], str. 56.
- [58] M. Smoluchowski w: *Vorträge über kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität*, Teubner, Leipzig 1914, str. 81.
- [59] M. Smoluchowski, *Sitzber. d. Akad. d. Wiss. in Wien, math.–nat. Klasse* 123, IIa, 2381 (1914).
- [60] M. Smoluchowski, *ibid.* 124, 263 (1915).
- [61] M. Smoluchowski, *ibid.* 124, 339 (1915).
- [62] E. v. Schweidler, w: *Premier Congr. Internat. pour l'Etude de la Radiologie et de l'Ionisation*, L. Sovereyns, Liège 1905, Langue allemande, str. 1.
- [63] zob. [7], str. 75–91.
- [64] zob. [3], str. 201–227.
- [65] The Svedberg, *Zts. phys. Chemie* 74, 738 (1910).
- [66] The Svedberg, *Ark. Kemi, Miner. Geol.* 4, No 22, 1 (1911).
- [67] The Svedberg, *ibid.* 4, No 25, 1 (1912).
- [68] The Svedberg, *Phys. Zts.* 14, 198 (1913).
- [69] zob. [31], § 12.
- [70] E. v. Schweidler, *Phys. Zts.* 14, 198 (1913).
- [71] The Svedberg, *Phys. Zts.* 15, 512 (1914).

ZAGADNIENIA DYDAKTYKI FIZYKI W SZKOŁACH WYŻSZYCH

Mirosław Kozłowski

*Instytut Fizyki Doświadczalnej
Uniwersytet Warszawski
Warszawa*

Michał Kowalczyk

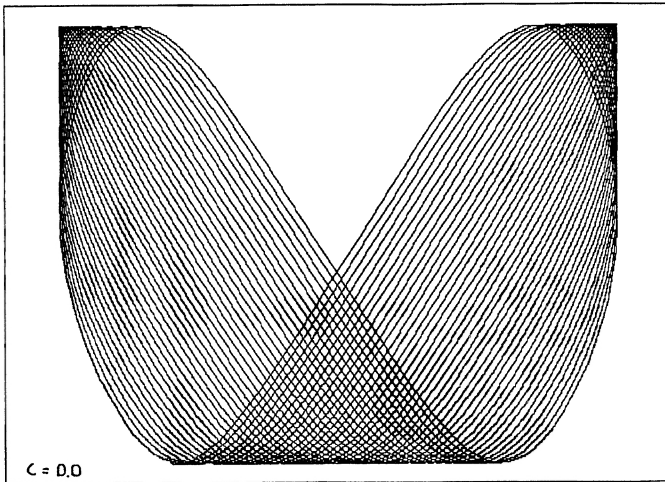
*Zakład Biomatematyki
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego
Warszawa*

Badanie przejść: chaos-uporządkowanie-chaos w układzie dwóch oscylatorów sprzężonych nieliniowo

On the transition: chaos- order-chaos in the system of two nonlinear coupled oscillators

Abstract: The numerical solution of classical dynamical nonlinear equations describing the system of two nonlinear coupled oscillators is discussed. When the coupling parameter is changed the system exhibits transition chaos-order-chaos.

Fizyka zjawisk chaosu stanowi bardzo żywo rozwijającą się dziedzinę badań [1, 2]. Pionierska praca E.N. Lorenza [3] otworzyła zupełnie nowe horyzonty zarówno w fizyce klasycznej [4] jak i kwantowej [5]. Należy więc możliwie szybko włączyć zagadnienia związane z chaosem do wykładów fizyki w szkołach wyższych, zajmujących się zarówno badaniami podstawowymi (uniwersytety) jak i stosowanymi (politechniki). Na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego prowadzony jest m. in. wykład (2 semestry) "Fizyka ośrodków ciągłych" dla studentów IV roku matematyki specjalizujących się w dziedzinie zastosowań. W bloku zagadnień poświęconych chaosowi omawiany jest problem chaosu w układach nieliniowych, w których ruch chaotyczny jest wynikiem specyficznych



Rys.1(a). "Portrety" trajektorii dla następujących warunków początkowych: $x(0)=5$, $y(0)=10$, $\dot{x}(0)=0$, $\dot{y}(0)=0$ i trzech wartości stałej sprzężenia C . Na osi pionowej odłożono $y(t)$, a na osi poziomej $x(t)$.

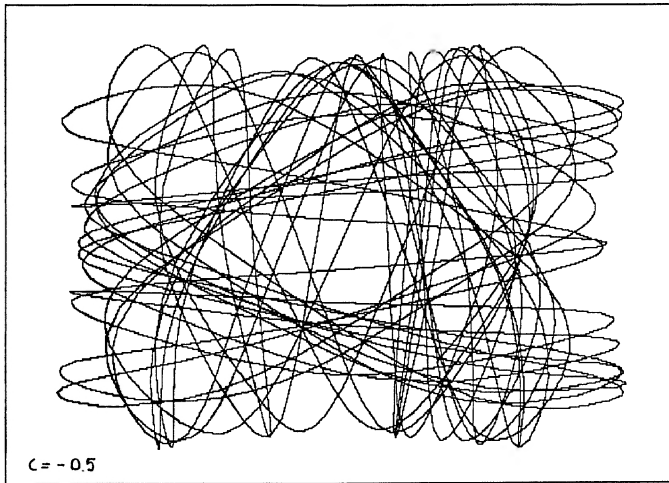
własności dynamicznych układu. Jak wiadomo, układy fizyczne o dwóch stopniach swobody wykazują przy wzroście energii układu [6] przejście: ruch regularny (periodyczny) \rightarrow ruch chaotyczny. Znacznie ciekawsze jest jednak badanie przejścia: ruch chaotyczny \rightarrow ruch regularny \rightarrow ruch chaotyczny, które można generować w układach o dwóch stopniach swobody. W tym przypadku przejście to można zrealizować zmieniając wartość stałej sprzężenia wiążącej dwa oscylatory harmoniczne [7]. Zagadnienie to stanowi piękny przykład badania źródeł ruchów regularnych (periodycznych) w układach chaotycznych i znajduje swoje odbicie w tak zdawałoby się odległych od siebie dziedzinach jak socjologia, biologia, chemia [8].

W celu zbadania własności przejścia: ruch chaotyczny - ruch regularny - ruch chaotyczny został opracowany przez autorów program numeryczny CHOCH (IBM PC). Jako model matematyczny układu o dwóch stopniach swobody wybrano hamiltonian

$$H = \frac{1}{2} (p_x^2 + p_y^2 + x^2 + y^2) + \lambda (x^4 + 2Cx^2y^2 + y^4). \quad (1)$$

We wzorze tym x, y, p_x, p_y są odpowiednio położeniami i pędami oscylatorów, C oznacza stałą sprzężenia a λ jest parametrem skalującym. Korzystając z hamiltonianu (1) otrzymuje się następujące klasyczne równania ruchu oscylatorów:

$$\begin{aligned} \dot{x} + x + 4\lambda(x^3 + Cxy^2) &= 0 \\ \dot{y} + y + 4\lambda(y^3 + Cx^2y) &= 0. \end{aligned} \quad (2)$$



Rys.1(b).

Układ sprzężonych równań różniczkowych (2) jest całkowny dla następujących wartości stałej sprzężenia: $C = 0, 1, 3$. Dla tych wartości ruch układu jest regularny (periodyczny). Badanie ruchu dla innych wartości stałej sprzężenia C przeprowadza się za pomocą procedury CHOCH (dostępnej na dyskietce). Program numeryczny CHOCH rozwiązuje numerycznie układ równań (2). Rozwiązanie tego układu pozwala wyznaczyć następujące funkcje:

- 1) trajektorię $y(t)$ jako funkcję trajektorii $x(t)$;
- 2) przestrzeń fazową ($\dot{x}(t)$ w funkcji $x(t)$);

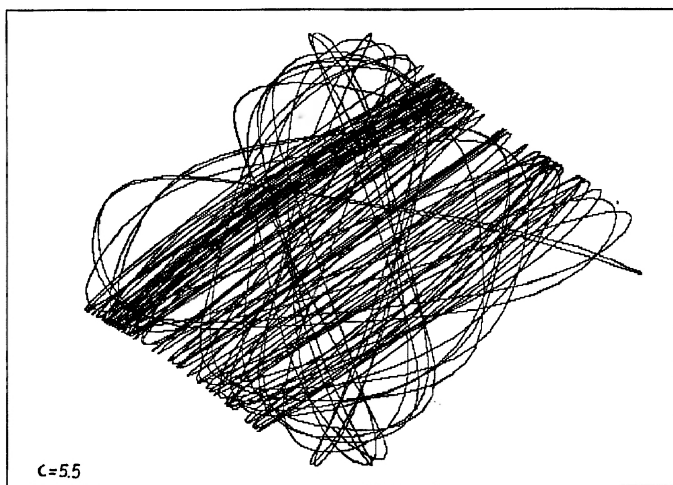
Numeryczna analiza rozwiązania równania (2) za pomocą programu CHOCH prowadzi do następujących wniosków:

- 1) dla wartości parametru $C \leq -0.21$ ruch jest chaotyczny;
- 2) dla wartości parametru $-0.21 \leq C \leq 5.2$ ruch jest regularny;
- 3) ruch jest chaotyczny dla wartości parametru $C \geq 5.2$.

Wnioskujemy stąd, że ruch dwóch oscylatorów harmonicznych sprzężonych nieliniowo zmienia swój charakter od chaotycznego poprzez regularny do chaotycznego podczas ciągłej zmiany wartości stałej sprzęgającej oscylatory. Stanowi to nowy "scenariusz" [1] dla zjawisk chaotycznych w układach nieliniowych.

Na zakończenie pragniemy zwrócić uwagę na jeszcze jeden aspekt przedstawionych tu zagadnień. Chodzi tu o tzw. chaos kwantowy. Bardzo łatwo można napisać kwantowy odpowiednik hamiltonianu (2) [7]. Pozwala to badać własności "chaotyczne" w układach kwantowych. Stanowi to zupełnie odrębne zagadnienie, które z oczywistych powodów nie może być analizowane za pomocą programu CHOCH, w którym badany jest ruch klasyczny.

Na rys. przedstawiono wybrane "portrety" ruchów regularnych i chaotycz-



Rys.1(c).

nich otrzymane za pomocą programu CHOCH. Podczas wykładu fizyki ośrodków ciągłych program CHOCH jest wykorzystywany do ilustracji scenariusza przejścia: ruch chaotyczny-ruch regularny-ruch chaotyczny.

Literatura

- [1] E. Brun, *Postępy Fizyki* **40**, 496 (1989).
- [2] J. Gleick, *Chaos*, Viking, New York 1987.
- [3] E.N. Lorenz, *J. Atmos. Sci.* **20**, 130 (1963).
- [4] A.J. Lichtenberg, M.A. Lieberman, *Regular and Stochastic Motion*, Springer Verlag, New York 1983.
- [5] E.R. Pike, S. Sarkar. *Quantum Measurement and Chaos*, Plenum Press, New York 1986.
- [6] M. Henon, C. Heiles, *Astron.* **69**, 73 (1964).
- [7] Z. Deng, F.T. Hioe, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1539 (1985).
- [8] I. Prigogine, I. Stengers, *Order out of Chaos*, Bantam Books, Toronto 1980.

ZE ZJAZDÓW I KONFERENCJI

XIII Warszawskie Sympozjum Fizyki Cząstek Elementarnych
w Kazimierzu Dolnym

XIII Warszawskie Sympozjum Fizyki Cząstek Elementarnych odbyło się w Domu Pracy Twórczej Architekta w Kazimierzu Dolnym, w dniach od 27 maja do 2 czerwca 1990r. Było ono poświęcone przeglądowi najnowszych osiągnięć z zakresu doświadczalnej i teoretycznej fizyki cząstek elementarnych i rozpoczęło się od referatów przedstawiających wyniki grup eksperymentalnych badających zderzenia $e^+ e^-$ w akceleratorze LEP w CERN-ie. W zderzeniach tych produkowany jest obficie neutralny bozon pośredniczący Z^0 . Pomiary jego właściwości, produktów rozpadu itp. stanowią niezmiernie precyzyjny i ważny test teorii oddziaływań słabych i elektromagnetycznych, czyli tzw. modelu standardowego. W chwili obecnej wszystkie tego typu wyniki uzyskane w LEP-ie i w innych akceleratorach zgadzają się z przewidywaniami tego modelu.

Ważnym elementem analizy danych doświadczalnych uzyskanych w LEP-ie jest uwzględnienie poprawek radiacyjnych. Jednym z głównych osiągnięć w tej dziedzinie omawianych podczas Sympozjum jest usystematyzowanie dotychczasowych rezultatów w sposób, który pozwala na stosunkowo proste odseparowanie efektów pochodzących od ewentualnych odstępstw od modelu standardowego. Istnieje wiele teoretycznych argumentów sugerujących, że model standardowy jest jedynie teorią efektywną, ważną w ograniczonym zakresie energii. Szczególne wątpliwości budzi mechanizm naruszenia elektroslabej symetrii cechowania, za który odpowiedzialne są bozony Higgsa. Wiele referatów poświęconych zostało badaniu fenomenologicznych konsekwencji rozszerzonego sektora Higgsa, jaki występuje w wielu teoriach pozbawionych wad modelu standardowego.

Ważnym testem modelu standardowego i jego rozszerzeń są rzadkie rozpady oraz procesy zachodzące z naruszeniem symetrii CP (parzystości kombinowanej). Na gruncie modelu standardowego ich analiza pozwala dookreślić macierz mieszania kwarków oraz dostarcza informacji o masie wciąż nie odkrytego kwarka t. W modelach rozszerzonych uzyskuje się w ten sposób istotne ograniczenia na parametry sektora Higgsa (w szczególności można w ten sposób całkowicie wykluczyć najprostszy model, w którym symetria CP jest naruszona spontanicznie). Niestety, w chwili obecnej metoda ta obciążona jest dużymi niepewnościami teoretycznymi. Ważnym krokiem ku ich wyeliminowaniu, dyskutowanym podczas Sympozjum, mogą okazać się związki między czynnikiem struktury ciężkich mezonów i barionów uzyskane w przybliżeniu statycznych ciężkich kwarków.

Oprócz modeli ze wzbogaconym sektorem Higgsa dyskutowano w czasie sympozjum modele supersymetryczne, modele inspirowane przez teorię superstrun o wymiarze innym niż 4.

Jak zwykle, duże zainteresowanie budziły zagadnienia związane z fizyką oddziaływań silnych. Dużo wystąpień dotyczyło procesów zachodzących z udziałem fotonu i analizowano w nich funkcje struktury fotonu, fotoprodukcję i oddziaływanie foton-foton. Tradycyjnie wiele uwagi poświęcono problemom produkcji wielorodnej i rozkładom krotności produkowanych cząstek. Interesujące referaty dotyczyły również efektu EMC, czyli zależności funkcji struktury nukleonu od jądra, w którym ten nukleon się znajduje. Trzeba też wspomnieć o próbach opisu oddziaływań silnych na gruncie chromodynamiki kwantowej poza przybliżeniem perturbacyjnym.

Na zakończenie sympozjum przewodniczący poszczególnych sesji przedstawili podsumowanie wyników przedstawionych w czasie tych sesji.

Sympozjum zostało zorganizowane przez Instytut Fizyki Teoretycznej i Instytut Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego oraz Instytut Problemów Jądrowych. Uczestnikami sympozjum było 49 fizyków z zagranicy (z CERN-u, ZIBJ, Belgii, Czechosłowacji, Francji, Hiszpanii, Holandii, Izraela, Japonii, Jugosławii, NRD, RFN, Węgier, W. Brytanii, Włoch i ZSRR) oraz 53 fizyków polskich (z Katowic, Kielc, Łodzi, Warszawy i Wrocławia). Łącznie przedstawiono 73 referaty przeglądowe i komunikaty z prac własnych, w tym 21 wystąpień mieli uczestnicy polscy.

Materiały sympozjum zostaną opublikowane przez World Scientific (Singapur) w styczniu 1991r.

Paweł Krawczyk

Instytut Fizyki Teoretycznej UW
Warszawa

Międzynarodowa konferencja krystalografii stosowanej w Cieszynie

W dniach 5–8 sierpnia 1990r. odbyła się w Cieszynie międzynarodowa konferencja "Applied Crystallography", zorganizowana przez Instytut Fizyki i Chemii Metali Uniwersytetu Śląskiego we współpracy z Instytutem Metalurgii Żelaza i przy poparciu Komitetu Krystalografii Polskiej Akademii Nauk. Była to czternasta już konferencja organizowana systematycznie co dwa lata począwszy od r. 1962. Konferencja zorganizowana została w ścisłym związku z letnią Szkołą dotyczącą metody Rietvelde, która odbyła się bezpośrednio po konferencji w dniach 9–11 sierpnia w Cieszynie.

W Konferencji tej uczestniczyło 111 osób, w tym 73 osoby z polskich placówek naukowych i przemysłowych ośrodków naukowo-badawczych, a pozostałe z Czechosłowacji, Finlandii, Grecji, Holandii, NRD, RFN, Szwecji, USA, Węgier, ZSRR. Honorowymi gośćmi konferencji byli: prof. R.A. Young (Przewodniczący Komitetu "Powder Diffraction"

Międzynarodowej Unii Krystalografii) oraz dr H.M. Rietveld z Holandii (autor metody, której była poświęcona Letnia Szkoła).

Tematyka konferencji obejmowała rozwój i wykorzystanie metod krystalografii w badaniach materiałów (metale, minerały, półprzewodniki, polimery, ceramika). Przedstawione prace obejmowały takie zagadnienia jak identyfikacja faz, precyzyjny pomiar stałych sieciowych, analiza tekstur, topografia rentgenowska, oznaczanie struktur i zastosowanie dyfrakcji neutronów i elektronów w badaniach materiałów. Ogółem zgłoszono 82 prace, z których 21 przedstawiono na sesjach plenarnych, pozostałe na sesjach plakatowych. Obrady konferencji odbywały się w języku angielskim.

Sesja plenarna w dniu 6 sierpnia dotyczyła omówienia takich zagadnień jak: zastosowanie metody Rietvelda, określanie położenia atomów w sieci krystalicznej na podstawie rentgenogramów substancji polikrystalicznej, zestawy rentgenowskich wzorców liczbowych, wykorzystanie profilu linii rentgenowskiej w charakterystyce struktury materiałów, politypizm w stopach Co-W. Na podkreślenie zasługują wygłoszone w tym dniu referaty: H.M. Rietveld (Holandia) "The Rietveld Method" (Metoda Rietvelda), P.E. Werner (Szwecja) "Aspects on structure determination from powder diffraction data" (Zagadnienie określania struktury krystalicznej na podstawie danych uzyskanych z dyfraktogramów proszkowych) oraz C.S. Brandt (Holandia) "Examples of the use of profile fitting as a tool in X-ray diffraction analysis" (Przykłady wykorzystania dopasowania profilu linii jako narzędzia rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej).

Sesja plenarna w dniu 7 sierpnia poświęcona była w zasadzie dwóm zagadnieniom: metodzie analizy tekstur i przemianie martenzytycznej. Do najciekawszych referatów wygłoszonych w tym dniu należy zaliczyć referaty R.B. Von Dreele'a (USA) "Texture of materials by time-of-flight neutron diffraction" (Określanie tekstury materiałów przy pomocy dyfrakcji neutronów techniką TOF) oraz Y.N. Kovala (ZSRR) "Structure and martensitic transformation hysteresis changes in CuZnAl alloys" (Zmiany struktury i histerezy przemiany martenzytycznej w stopach CuZnAl).

Sesja plenarna w dniu 8 sierpnia obejmowała zagadnienia związane z wpływem wodoru na strukturę i właściwości stali austenitycznych, defektami strukturalnymi w monokryształach LaGaO_3 oraz strukturą dyslokacyjną monokryształów InSb i GaAs. Końcowa część sesji poświęcona była problemom metodycznym badania cienkich warstw metodami rentgenowskimi. Na podkreślenie zasługuje wygłoszony w tym dniu referat C.J. Altstettera (USA) "X-ray studies of hydrogen embrittlement in austenitic stainless steel" (Badania rentgenowskie kruchości wodorowej w stalach austenitycznych) oraz M. Surowca (Polska) "Possibility of the new type Lomer-Cottrell lock formation" (Możliwość występowania nowego typu bariery Lomera-Cottrella).

Sesje plakatowe odbywały się po zakończeniu sesji plenarnej. Znaczna część prac dotyczyła nowych rozwiązań aparaturowych, programów komputerowych do zbierania i opracowywania wyników, problemów metodycznych i dydaktycznych w nauczaniu krystalografii i rentgenografii.

Prace przedstawione zarówno na sesjach plenarnych jak i plakatowych zostały wydane drukiem w języku angielskim jako książka składająca się z dwóch tomów i zawierająca 503 strony pod wspólnym tytułem *Proceedings of XIVth Conference on Applied Crystallography, Cieszyn 5-8 August 1990* pod redakcją Z. Bojarskiego i współpracowników. Zainteresowane osoby i instytucje zarówno w kraju jak i za granicą mają możliwość zakupu materiałów za pośrednictwem Biblioteki Uniwersytetu Śląskiego lub bezpośred-

nio u Organizatorów Konferencji. Materiały XIV Konferencji Krystalografii Stosowanej mogą być również wymienione z zainteresowanymi instytucjami na inne podobne wydawnictwa.

XIV Konferencja Krystalografii Stosowanej została oceniona przez jej uczestników jako niezwykle udane przedsięwzięcie zarówno pod względem naukowym jak i organizacyjnym. Życzeniem jej uczestników było, aby kolejna konferencja odbyła się również w Cieszynie w roku 1992.

Eugeniusz Łągiewka

Instytut Fizyki i Chemii Metali
UŚ Katowice

Letnia Szkoła nt. metody Rietvelda (RSSB-90) w Cieszynie

W dniach 9–11 sierpnia 1990, bezpośrednio po XIV Konferencji Krystalografii Stosowanej, odbyła się w Cieszynie pierwsza w kraju Letnia Szkoła na temat metody Rietvelda. Szkoła, której pełna nazwa brzmi "Rietveld Summer School for Beginners" została zorganizowana przez Komisję Dyfrakcji Proszków Międzynarodowej Unii Krystalografii, Instytut Fizyki i Chemii Metali Uniwersytetu Śląskiego oraz Instytut Metalurgii Żelaza, przy wsparciu finansowym Międzynarodowej Unii Krystalografii.

Ogółem w Szkole uczestniczyło 69 osób, w tym 33 osoby z zagranicy tj. z Anglii, Czechosłowacji, Holandii, Hiszpanii, Jugosławii, NRD, RFN, Szwecji, USA, Włoch, Węgier i ZSRR. Niestety wiele zgłoszeń, ze względu na ograniczenia techniczne, zostało odrzuconych. W celu zapewnienia możliwości wzięcia udziału w Szkole młodemu pracownikom nauki, Międzynarodowa Unia Krystalografii ufundowała 20 stypendiów, które całkowicie pokryły koszty uczestnictwa.

Wykładowcami Szkoły byli profesorowie: R.A. Young i R.B. Von Dreele z USA oraz A.K. Cheetham z Anglii. Asystentami wykładowców byli: dr J.P. Attfield z Anglii, dr J. Schneider z RFN oraz dr B. Pałosz, dr J. Frąckowiak i dr K. Stróż z Polski.

Program Szkoły obejmował wykłady, seminaria i zajęcia praktyczne z wykorzystaniem komputerów. Seminaria i zajęcia praktyczne odbywały się równolegle w dwóch grupach. Dzięki zebraniu przez organizatorów i ustawieniu w jednej sali 14 komputerów IBM, dostępnych dla uczestników do późnych godzin wieczornych, istniała możliwość indywidualnej pracy i nauki.

Szkoła przeznaczona była przede wszystkim dla młodych pracowników nauki, którzy znają podstawy krystalografii i rentgenografii, a metodą Rietvelda mało lub w ogóle się

nie posługiwali. Z tego względu wykłady rozpoczęły się od podstawowych problemów dyfrakcji promieni rentgenowskich na sieci krystalicznej, opisu powstawania dyfraktogramu i zastosowania do tego celu metody Rietvalda. Dalsze zagadnienia Szkoły obejmowały wykorzystanie profilu refleksu dyfrakcyjnego do opisu struktury substancji oraz zależność tego profilu od tekstury, wielkości ziaren i naprężeń i innych czynników. Końcowa część wykładów poświęcona była perspektywom rozwoju i wykorzystania metody do badania materiałów wielofazowych i o złożonej strukturze. Po wykładach, które wypełniały przedpołudnia, odbywały się w godzinach popołudniowych seminaria i zajęcia praktyczne. Na zajęciach tych uczestnicy Szkoły mieli możliwość praktycznego poznania metody Rietvalda oraz programów komputerowych służących do jej wykorzystania. Istniała również możliwość otrzymania gotowych programów zapisanych na dyskietkach. Każdy uczestnik Szkoły otrzymał podstawowy komplet materiałów opracowany przez prof. R.A. Younga zawierający wskazówki do posługiwania się i dalszego studiowania metody Rietvalda.

Szkoła została pozytywnie oceniona przez jej uczestników. Dla wielu z nich po raz pierwszy dała możliwość bezpośredniego poznania metody Rietvalda, pokazała szeroki zakres jej stosowalności oraz zaopatrzyła we wskazówki do dalszego studiowania. Przyczyni się to niewątpliwie do szerszego niż dotychczas rozpowszechnienia i rozwoju metody Rietvalda.

Biorąc pod uwagę duże zainteresowanie oraz to, że organizatorzy Szkoły nie mogli zapewnić uczestnictwa wszystkim zainteresowanym metodą Rietvalda, będą czynione starania, aby w r. 1992 zorganizować podobną Szkołę.

Eugeniusz Łągiewka

Instytut Fizyki i Chemii Metali
UŚ Katowice

RECENZJE

S. Brandt, H.D. Dahmen; Mechanika kwantowa w obrazach, tłum. T. Hofmokl, PWN, Warszawa 1989, s. 302, nakład 4.000 egz., cena 1.200,-

Książka Brandta i Dahmena nie jest bynajmniej jeszcze jednym podręcznikiem mechaniki kwantowej, jakie co jakiś czas pojawiają się w księgarniach. Przeciwnie, większość materiału jest podana w zwięzłej formie, bez niezbędnych dla podręcznika wyprowadzeń czy uzasadnień. Jest to wbrew pozorom zaleta tej oryginalnej pozycji, która, choć nie zastąpi standardowego podręcznika, stanowi jego bardzo dobre uzupełnienie. Autorzy stawiają sobie bowiem za cel ułatwienie czytelnikowi intuicyjnego zrozumienia podstaw mechaniki kwantowej. Wykorzystują przy tym w niezwykle bogaty sposób grafikę komputerową. Każdy z omawianych problemów, a Autorzy starają się trzymać układu standardowego podręcznika, jest wyczerpująco ilustrowany wykonanymi komputerowo rysunkami.

Powstała w ten sposób niezwykła książka, omawiająca w bardzo przystępny i rzeczwiście obrazowy sposób wiele zjawisk kwantowych: stany związane, metastabilne i efekt tunelowy, rozpraszanie jedno- i trójwymiarowe, cząstki rozróżnialne i nierozróżnialne, ewolucję pakietów falowych etc. Załączone do każdego rozdziału zadania są dobrze dobrane dla dalszej ilustracji czy pogłębienia zrozumienia przedstawionego materiału.

O ile pomysł książki był doskonały i chwała za to Autorom, że go zrealizowali (a Tłumaczowi i Wydawnictwu za stosunkowo szybkie udostępnienie tej pozycji w języku polskim), dobór materiału może budzić pewne wątpliwości. Brak np. modelowego pokazania jak "pracuje" podstawowy dla opisu oddziałujących cząstek rachunek zaburzeń czy metoda samouzgodnionego potencjału Hartree'ego czy Hartree'ego-Focka. Oddziaływanie dwóch oscylatorów harmonicznym sprzężonych siłą też harmoniczną, choć dobre dla ilustracji różnic między rozróżnialnymi i nierozróżnialnymi cząstkami, wydaje się być zbyt prostym przykładem dla cząstek oddziałujących. Dla kontrastu, rozpraszanie omówione jest w dość wyczerpujący sposób. Dziwi również stosowanie w książce wyłącznie obrazu Schrödingera. Intuicyjne zrozumienie mechaniki kwantowej można często ułatwić posługując się obrazem Heisenberga, w którym ewolucji czasowej podlegają wielkości fizyczne (jak w mechanice klasycznej) a nie funkcja falowa. I zarówno równoważność obrazów jak i np. charakterystyczne cechy ewolucji czasowej wielkości fizycznych dla różnych stanów początkowych, np. paczek falowych (omawianych w książce dość szczegółowo), można prosto i przystępnie przedstawić graficznie poprzez wykresy wartości średnich odpowiednich operatorów i ich dyspersji w funkcji czasu.

Książka nie jest wolna od niezręczności, np. na str. 17 stwierdzono, że Max Planck odkrył skwantowanie energii oscylatora w 1900 r. On sam twierdził jedynie, że energia emitowana czy absorbowana jest skwantowana.

Tłumaczenie książki jest w zasadzie poprawne. Niestety miejscami Tłumacz potraktował swoje zadanie za bardzo "dosłownie" pozostawiając składnię angielską. Jest to

głównie widoczne w podpisach pod rysunkami, np. "Rozpraszanie płaskiej fali padającej od lewej strony ..." zamiast "Rozpraszanie padającej od lewej strony rysunku płaskiej fali ..." (Rys. 11.1 i 13.1); "Potencjał ogranicza się do obszaru ..." zamiast "Potencjał jest ograniczony do obszaru ..." (Rys. 13.1) czy "Zależność od energii zespolonej amplitudy ..." zamiast "Zależność zespolonej amplitudy od energii ..." (przy odpowiedniej korekcie reszty zdania) (Rys. 5.11), itd. Na str. 55 zamiast "Całka wewnętrzna ... jest z twierdzenia Fouriera odwrotnością reprezentacji" zgrabniej byłoby napisać wprost "Całka wewnętrzna ... jest transformatą Fouriera". Zdanie na str. 90 "Dla zanikającego odbicia, $B_1 = 0$, równanie unitarności dozwala dla amplitudy A_N okrąg o promieniu 1 na płaszczyźnie zespolonej" nie wymaga chyba komentarza, podobnie jak (str. 156) "W związku z funkcjami falowymi dla prostokątnej studni potencjału, napotykamy ujemne energie E_i , co powoduje, że liczba falowa k_i przyjmuje wartość urojoną".

Zastrzeżenie, tym razem merytoryczne, budzi tłumaczenie tytułu omawianej pozycji. "The Picture Book of Quantum Mechanics" można tłumaczyć jako "Mechanika kwantowa na obrazkach", "Mechanika kwantowa na rysunkach" ale nie jako "Mechanika kwantowa w obrazach". Tak się składa, że w mechanice kwantowej pojęcie obrazu jest dobrze zdefiniowane jako np. obraz Schrödingera czy Heisenberga. Obecny tytuł może sugerować, że Autorzy podkreślają ten właśnie aspekt teorii. Tłumaczenie wypacza zatem w tym przypadku sens zamierzony przez Autorów.

Podsumowując: zamysł książki jest doskonały, wykonanie bardzo dobre, tłumaczenie nie najlepsze choć staranne. Przychyłam się do opinii wyrażonej na wewnętrznej stronie okładki: "Jest to niezwykła książka, która nie ma odpowiednika w literaturze światowej. Książka stanowi świetne uzupełnienie wstępnego kursu mechaniki kwantowej. Mogą z niej korzystać studenci uniwersytetów, politechnik i WSP, pracownicy naukowcy, nauczyciele oraz zainteresowani uczniowie szkół średnich."

Jakub Zakrzewski
Zakład Optyki Atomowej
Instytut Fizyki UJ
Kraków

B. Średniawa; Mechanika kwantowa, PWN, Warszawa 1988, s. 528, wydanie I, nakład 1800+200 egz.

Mechanika kwantowa Bronisława Średniawy poprzedzona była wydaniem skryptomymi, które ukazywały się nakładem PWN w latach 1970, 1972, 1978, 1981. Obecne, powiększone o ok. 1/3 wydanie książkowe dość znacznie różni się od poprzednich. Uległ zmianie porządek wykładu, wzrosła dwukrotnie liczba rozdziałów, a liczba przypisów czterokrotnie.

Mechanika kwantowa jest podręcznikiem akademickim. Wyłożony w nim materiał

pokrywa z nadmiarem potrzeby wykładu *mechaniki kwantowej I* dla studentów fizyki, może być także wykorzystywany podczas wykładu *mechaniki kwantowej II*. Wykład jest na ogół jasny i zrozumiały. Poszczególne zagadnienia Autor omawia opierając się na szczegółowo przeprowadzonych rachunkach. Część tych rachunków, a także pewne zagadnienia matematyczne, umieszczono w formie przypisów (jest ich 14), dzięki czemu wykład zyskuje na płynności. Większość rozdziałów opatrzona jest zadaniami. Wiele zresztą zagadnień szczegółowych omawianych w książce może być wykorzystanych podczas ćwiczeń i seminariów.

Właściwy wykład poprzedzony jest interesująco napisanym wstępem historycznym, wypełniającym trzy pierwsze rozdziały książki. Przedstawia w nim Autor przyczyny powstania i rozwój mechaniki kwantowej omawiając okres starszej teorii kwantów (1900–24) oraz okres powstania i szybkiego rozwoju mechaniki kwantowej w latach 1924–28.

W pierwszej części wykładu (rozdziały 4–7) Autor celowo, jak to wynika z przedmowy, nie poświęca wiele uwagi strukturze matematycznej mechaniki kwantowej. Przy pomocy możliwie prostych środków matematycznych omawia zagadnienia podstawowe: równanie falowe Schrödingera, interpretację statystyczną funkcji falowej, problem opisu obserwabli kwantowych i wartości średnich, relacje nieokreśloności Heisenberga oraz szereg przykładów jedno- i trójwymiarowych zagadnień własnych.

Rozdział 8 zawiera elementy teorii przestrzeni Hilberta i teorii operatorów w przestrzeni Hilberta. Przedstawiono w nim także elementy teorii dystrybucji i omówiono wzbogaconą przestrzeń Hilberta.

Rozdział 9 poświęcony jest głównie abstrakcyjnemu sformułowaniu mechaniki kwantowej w przestrzeni Hilberta; przedstawiono w nim podstawowe pojęcia i postulaty mechaniki kwantowej. Omówiono tu także obrazy Schrödingera, Heisenberga i Tomonagi.

W rozdziale 10 Autor omawia najczęściej używane w mechanice kwantowej reprezentacje oraz symetrie i prawa zachowania. Rozdziały 11 i 12 traktują o spinie elektronu i atomach wieloelektronowych. W rozdziale 13 omówiono m. in. rozszczepienie nadsubtelne stanu podstawowego atomu wodoru. Rozdziały 14 i 15 zawierają rachunek zaburzeń (niezależnych i zależnych od czasu). Rozdziały 16 i 17 poświęcone są wybranym zagadnieniom relatywistycznej mechaniki kwantowej (równania Kleina–Gordona i Diraca). W rozdziałach 18–21 wyłożono nierelatywistyczną teorię zderzeń, podano także pewne przykłady jej zastosowania w fizyce jądrowej. W rozdziale 22 przedstawione zostały m.in. pewne elementy techniki rachunkowej dla operatorów gęstości układów N -poziomowych, podstawowe własności stanów mieszanych omówione były wcześniej, w rozdz. 9 i 10.

Mimo poprawnej i interesującej koncepcji, podręcznik nie jest wolny od pewnych usterek. Chciałbym zwrócić uwagę na niektóre z nich.

Zastrzeżenia budzi przyjęty przez Autora zespół aksjomatów (postulatów) mechaniki kwantowej. Układ postulatów powinien w sposób czytelny odzwierciedlać schemat operacyjny teorii. Trzeba więc określić pojęcia: (1) obserwabli, (2) stanu, (3) wartości średniej obserwabli w stanie, oraz (4) ewolucję dynamiczną stanu (równanie Schrödingera). Punkt (1) tego programu realizuje Postulat I (str. 184), punkt (3) zapewniają Postulaty IV (str. 189) i IV' (str. 190) (Autor rozpatruje z osobna przypadki obserwabli o widmie ciągłym i dyskretnym). Dlaczego jednak pojęcie stanu układu (2) nie jest postulowane, lecz dane przy pomocy definicji (str. 188)?

Gdyby Autor uzupełnił Postulat I o uwagę, że wynikiem pomiaru obserwabli jest jedna z jej wartości własnych, wtedy Postulat II: "Pomiar funkcji $f(A)$ obserwabli A może

dać jako wynik tylko jedną z wartości $f(A')$...” byłby zbędny.

Do układu postulatów Autor dołączył też (na str. 187 w §2 rozdz. 9, "Kwantowanie") Postulat III: "Kwantowanie wielkości klasycznych x_i i p_k polega na zastąpieniu ich operatorami w ten sposób, aby nawiasy Poissona wielkości klasycznych przeszły w komutatory pomnożone przez $(-i/\hbar)$; ...", który trudno uznać za postulat mechaniki kwantowej. Powyższą regułę wprowadzono w oparciu o zaobserwowane przez Diraca podobieństwo własności nawiasów Poissona i komutatorów. Ten sposób argumentacji jest jednak niedobry, ponieważ jak wykazał Van Hove, tzw. problem (kwantowanie) Diraca nie posiada rozwiązania (patrz np. N.E. Hurt: *Geometric Quantization in Action*, Reidel, Dordrecht 1983).

A oto dalsze zastrzeżenia:

Wymiar iloczynu tensorowego (Kroneckera) dwóch przestrzeni wektorowych jest równy iloczynowi wymiarów tych przestrzeni, a nie ich sumie, jak możemy przeczytać w wierszu 181₃ (tzn. w trzecim wierszu od dołu strony 181).

260₅: Dla atomów wieloelektronowych "oddziaływania elektrostatyczne między nukleonami są słabsze niż przyciąganie elektrostatyczne elektronów przez jądro". jest to oczywiste przejęzyczenie - chodzi niewątpliwie o oddziaływania między elektronami.

285₂: Zamiast "baza nadokreślona" zdecydowanie lepiej użyć terminu "baza nadzupelna".

286₁₁ i wzór (13.83): Wartość średnia rozkładu Poissona określającego prawdopodobieństwa obsadzeń stanów n -fotonowych w stanie koherentnym $|\alpha\rangle$ wynosi oczywiście $|\alpha|^2$, a nie $|\alpha|$. Na tej samej stronie błędnie wydrukowano funkcje falowe stanów koherentnych w reprezentacji położeniowej (13.84) i pędowej (13.85).

403: wzór (19.72) jest rozwiązaniem asymptotycznym równania całkowego (19.71), a nie rozwiązaniem asymptotycznym w pierwszym przybliżeniu. W konsekwencji wzór (19.73) określa amplitudę rozpraszania, a nie amplitudę rozpraszania w pierwszym przybliżeniu. Ponadto w (19.71) $\Psi_i(r, q)$ powinno być zastąpione przez $\Phi_i(r, q)$.

406-408: W §6 rozdz. 19, traktującym o zderzeniach ze zmianą składu cząstek, Autor używa zbyt uproszczonej notacji, nie rozróżniając współrzędnych odnoszących się do układów przed i po zderzeniu. Hamiltoniany H_A i H_B (we wzorach (19.94) i (19.95)), opisujące energie wewnętrzne układów, powinny zależeć od różnych zmiennych q_i i q_f . Wtedy fale stanu początkowego Φ_i (19.98) i końcowego Φ_f (19.101) powinny być zapisane w postaci $\Phi_i = \varphi_i(q_i)e^{ik_i r_i}$, $\Phi_f = \varphi_f(q_f)e^{ik_f r_f}$. Ponadto w kanale reakcji postać asymptotyczna funkcji falowej układu (dla $r_f \rightarrow \infty$) powinna zawierać tylko fale oddalające się od centrum. Równanie (19.102) nie powinno wobec tego zawierać fali Φ_f a jego rozwiązanie asymptotyczne dane błędnie wzorem (19.103) powinno mieć postać $\Psi_i^+ \xrightarrow{r_f \rightarrow \infty} \sum_{n_f} \varphi_{n_f}(q_f) f_{fi}(\vartheta) \frac{e^{ik_f r_f}}{r_f}$. W trzech kolejnych wzorach następujących po (19.103) występująca tam amplituda rozpraszania powinna być oznaczona wskaźnikami stanów początkowego i końcowego; $f(\vartheta)$ powinno być zastąpione przez $f_{fi}(\vartheta)$.

Porównując wzory (19.73) na str. 403 i (19.104) na str. 407 stwierdzamy, że Autor w sposób niekonsekwentny włącza lub nie czynnik $\mu(2\pi\hbar^2)^{-1}$ do definicji amplitudy rozpraszania.

426: Rysunek 20.3 przedstawiający trajektorię Reggego dla potencjału Yukawy jest niedokładny - trajektoria rozpoczyna się w "obszarze zabronionym" ($Re\ell < -\frac{1}{2}$), poza tym zbyt wcześnie "schodzi" z osi $Re\ell$.

Uważny czytelnik znajdzie w *Mechanice kwantowej* wiele innych pomyłek, które po-

winy były być wyeliminowane w korekcie. Błędy te, często dla specjalistów oczywiste, mogą stanowić poważną przeszkodę w zrozumieniu tekstu przez studentów. Na przykład, w §§3–5 rozdz. 13 dotyczących operatorów kreacji, anihilacji i liczby obsadzeń dla bozonów i fermionów oraz stanów koherentnych znalazłem (na niecałych 11 stronach) 20 błędów i usterek, w tym 5 dość poważnych, bo pojawiających się w znanych i ważnych wzorach. Innym przykładem źle przeprowadzonej korekty są rozdziały o teorii rozpraszania. Częste pomyłki we wzorach i ich numeracji oraz błędy w powoływaniu się na wzory powodują, że rozdziały te nie spełniają dobrze funkcji dydaktycznej. Czytelnik pragnący zapoznać się z podstawami kwantowej teorii rozpraszania powinien sięgnąć po inny podręcznik.

Dość długą (choć na pewno niekompletną) listę zauważonych błędów i usterek załączam do recenzji.¹

Jeżeli w następnym wydaniu korekta będzie przeprowadzona staranniej, to omawiana książka może stać się dobrym i pożytecznym podręcznikiem mechaniki kwantowej.

Przemysław Staszewski

Instytut Fizyki UMK

Toruń

¹ten długi, siedmiostronicowy wykaz błędów i usterek przesyłamy Redakcji Fizyki PWN (przyp. Red.).

K R O N I K A

PTF

Medale Smoluchowskiego

Polskie Towarzystwo Fizyczne przyznało Medale Mariana Smoluchowskiego: za rok 1990 Władysławowi Świąteckiemu (Lawrence Berkeley Laboratory, Univ. of California) i za rok 1991 Jackowi Prentkiemu (Collège de France).

Świątecki (ur. 1926 w Lublinie) kształcił się w Wielkiej Brytanii, doktorat uzyskał w 1950r. w Uniwersytecie w Birmingham. Później pracował w Uppasali i w Aarhus. Od 1957 działa w Berkeley. Jest członkiem zagranicznym Królewskiej Duńskiej Akademii Nauk i Literatury. Jego badania przyniosły zasadniczy wkład do teorii jądra atomowego. Można tu wymienić uogólnienie modelu Weizesäckera uwzględniające deformację jądra, zainicjowanie obliczania tzw. poprawki powłokowej, sformułowanie modelu jądra jako obracającej się naładowanej kropli (model ten znalazł też zastosowanie w astrofizyce). W fizyce zderzeń ciężkich jonów wniósł nowe idee, jak np. sił zbliżenia i jednociałowej dysypacji. Współpracował z polskimi fizykami jądrowymi - krakowskimi i warszawskimi.

Prentki (ur. 1920) studia fizyki ukończył na tajnym Uniwersytecie Warszawskim w 1944r., był uczniem Jana Blatona. Po wojnie był asystentem i Pracowni Instytutu Fizyki Doświadczalnej UW. W 1949 r. wyjechał do Francji. Doktoryzował się na Sorbonie. Od 1955 pracował w CERN-ie, gdzie przez kilkanaście lat był dyrektorem Oddziału Teorii. W 1985r. przeszedł na emeryturę. Niezależnie od tego jest od 1964 r. profesorem Collège de France. Zajmuje się teorią oddziaływań elementarnych. Wniósł

bardzo istotny wkład do kwantowej teorii pola. Badał symetrie oddziaływań silnych i słabych. Podstawowe znaczenie ma jego praca, wspólna z d'Espagnatem, wprowadzająca pojęcie hiperładunku jako nowej liczby kwantowej dla cząstek elementarnych. Jego prace doprowadziły do powstania teorii oddziaływań elementarnych - tzw. modelu standardowego. Jako dyrektor Oddziału Teorii CERN-u zrobił bardzo wiele dla umożliwienia bliskiej współpracy polskich fizyków z tą instytucją.

Medal Mariana Smoluchowskiego został ustanowiony przez Polskie Towarzystwo Fizyczne w 1965 r. i jest nadawany osobom, których prace przyczyniły się w sposób wybitny do rozwoju co najmniej jednej z dziedzin fizyki. W przypadku uczonych zagranicznych pierwszeństwo mają osoby utrzymujące kontakt z nauką polską.

B.W.

**Stanisław Mrozowski doktorem
h. c. Uniwersytetu
Mikołaja Kopernika**

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu przyznał tytuł doktora *honoris causa* Stanisławowi Mrozowskiemu, profesorowi Uniwersytetu Stanu Nowy Jork w Buffalo i Uniwersytetu Stanu Indiana w Muncie (USA). Uroczystość nadania tytułu odbyła się w Pałacu Biskupów Kujawskich w Toruniu w dniu 29 czerwca 1990. Wręczenia dyplomu dokonał J. M. Rektor UMK prof. Jan Kopcewicz, a akt promocji odczytał prof. Kazimierz Antonowicz.

Stanisław Mrozowski urodził się w Warszawie 9 lutego 1902. W latach szkolnych żywo interesował się astronomią. W 1919 r. wspólnie z kolegami założył Koło Miłośników Astronomii, którego pierwszym prezesem został Jan Mergentaler, a redaktorem i wydawcą organu Koła - kwartalnika *Uranja* (obecnie *Urania*) - Mrozowski. Koło to w 1921 r. przekształciło się w Polskie Towarzystwo Miłośników Astronomii, które istnieje do dziś.

W 1921 r. Mrozowski podjął studia w zakresie fizyki i matematyki na Uniwersytecie Warszawskim i w latach 1925-29 w Zakładzie Fizyki Doświadczalnej UW wykonał pracę doktorską pod kierunkiem prof. Stefana Pieńkowskiego.

Po jej zakończeniu został asystentem prof. Czesława Białobrzeskiego i do 1932 r. pracował doświadczalnie w Laboratorium Fizycznym Towarzystwa Naukowego

Warszawskiego. Stopień doktora uzyskał w 1932 r. W tym też roku została przy Zakładzie Fizyki Teoretycznej UW powołana pracownia Fizyki Doświadczalnej zajmująca się badaniami fizyki dielektryków oraz spektroskopii atomów i małych cząsteczek. Ten drugi kierunek był domeną naukowej działalności Mrozowskiego do czasu jego wyjazdu w 1939 r. na roczny staż naukowy do prof. E.O. Lawrence'a w Stanach Zjednoczonych.

Wybuch II wojny światowej zatrzymuje Mrozowskiego w USA. Pracuje on tam kolejno w Radiation Laboratory Uniwersytetu Kalifornijskiego w Berkeley (1939-40), Univ. of Chicago (1940-45), George Williams College (1942-45), Great Lakes Carbon Corporation (1945-48), Photoswitch Inc. w Cambridge w stanie Massachusetts (1948-49). W 1949 r. wraca do kariery akademickiej i zostaje profesorem fizyki Uniwersytetu w Buffalo. Pod wpływem poprzedniej pracy w kilku laboratoriach przemysłowych zmienia się jednak kierunek

Pani Bożena Szudy wręcza kwiaty prof. Mrozowskiemu. Na pierwszym planie prof. K. Antonowicz.



jego zainteresowań. Zajmuje go teraz głównie fizyka różnych materiałów węglowych. W 1952 r. organizuje na Uniwersytecie w Buffalo Carbon Research Laboratory, którego zostaje pierwszym dyrektorem.

W świecie nauki Mrozowski znany jest ze swoich prekursorskich osiągnięć w dwóch specjalnościach: spektroskopii atomowej i molekularnej oraz fizyki węgla. Ogłosił dotychczas ponad 125 prac, z czego ok. 70 dotyczy optyki i spektroskopii a pozostałe - fizyki węgla. Wśród najważniejszych prac z pierwszej dziedziny należy wymienić badania świecenia par rtęci, cynku, kadmu, wodorku i deuterku rtęci oraz pierwsze prace na temat linii wzbronionych rtęci i ołowiu. Te ostatnie mają podstawowe znaczenie dla teorii widm atomowych. Wagę tych prac najlepiej charakteryzuje fakt cytowania ich w wielu poważnych monografiach. Cytowane są w szczególności prace dotyczące układu krzywych potencjalnych dla cząsteczek dwuatomowych, doświadczalnego potwierdzenia, że wzbroniona linia rtęci $\lambda = 265.6 \text{ nm}$ ($6^3P_0 - 6^1S_0$) emitowana jest tylko przez nieparzyste izotopy rtęci i jest interkombinacyjną linią indukowaną przez oddziaływanie chmury elektronowej z niezerowym spinem jądra. Godnym uwagi był tu też sposób wzbudzenia poszczególnych izotopów rtęci, które zachodziło dzięki zastosowaniu specjalnego selektywnego filtra z parami rtęci umieszczonego w polu magnetycznym (zwanego w literaturze filtrem Mrozowskiego). Ponieważ takie selektywne wzbudzenie izotopów może posłużyć do ich rozdzielania, Mrozowski jest uważany za twórcę fotochemicznej metody rozdzielania izotopów. Również Mrozowski jako pierwszy podał teorię polaryzacji fluorescencji cząsteczek dwuatomowych. jego badania doświadczalne wykazały, że polaryzacja fluorescencji takich cząsteczek jest znacznie mniej wrażliwa na zderzenia niż polaryzacja linii rezonansowych emitowanych przez atomy.

Drugą, niemniej owocną dziedziną badań Mrozowskiego są od 1950 r. badania z zakresu technologii, struktury i własności różnych materiałów węglowych. Badał m. in. ich wytrzymałość mechaniczną, rozszerzalność termiczną i ciepło właściwe w niskich temperaturach, przewodnictwo termiczne i elektryczne, efekt Halla i magnetoopór oraz w szczególności elektronowy rezonans paramagnetyczny. Uzyskane wyniki pozwoliły mu na zaproponowanie pasmowego modelu struktury elektronowej węgla, długo używanego do wyjaśniania ich własności elektronowych.

Profesor Mrozowski jest najstarszym i aktywnie pracującym do chwili obecnej fizykiem polskim. jedna z jego ostatnich prac dotyczy sposobu określania wieku węgla naturalnych z pomiaru ich sygnału rezonansu paramagnetycznego.

Z działalnością badawczą Mrozowskiego wiązała się zawsze jego działalność organizacyjna, wydawnicza, społeczna. W 1953 r. zorganizował w Buffalo pierwszą konferencję węglową, która następnie, dzięki jego staraniom, odbywała się co dwa lata w różnych krajach świata. W 1962 r. założył, wydawane do dziś przez Pergamon Press międzynarodowe czasopismo *Carbon*, którego naczelnym redaktorem był przez 20 lat. Gdy ustąpił z tego stanowiska poświęcono mu specjalny zeszyt tego czasopisma jako "Festschrift for Stanislaw W. Mrozowski" (*Carbon* 21, No 4).

Profesor Mrozowski otrzymał wiele wyróżnień i tytułów honorowych, m. in. doktorat *h.c.* Uniwersytetu w Bordeaux.

W latach 1934-38 był sekretarzem Zarządu Głównego Polskiego Towarzystwa Fizycznego, a w latach 1938-39 przewodniczącym Oddziału Warszawskiego PTF. Od 1967 r. jest członkiem honorowym naszego Towarzystwa.

Mrozowski, mimo że przebywa na emigracji od 1939 r., zawsze utrzymuje kontakty z krajem, współpracując z polskimi fizy-

kami i zapraszając młodych naukowców na staże do USA. Skorzystali z tego również fizycy toruńscy. W latach 1960–61 w kierowanym przez niego Carbon Research Laboratory w Buffalo przebywał na dwuletnim stażu prof. Kazimierz Antonowicz z ówczesnej Katedry Fizyki Doświadczalnej UMK, który po powrocie do Torunia zainicjował pierwsze w kraju (i kontynuowane do dziś w Instytucie Fizyki UMK) badania z zakresu fizyki węgla. Łącznie staż naukowy u prof. Mrozowskiego odbyło ok. 10 fizyków z Polski.

Wielkim wkładem Mrozowskiego do rozwoju fizyki polskiej jest jego drogocenny dar w postaci biblioteki, którą ufundował dla Polskiego Towarzystwa Fizycznego. Biblioteka ta została nazwana jego imieniem i jest umiejscowiona w Instytucie Fizyki UMK w Toruniu. Zawiera ona książki i czasopisma, m. in. *Physical Review*, *Journal of the Optical Society of America*, *Optics News*, *American Journal of Physics*, *Physics Today*, *Carbon*. Prenumerata tych czasopism ma zapewnioną trwałą podstawę dzięki utworzeniu specjalnej fundacji imienia Stanisława Mrozowskiego, współpracującej z Fundacją Kościuszkowską w Nowym Jorku.

Spółeczność akademicka Uniwersytetu Mikołaja Kopernika może być dumna, że prof. Stanisław Mrozowski, wybitny badacz, organizator i wielki Polak, zechciał przyjąć godność honorowego doktora naszego Uniwersytetu.

Józefina Turło

O. Leroy doktorem *h. c.* Uniwersytetu Gdańskiego

Uniwersytet Gdański nadał stopień doktora *honoris causa* Oswaldowi Leroy, profesorowi matematyki i fizyki Uniwersytetu w Leuven - Campus Kortrijk (Belgia), znanemu w świecie specjalistą w dziedzinie akustooptyki. Od 20 lat prof. Leroy współpracuje z grupą akustooptyki Instytutu Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Gdańskiego. Opracowana przez niego teoria oddziaływania światła z dwiema wiązkami ultradźwiękowymi została potwierdzona doświadczalnie (P. Kwiek, A. Markiewicz, A. Śliwiński) w Gdańsku, co zaoferowało wieloma wspólnymi pracami.

Uroczysta promocja odbyła się 8 lutego 1991. W swym przemówieniu prof. Leroy wspominał o historycznych związkach pomiędzy Polską i Belgią, jak również o szerokiej współpracy polsko-belgijskiej w wielu dziedzinach życia.

Stanisław Zachara

Medal Maxa Plancka

Najwyższe odznaczenie Niemieckiego Towarzystwa Fizycznego — Medal Maxa Plancka otrzymał w 1991 r. Wolfhart Zimmermann, profesor Instytutu Maxa Plancka Fizyki i Astrofizyki w Monachium, za wkład do kwantowej teorii pola, w szczególności do teorii renormalizacji.

Phys. Bl. 47, No 3 (1991)

B. W.

Nagroda Maxa Borna

Nagrodę Maxa Borna, przyznawaną wspólnie przez Niemieckie Towarzystwo Fizyczne i brytyjski Instytut Fizyki dla

upamiętnienia prac Maxa Borna (1882 - 1970), który działał w Niemczech i w Wielkiej Brytanii, otrzymał w 1991 r. Gilbert George Lonzarich z Uniwersytetu w Cambridge.

Lonzarich urodził się w 1945 r. w Jugosławii. Studiował w Stanach Zjednoczonych i w Kanadzie, od 1976 pracuje w Cavendish Laboratory. W 1989 r. został wybrany członkiem Towarzystwa Królewskiego w Londynie. Zajmuje się własnościami elektronowymi metali, w szczególności strukturą pasmową, powierzchnią Fermiego, własnościami magnetycznymi. Nagrodę przyznano mu za wytworzenie i badanie układów, w których występują ciężkie fermiony, co wymaga temperatury w zakresie 10^{-3} K i pól magnetycznych powyżej 15 T.

Phys. Bl. 47, No 3 (1991) B. W.

Nauka a społeczeństwo

Nagrodę "Forum Award" Amerykańskiego Towarzystwa Fizycznego otrzymał w 1991 r. Victor F. Weisskopf za "podejmowane przez całe życie wysiłki aby pobudzać świadomość społeczeństwa, że nauka jest piękna i że niebezpiecznie jest jej nadużywać".

CERN Courier 31, No 2 (1991) B. W.

Nagroda za badania plazmy

Nagrodę za wybitne osiągnięcia w badaniach plazmy, przyznawaną przez Amerykańskie Towarzystwo Fizyczne, otrzymali E. Michael Campbell, Dennis L. Matthews, Mordecai D. Rosen (Lawrence Livermore National Laboratory), Peter L. Hagelstein (MIT) i Szymon Suckewer (Princeton Univ.) za pierwszą laboratoryjną realizację lasera miękkiego promieniowania X osiągniętą dzięki pionierskim projektom tarcz,

teoretycznym modelom stanów wysokozjonizowanych atomów w plazmie i nowym metodom spektroskopowym badania takiej plazmy. Warto wspomnieć, że Szymon Suckewer był do r. 1968 pracownikiem Instytutu Badań Jądrowych w Świerku. Przypomnijmy, że artykuł D.L. Matthews'a i M.D. Rosena na temat lasera miękkiego promieniowania X zamieściliśmy w zeszytcie 3 (1991) *Postępów Fizyki*.

Phys. World 4, No 3 (1991) B. W.

Polskie Towarzystwo Promieniowania Synchronotronowego

Dnia 16 kwietnia 1991 r. Sąd Wojewódzki w Krakowie wydał postanowienie o zarejestrowaniu Polskiego Towarzystwa Promieniowania Synchronotronowego (PTPS). Postanowienie nabrało mocy prawnej 3 maja i z tą chwilą PTPS rozpoczęło oficjalnie swoją działalność. Siedziba Towarzystwa znajduje się w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego, adres: Polskie Towarzystwo Promieniowania Synchronotronowego ul. Reymonta 4, 30-059 Kraków. W skład tymczasowego zarządu Towarzystwa wchodzi: prof. Andrzej Kisiel (IF UJ) - przewodniczący, prof. Julian Auleytner (IF PAN) - wiceprzewodniczący, dr Grzegorz Kowalski (IFD UW) - wiceprzewodniczący, dr Krystyna Ławniczak-Jabłońska (IF PAN) - sekretarz, dr Marta Zimnal-Starnawska (IF UJ) - skarbnik, dr Jacek Grochowski (ŚLAFiBS UJ) - członek zarządu, prof. Izabela Sosnowska (IFD UW) - członek zarządu.

Działalność PTPS opierać się będzie na statucie Towarzystwa, który znajduje się w Zarządzie i może być na życzenie udostępniony każdemu z zainteresowanych. Podstawowym celem tej działalności jest wspieranie rozwoju badań naukowych z

wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego oraz popularyzacja tego rodzaju badań w Polsce. Realizację celów jakie stawia sobie Towarzystwo widzimy w szczególności poprzez pomoc w organizowaniu dostępu polskich naukowców do źródeł promieniowania synchrotronowego, organizowanie seminariów oraz szkół z udziałem wykładowców ze znanych ośrodków wykorzystujących promieniowanie synchrotronowe, organizowanie finansowej pomocy umożliwiającej młodym naukowcom uczestniczenie w międzynarodowych szkołach i spotkaniach oraz prowadzenie działalności popularyzującej poprzez publikacje, odczyty, kursy, wycieczki itp..

Osoby zainteresowane wstąpieniem do PTPS mogą przysyłać zgłoszenia na adres Towarzystwa.

Zgodnie z ustaleniami podjętymi na spotkaniu założycielskim, które odbyło się na I Krajowym Sympozjum Użytkowników Promieniowania Synchrotronowego w Krakowie w dniach 11 i 12 lutego 1991, Zarząd wystąpił oficjalnie do Ministerstwa Edukacji Narodowej o podjęcie działań w celu włączenia organizacyjnego Polski do Europejskiego Centrum Promieniowania Synchrotronowego w Grenoble. Rozmowy w tej sprawie odbędą się w najbliższym czasie. Podjęto również prace związane z organizacją w Polsce w 1992 r. międzynarodowej szkoły dla przyszłych użytkowników promieniowania synchrotronowego.

Krzyszyna Ławniczak-Jabłońska

Sympozjum Maxa Borna

W 1974 r. zapoczątkowano współpracę naukową między Sekcją Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu w Lipsku a Instytutem Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu Wrocławskiego. Polega ona przede wszystkim

na organizowaniu dwa razy w roku wspólnych seminariów na przemian we Wrocławiu i w Lipsku. Odbyło się łącznie 27 takich seminariów, ostatnie w listopadzie 1990 r.

Fizycy wrocławscy zdają sobie sprawę z tego, że przeżyła się już współpraca w tzw. socjalistycznym stylu polegającym na wymianie mniej lub bardziej oficjalnych delegacji. Chcieliby oni jednak kontynuować dobre tradycje spotkań Lipsk-Wrocław. Wziąwszy pod uwagę istniejące kontakty naukowe z grupami fizyków teoretyków zarówno ze wschodnich jak i zachodnich Niemiec, zdecydowano nową serię spotkań nazwać Sympozjami Maxa Borna, wybitnego teoretyka urodzonego we Wrocławiu w 1883 r.. Inicjatorzy tego przedsięwzięcia mają nadzieję, że przyczyni się ono do głębszej współpracy naukowej i lepszego wzajemnego zrozumienia między fizykami z Niemiec i Polski.

Pierwsze Sympozjum Borna ma się odbyć w dniach 25–29 września 1991 r. w zamku Wojnowice pod Wrocławiem. Ten renesansowy zamek, zbudowany w XVI w. przez ród Bonerów, ostatnio został zaadaptowany przez władze lokalne na mały ośrodek konferencyjny. Przewiduje się, że na pierwszym spotkaniu będzie ok. 40 uczestników przede wszystkim (ale nie wyłącznie) z Niemiec i Polski.

Sympozja Maxa Borna nie będą ściśle jednotematyczne, ale będzie preferencją dla pewnych nowości. Pierwsze sympozjum będzie miało temat przewodni: "Grupy kwantowe i modele całkowalne". Komitet Organizacyjny tworzą: doc. Roman Gielerak, doc. Ziemowit Popowicz, dr Jan Sobczyk.

Bernard Jancewicz

27 Zimowa Szkoła Fizyki Teoretycznej

Utrwalonym już zwyczajem, po raz 27-my, od 18 lutego do 1 marca 1991 r. odbywała się w Karpaczu Zimowa Szkoła Fizyki Teoretycznej pt. "Pola nieliniowe - klasyczne, losowe, półklasyczne" organizowana przez Instytut Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu Wrocławskiego.

Zasadniczą intencją jej dyrektorów, P. Garbaczewskiego i Z. Popowicza, było połączenie kilku niezależnie rozwijanych nurtów badawczych, z nadzieją na korzyści wynikające ze zróżnicowania podejść do zagadnień nieliniowych. Zamiar koncentracji na klasycznych, losowych i półklasycznych aspektach pól nieliniowych uległ modyfikacjom z przyczyn po trosze organizacyjnych, a po trosze z próby sprostania oczekiwaniom kolegów zainteresowanych organizacją Szkoły. Ostatecznie wygłoszono 37 wykładów (bądź seminariów), trwających od pół godziny do 4 godzin, o następujących tematach przewodnich:

1. Całkowalność zupełna i jej znaczenie dla teorii strun, struktury bi-hamiltonowskie, hierarchie i związki z tzw. grupami kwantowymi. Podstawowe wykłady wygłosili: T. Miwa (Kioto), S. Saito (Tokio), A. Semichatow (Moskwa), L. Bonora (Triest), W. Oevel (Loughborough), A. Fordy (Leeds) oraz I. Bakas (College Park, USA);

2. Układy niecałkowalne, wewnętrzna losowość deterministycznych układów dynamicznych, fundamentalne związki między losowością i kwantowaniem. Głównymi wykładowcami byli: G. Casati (Mediolan), M.C. Mackey (Montreal), A.M. Cetto (Meksyk), L. de la Pena (Meksyk), R. Vilela Mendes (Lizbona), A. Truman (Swansea, Anglia) i J. Kupsch (Kaiserslautern).

Ponadto wykłady poświęcone klasycznym i kwantowym modelom teorii pól spinorowych wygłosili: G.W. Semenoff (Vancouver), I.H. Duru (Gebze, Turcja) oraz W.

Fuszczicz (Kijów).

Materiały Szkoły są drukowane w wydawnictwie World Scientific w Singapurze.

Podstawowym problemem, jaki należało pokonać zanim sukces naukowy Szkoły stał się możliwy, było jej sfinansowanie. Oprócz tradycyjnego źródła, jakim był Uniwersytet, znaczna część budżetu Szkoły pochodziła z Fundacji na Rzecz Uniwersytetu Wrocławskiego i przede wszystkim z dwóch źródeł zagranicznych: Ecole Polytechnique w Lozannie (Szwajcaria) oraz Międzynarodowego Centrum Fizyki Teoretycznej w Trieście (Włochy).

Tuż przed oficjalnym otwarciem Szkoły zarejestrowano Fundację Zimowych Szkół Fizyki Teoretycznej (nie mylić z poprzednio wspomnianą fundacją!), której celem jest gromadzenie środków na organizację przyszłych Szkół. Fundatorem jest prof. Jan Rzewuski, a prezesem doc. Ziemowit Popowicz. Liczymy na wsparcie wszystkich Przyjaciół (konto: PKO BP IV Oddział Wrocław, nr. 93549-18193-132-3).

Piotr Garbaczewski, Ziemowit Popowicz

Węglowy futbol

Przed pięciu laty H. Kroto i współpracownicy z Uniwersytetu Rice'a (Texas) stwierdzili w widmie mas występowanie linii odpowiadającej cząsteczce węgla o 60 atomach, a także mniej intensywnej linii cząsteczki C_{70} .

Cząsteczka C_{60} ma kształt piłki futbolowej, cząsteczka C_{70} - piłki rugby. Atomy węgla obsadzają naroża klatki, której ściany stanowi 12 pięciokątów i 20 sześciokątów. Średnica takiego tworzu jest ok. 10 Å.

Cząsteczki C_{60} nazwane zostały buckminsterfullerenami lub krócej fullerenami na cześć amerykańskiego architekta Richarda

Buckminster Fullera, który pierwszy zaprojektował tego typu strukturę kopuły architektonicznej.

Niedawno w Instytucie Maxa Plancka Badań Jądrowych w Heidelbergu opracowano metodę syntezy fullerenów. Powstają one w łuku elektrycznym między elektrodami grafitowymi, zapalonym w atmosferze helu. Z rozpylanych elektrod powstaje sadza, która osadza się na ściankach komory w postaci C_{60} i C_{70} (w stosunku 85:15). Częsteczki C_{60} można oddzielić od C_{70} metodą chromatografii. Proces wytwarzania takich cząsteczek jest bardzo mało wydajny i cena C_{60} (w marcu 1991) wynosiła 1250 dolarów USA za 1 g.

Grupa z AT&T Bell Labs stwierdziła zaskakująco wysokie przewodnictwo elektryczne warstw C_{60} i C_{70} domieszkowanych metalami alkalicznymi, a także nadprzewodnictwo C_{60} domieszkowanego potasem z temperaturą przejścia $T_c = 18$ K. Metaliczne zachowanie się takich związków powstaje zapewne skutkiem przeniesienia ładunku elektronów domieszki do pustych poprzednio pasm energetycznych orbitali π węgla C_{60} .

Pierwsze pomiary przenikalności magnetycznej wykazały, że C_{60} i C_{70} mają własności diamagnetyczne.

Jak zwykle przy tego typu odkryciach, myśli się o zastosowaniach. Nowe formy węgla mogłyby być użyte jako smary czy wręcz mikrołożyska kulkowe.

Phys. Bl. 47, No 4 (1991)

B. W.

Największe zwierciadło teleskopowe

Firmie Schott Glaswerke w Moguncji udało się odlać monolityczny nośnik zwierciadła teleskopu przeznaczony do układu VLT (Very Large Telescope) budowanego przez Europejskie Obserwatorium Południowe (European Southern Observatory),

które będzie znajdować się w Andach Chilijskich.

Układ VLT będzie składać się z czterech zwierciadeł o średnicy ok. 8 m, które będą mogły być używane albo oddzielnie albo w zespole, wszystkie zogniskowane na jeden wspólny detektor.

Nośnik o średnicy 8,6 m wykonany jest z materiału ceramicznego o nazwie Zerodur, którego rozszerzalność termiczna jest do zaniedbania. Osiągnięto to przez łączenie fazy szklistej o dodatnim współczynniku rozszerzalności termicznej z fazą krystaliczną o współczynniku ujemnym. Grubość, stała we wszystkich przekrojach, wynosi tylko ok. 175 mm! Zwierciadło waży 23 tony. Takie zwierciadła wymagają specjalnych układów podstaw kompensujących dystorsję wywołaną grawitacją, łatwą do obliczenia, oraz zupełnie nieprzewidywalną dystorsję pochodzącą od działania wiatru.

Do produkcji zwierciadeł, Schott wybudował specjalną halę o powierzchni 2400 m². Nośnik zwierciadła wykonuje się metodą tzw. odlewania odśrodkowego, na podstawie wirującej z prędkością ok. 6 obrotów na minutę, co daje zamierzoną krzywiznę. Następną fazą produkcji jest schładzanie odlewu do temperatury pokojowej, co trwa 3 miesiące. Następnie konieczna jest jeszcze pewna obróbka termiczna dla uzyskania zerowej rozszerzalności termicznej. Nośniki dla uzyskania odpowiednio gładkiej powierzchni zostaną wypolerowane przez francuską firmę REOSC.

Phys. Bl. 47, No 3 (1991)

B. W.

Trzy zamiast jednego

Czasopismo Amerykańskiego Towarzystwa Optycznego (OSA) - *Applied Optics*, które ukazywało się dwa razy w miesiącu, podzieliło się na trzy miesięczniki: *Optical Technology* (red. Duncan T. Moore), *Information Processing* (red. Alexander A. Saw-

chuk) i *Lasers and Photonics* (red. Alexander J. Glass).

Phys. Today 44, No 3 (1991) B. W.

Geometria różniczkowa

Firma Elsevier rozpoczęła wydawanie nowego czasopisma *Differential Geometry and its Applications*, którego redaktorem jest D. Krupka z Uniwersytetu Masaryka w Brnie.

Czasopismo publikuje prace oryginalne i artykuły przeglądowe z następujących działów: równania różniczkowe na rozmaitościach, analiza globalna, grupy Liego, lokalna i globalna geometria różniczkowa, rachunek wariacyjny na rozmaitościach, topologia rozmaitości, fizyka matematyczna.

W drugiej połowie 1991 r. ukażą się 4 zeszyty tomu 1.

C.D. Anderson (1905 - 1991)

Dnia 11 stycznia 1991 zmarł Carl David Anderson, odkrywca pozytonu.

Anderson urodził się w 1905 r. w USA, studiował na Politechnice Kalifornijskiej (Caltech) pod kierunkiem Roberta Millikana i z jego inicjatywy rozpoczął badania promieniowania kosmicznego za pomocą komory Wilsona umieszczonej w silnym polu magnetycznym. W 1932 r. posługując się tym urządzeniem Anderson wykrył w promieniowaniu kosmicznym występowanie niskoenergetycznych cząstek o ładunku dodatnim. Mierząc straty energii tych cząstek w płytce ołowianej, którą umieścił w komorze (słynne zdjęcie pokazujące obecnie niemal w każdym podręczniku!) Anderson stwierdził, że są to elektrony o ładunku dodatnim, czyli jak się je obecnie nazywa pozytony. Za to odkrycie otrzymał w 1936 r. nagrodę Nobla z fizyki.

W kilka lat później wraz ze swoim doktorem S. Neddermeyerem odkrył (również metodą komory Wilsona w polu magnetycznym) w promieniowaniu kosmicznym obecność ciężkich naładowanych cząstek o masie pośredniej między elektronem a protonem, zwanych początkowo mezonami μ a obecnie mionami. Po wojnie grupa kierowana przez Andersona uzyskała wiele interesujących wyników w badaniu promieniowania kosmicznego.

Anderson był w latach 1936–76 profesorem Caltech. Był członkiem amerykańskiej Akademii Nauk.

Phys. World 4, No 3 (1991) B. W.

R. Hofstadter (1915–1990)

Dnia 17 listopada 1990 r. zmarł Robert Hofstadter, znany fizyk amerykański.

Hofstadter urodził się 5 lutego 1915 r. w Nowym Jorku. Tam też ukończył szkołę i studia niższego stopnia (B. Sc.) w roku 1935. Dalsze studia odbył na Uniwersytecie w Princeton, gdzie uzyskał także stopień doktora w r. 1938. Na Uniwersytecie tym pracował do 1939 r., kiedy to przeniósł się na dwa lata do Uniwersytetu Stanu Pensylwania. Tutaj zetknął się z L.I. Schiffem, z którym się blisko zaprzyjaźnił. Miało to wpływ na przebieg dalszej jego pracy. Lata wojny przepracował w przemyśle. W 1948 r. powrócił na Uniwersytet w Princeton. Prowadził tu badania nad efektem Comptona i nad licznikami scyntylacyjnymi.

W r. 1950 przeniósł się na Uniwersytet Stanforda w Palo Alto w Kalifornii, otrzymując stanowisko profesora nadzwyczajnego (associate professor). Tutaj rozpoczął znane swoje prace nad rozpraszaniem wysokoenergetycznych elektronów na jądrach. Używał do tego celu uruchomionego w 1953 r. stanfordzkiego akceleratora liniowego, przyspieszającego elektrony

początkowo do ok. 190 MeV, a następnie do ok. 1 GeV. Prace te pozwoliły poznać rozmiary jąder i rozkład ładunku w nich, a następnie elektromagnetyczną strukturę (tzw. czynniki postaci) nukleonów, traktowanych uprzednio jako cząstki punktowe. Za badania te otrzymał w 1961 r. nagrodę Nobla. Trzy lata wcześniej (1958 r.) został wybrany na członka Narodowej Akademii Nauk USA.

Badania rozpraszania elektronów o dużej energii na jądrach i nukleonach uczyniły Uniwersytet Stanforda głównym ośrodkiem badania struktury nukleonów. Prowadzone tu w następnych latach przez J. Friedmana, H. Kendalla i R. Taylora eksperymenty, które doprowadziły do stwierdzenia kwarkowej struktury protonu, można uważać za kontynuację prac Hofstadtera. Przyniosły one powyższym trzem fizykom nagrodę Nobla w 1990 r.

Hofstadter zajmował się także promieniowaniem kosmicznym. W szczególności,

interesowały go kaskady wywoływane elektronami o wysokiej energii. Sporo czasu poświęcił pracy redakcyjnej dla takich czasopism jak *Investigations in Physics*, *Reviews of Modern Physics*, *Physical Review* i *Review of Scientific Instruments*. Polskę odwiedził w październiku 1967 r., podczas zorganizowanego w Warszawie sympozjum poświęconego stuleciu urodzin Marii Skłodowskiej-Curie (przewodniczył jednej z sesji tego sympozjum). Ponownie przyjechał w czerwcu 1976 r., aby wziąć udział w konferencji "Radial shape of nuclei", poświęconej zagadnieniu radialnego rozkładu ładunku i materii w jądrze, a zorganizowanej w Krakowie pod patronatem Europejskiego Towarzystwa Fizycznego (EPS). Wygłosił referat pt. "Some fundamental tests of quantum electrodynamics", który przetłumaczyliśmy w *Postęпах Fizyki* (PF 28, 9 (1977)).

Adam Sobiczewski

Nowe Książki

- B. Jeżowska-Trzebiatowska, S. Kopacz, T. Mikulski, *The Rare Elements, Occurrence and Technology*, PWN Warszawa i Elsevier Amsterdam 1990, s. 536.
- A. Hrynkiewicz, *Energia, najważniejszy problem cywilizacji*, WNT, Warszawa 1991.
- J. Przedmojski, *Rentgenowskie metody badawcze w inżynierii materiałowej*, WNT, Warszawa 1991.
- M. Toda, R. Kubo, N. Saito, *Fizyka statystyczna t. I*, z jęz. angielskiego tłum. K. Makowski, PWN, Warszawa 1991, s. 350, cena 20.000 zł.
- M. Herman, A. Kalestyński, L. Widomski, *Podstawy fizyki dla kandydatów na wyższe uczelnie*, wyd. V zmienione, PWN, Warszawa 1991, s. 699, cena 80.000 zł.
- M. Tempczyk, *Fizyka a świat realny. Elementy filozofii fizyki*, wyd. II, PWN, Warszawa 1991, cena 31.000 zł.
- M. Greutz, *Kwarki, gluony i sieci*, z jęz. angielskiego tłum. Z. Ajduk, PWN, Warszawa 1991, s. 291, cena 15.000 zł.
- B. Dziunikowski, *Radiometryczne metody analizy chemicznej*, WNT, Warszawa 1991, s. 306, cena 18.000 zł.

KALENDARZ IMPREZ

Informacje podajemy w następującej kolejności: data i miejsce imprezy, nazwa, instytucje organizujące, nazwisko osoby, która może udzielić bliższych informacji, Z — termin nadsyłania zgłoszeń, A — termin nadsyłania streszczeń, P — przewidziane wydanie materiałów, U — liczba uczestników, język (jeśli inny niż polski).

1992

17–19 lutego 1992, Karpacz

XXVIII Zimowa Szkoła Fizyki Teoretycznej: Geometria nieskończenie wymiarowa w fizyce.

Inst. Fizyki Teoretycznej UW. Doc. Roman Gierelak, IFT UW, Cybulskiego 36, 50-205 Wrocław.

Z: 30. 1. 1992, P, U: 100, ang.

1–5 czerwca 1992, Warszawa

High Performance Optical Spectrometry. SPIE-Polish Chapter i Centralne Laboratorium

Optyki. Prof. Maksymilian Pluta, CLO, Kamionkowska 18, 03-805 Warszawa, tel. 18 44 97 lub 18 44 05, tlx 82-5960 clo pl, fax 133265.

A: 31. 10. 1991, P, ang.

2–4 września 1992, Wrocław

XI Int. Wrocław Symposium on Electromagnetic Compatibility. SEP i Politechnika

Wrocławska. W. Moroń, EMC Symposium, skr. poczt.2141, 51-645 Wrocław 12, tel 48 10 41, tlx 712 118 ilw, fax 4871.

P, ang.

1993

lutych 1993, Karpacz

Zimowa Szkoła Fizyki Teoretycznej. Inst. Fizyki Teoretycznej UW. Prof. T. Paszkiewicz,

IFT UW.

24–28 maja 1993, Warszawa

Diffractionometry. SPIE-Polish Chapter. Prof. M. Pluta, CLO, Kamionkowska 18,

03-805 Warszawa.

0001353

UNIWERSYTET MARI CURIE-SKŁODOWSKIEJ

Biblioteka Instytutu Fizyki

pl. Marii Curie-Skłodowskiej 1

20-031 Lublin, tel. 37-62-94

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. Maszynopisy 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 dokładny adres do dalszej korespondencji (do przesłania korekty i honorarium autorskiego). 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, 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 pochylonych 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:

Literatura

- [1] A. Białas, W. Czyż, *Acta Phys. Pol. B* 5, 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 teoriyu kvantovannykh polei*, Nauka, Moskva 1973, str.240.

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

10. *Postępy Fizyki* są obecnie składane komputerowo. Aby skrócić cykl wydawniczy proponujemy Autorom przygotowującym swe artykuły na komputerach nadsyłanie, wraz z maszynopisami, zapisów tekstów na dyskietkach. Możemy przyjmować dyskietki 5,25" i 3,5", o dowolnej gęstości zapisu, w standardzie IBM lub Mac. Osoby korzystające z TEX-u mogą nadsyłać gotowe składy (bez wyróżnień strony tytułowej itp.), po uwzględnieniu tego, że w stosowanym przez nas systemie LALEX (odmiana TEX-u) polskie litery są uzyskiwane poprzez złożenie /a=a, ... /z=z, /x=x, /A=A, etc., a sam znak "/" przez //. Użytkowników innych systemów prosimy o dostarczanie tekstów zapisanych krojem podstawowym (bez podkreśleń, kursyw itp.). Teksty z ChiWritera (z podaniem klucza stosowanego dla polskich liter i położenia "ż" i "ź"), Pelikana, Eli i QRTekstu możemy przyjmować w wersji oryginalnej, przy innych edytorach prosimy o przygotowanie niesformatowanego pliku ASCII z polskimi literami i znakiem dzielenia zapisanymi według podanych wyżej zasad, albo o pliki ASCII i listę kodów, pod którymi ukryte są znaki polskiego alfabetu. Wobec różnorodności stosowanych edytorów prosimy o uwzględnienie naszych uwag, ze swej strony Redakcja gwarantuje zwrot dyskietek natychmiast po skopiowaniu zapisów.

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

12. Autor otrzymuje bezpłatnie 25 egz. odbitek pracy. Dodatkowe odbitki można zamawiać odpłatnie przy przesyłaniu korekty autorskiej.

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

