

S. Dobiński

## Zastosowanie dyfrakcji elektronów do badań nad strukturą powierzchni metalicznych.

### 1. Praktyczne zastosowania fal de Broglie'a.

§ 1. Niemal dokładnie przed dziesięciu laty znane doświadczenia Davissona i Germera oraz G. P. Thomsona nad dyfrakcją elektronów pozwoliły po raz pierwszy bezpośrednio zademonstrować falowe własności materji.

Zasadnicza myśl ujęcia materji jako zjawiska falistego była rzucona jeszcze kilka lat wcześniej w rewolucyjnej tezie L. de Broglie'a. Przypisując materji własności faliste, de Broglie jednym pociągnięciem ominął znaczną część sprzeczności, piętrzących się wówczas przed fizyką atomową w związku z dwoistą, falowo-korpuskularną naturą promieniowania. Wedle jego hipotezy ruch cząstki materjalnej o masie  $m$ , prędkości  $v$ , odbywa się wedle praw identycznych jak rozchodzenie się pewnego zjawiska falistego o długości fali:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1)$$

gdzie  $h$  jest stałą Plancka.

Pomysł de Broglie'a, rozwinięty w rękach Schrödingera, Heisenberga, Diraca i innych, wywołał radykalną zmianę w poglądach na prawa ruchu najdrobniejszych cegiełek materji. Sukcesy, jakie ten punkt widzenia odniósł na wielu polach, utrwaliły jego rolę jako naczelnej zasady mechaniki atomu.

Jest zrozumiałe, że przy tym stanie rzeczy badania doświadczalne nad dyfrakcją elektronów ogniskowały się w pierwszych latach głównie do-

koła sprawdzenia podstawowego wzoru (1) w możliwie różnorodnych warunkach. Między innymi należy tu wymienić prace polskie: S z c z e n i o w s k i e g o<sup>1)</sup> oraz L o r i i i K l i n g e r a<sup>2)</sup>. Metody badania były na ogół wzorowane na odpowiednich metodach röntgenowskich; skala prędkości elektronów sięgała od wartości porównywalnych z prędkością światła, jak w przypadku dyfrakcji promieni  $\beta$ <sup>3)</sup> aż do najpowolniejszych promieni katodowych, przyspieszanych różnicą potencjałów zaledwie kilkudziesięciu woltów<sup>4)</sup>. W całym tym obszernym zakresie wyniki doświadczalne są zgodne z przewidywaniami teorii.

Pewne odstępstwa, znajdowane początkowo dla elektronów powolnych, okazały się pozornymi. Wypływały one jedynie ze zbyt daleko idących uproszczeń w przyjętym modelu siatki krystalicznej. W tych warunkach niedopuszczalne już jest traktowanie atomów jako punktów materialnych. Uzasadnienie danych doświadczalnych jest możliwe tylko przy przyjęciu pewnych, choćby bardzo ogólnikowych, założeń co do rozkładu ładunków w atomach, wbudowanych w siatkę kryształu<sup>5)</sup>, <sup>6)</sup>, <sup>7)</sup>.

Doświadczalne potwierdzenie zasadniczych podstaw teorii de B r o g l i e ' a można uważać obecnie za fakt dokonany i jest rzeczą wątpliwą, aby dalsze prace eksperymentalne mogły przynieść jakieś istotne niespodzianki. Na pierwszy plan na tem polu, jeśli chodzi o stronę doświadczalną, zaczynają się wysuwać w ostatnich latach problemy innego rodzaju — wśród nich przedewszystkiem kwestja praktycznego wykorzystania fal materii.

Nazwa „zastosowania praktyczne” jest jeszcze może o tyle nieściśła w odniesieniu do tych badań, że jak dotąd w nielicznych tylko przypadkach wyszły one poza granice czysto naukowych pracowni. Ale ich wspólną cechą, w przeciwstawieniu do prac z pierwszego, pionierskiego okresu, jest, że fale materji nie stanowią już dla nich celu badania, ale narzędzie, a celem są przeważnie problemy, które ze stanowiska technicznego są co najmniej równie interesujące z punktu widzenia fizyka.

§ 2. Długości fali elektronów, o prędkościach wchodzących w grę w praktyce, są tego samego rzędu jak twarde promieni Röntgena. Jest zrozumiałe więc, że próby zastosowania fal de B r o g l i e ' a od początku poszły po linii wyzyskania ich do badań nad strukturą materji, na wzór promieni Röntgena. I już te pierwsze próby dały poniekąd więcej niż się po nich spodziewano. Bo, nie tylko udało się potwierdzić na nowej drodze wiele wyników uzyskanych poprzednio przy pomocy promieni Röntgena, ale okazało się, że dzięki swym specyficznym właściwościom, fale materji pozwalają wykrywać te szczegóły struktury, które wymykały się z pod kontroli analizy röntgenowskiej, chociaż w niektórych przypadkach są one na odwrót bezsilne tam, gdzie promienie Röntgena oddają doskonałe usłu-

gi. Te dwa narzędzia badania uzupełniają się wzajemnie. Rozgraniczenie zakresu ich zastosowań jest związane przede wszystkim z ogromną różnicą przenikliwości.

Bardzo duża przenikliwość jest jedną z najbardziej charakterystycznych cech promieni Röntgena i poniekąd ich główną zaletą. Wnikając na znaczną głębokość, pozwalają one śledzić bez zniszczenia preparatu strukturę warstw niedostępnym żadnym innym metodom badania.

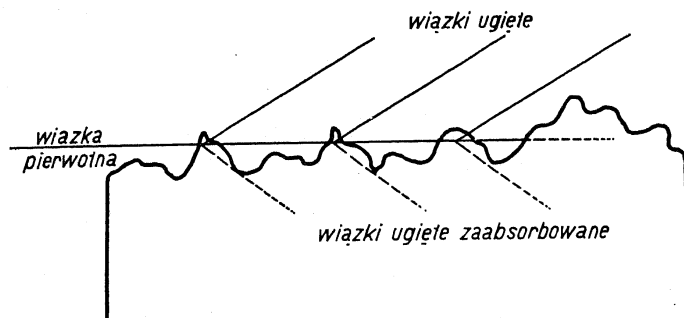
Wprost przeciwnie przedstawia się sprawa z promieniami katodowymi. Już folia metalowa o grubości kilku setnych milimetra stanowi dla nich praktycznie zaporę nie do przebycia. Folja cieńsze o grubościach rzędu tysięcznych części milimetra, używane w tzw. okienkach Lenarda, przepuszczają wprawdzie znaczną część padającej wiązki, ale i w nich zjawisko dyfrakcji nie dochodzi jeszcze do skutku. Elektrony, przechodząc przez folię, ulegają bowiem zderzeniom z atomami metalu; niektóre z tych zderzeń są nieelastyczne, tzn. połączone z częściową stratą energii kinetycznej. Po przejściu przez stosunkowo grubą folię prędkości elektronów są już rozmaite, w myśl wzoru (1) odpowiadają im rozmaite długości fal, wiązka pierwotnie monochomatyczna traci w ten sposób zdolność interferencji. Dogodne warunki powstania obrazu dyfrakcyjnego zachodzą więc jedynie wtedy, gdy preparat, przez który przechodzi strumień elektronów, jest tak cienki, że szanse nieelastycznego zdarzenia elektronów z atomami są nieduże.

Przeciętna droga, jaką elektron może przebyć w ciele stałym, nie ulegając nieelastycznemu zderzeniu, jest proporcjonalna do jego energii kinetycznej. Dla energii odpowiadającej napięciu 30000 V droga ta wynosi w metalu wedle T h o m s o n a<sup>8)</sup> około  $4 \cdot 10^{-6}$  cm. Istotnie, najlepsze obrazy dyfrakcyjne, przy innych warunkach identycznych otrzymuje się przy użyciu preparatów o grubości tego rzędu. W przypadku preparatów grubszych wzrasta liczba elektronów rozpraszanych nieregularnie, co objawia się zaciemnieniem tła. Przy użyciu zaś preparatów jeszcze cieńszych intensywność obrazu dyfrakcyjnego stopniowo maleje, niemniej jednak nawet dla błonek o grubości 20 Å uzyskiwano jeszcze bardzo dobre obrazy dyfrakcyjne.

Na pierwszy rzut oka wydawałoby się, że pole zastosowań dyfrakcji elektronów będzie z natury rzeczy ograniczone do badania struktury tych nadzwyczaj cienkich błon. Ze stanowiska praktycznego, badania takie nie posiadałyby właściwie żadnej wartości — tak cienkie błonki nie znajdują specjalnych zastosowań na innych polach, a nawet technika ich preparowania została rozwinięta właściwie dopiero w związku z badaniami nad dyfrakcją elektronów.

Dyfrakcja elektronów nie jest jednak związana wyłącznie z „prześwietleniem” cienkich błonek, analogiczne obrazy dyfrakcyjne można otrzymać przez tzw. „odbicie” elektronów od powierzchni.

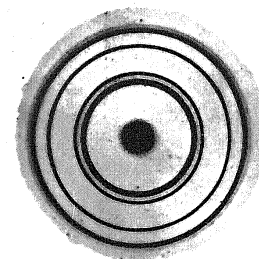
Niech wiązka elektronów pada stycznie na powierzchnię wygładzoną np. papierem szmerglowym. Powierzchnia taka oglądana pod mikroskopem wygląda jak świeżo zorana rola usiana grzbietami i zagłębieniami wyrytymi przez ziarna szmerglu. Wśród tych stosunkowo grubych nierówności znajdują się niewidoczne pod mikroskopem wierzchołki i strzępy o grubościach zawartych w granicach od  $10^{-8}$  do  $10^{-5}$  cm, a więc tego rzędu jak grubości błonek dających dobre obrazy dyfrakcyjne. Wiązka elektronów,



Rys. 1.

rzucona stycznie do powierzchni, jak na rysunku 1, przechodzi przez te najcieńsze grzbiety i ulega przytem dyfrakcji. (Nierówności powierzchni są narysowane w skali mocno przesadzonej). Na kliszy rysuje się obraz dyfrakcyjny podobny jak w przypadku „prześwietlenia” cienkiej błonki z tą różnicą, że więcej niż połowa obrazu jest zasłonięta przez preparat. Wiązki ugięte na rysunku ku dołowi, wnikają w preparat na stosunkowo nieznaczoną głębokość i zostają tam zaabsorbowane, w rezultacie na kliszy otrzymujemy tylko wycinek obrazu dyfrakcyjnego. Zjawisko przebiega z grubsza tak, jakgdyby tu miało miejsce odbicie elektronów od powierzchni i dlatego bywa w skróceniu nazywane dyfrakcją przez „odbicie” w rzeczywistości mamy tu jednak do czynienia z „prześwietleniem” nierówności powierzchni.

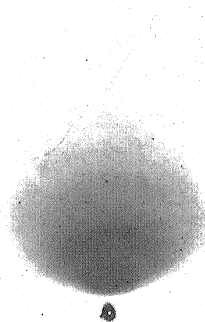
Rysunki 2 i 3 wyobrażają obraz otrzymany przez „prześwietlenie” cienkiej folii miedzianej obok obrazu, uzyskanego przez „odbicie” od powierzchni płytki z tego samego metalu wygładzonej papierem szmerglowym. Rzuca się w oczy, że w tym ostatnim przypadku tło jest silniej kryte, przez co pierścienie tracą na wyrazistości. Jest to charakterystyczną ce-



Rys. 2.



Rys. 3.



Rys. 4.

cją obrazów dyfrakcyjnych, uzyskanych metodą „odbicia”. Przy „odbiciu” bowiem mamy zawsze do czynienia z nierównościami powierzchni rozmaitych rozmiarów, z pośród nich tylko strzępy o grubościach poniżej  $10^{-5}$  cm przyczyniają się do powstania obrazu dyfrakcyjnego, te zaś, których rozmiary zawierają się w granicach od  $10^{-5}$  do  $10^{-3}$  cm, dają jedynie nieregularne rozproszenie, podobnie jak folje o grubościach tego rzędu, przez to przyczyniają się do zaciemnienia tła. Pagórki o rozmiarach ponad  $10^{-3}$  cm są o tyle mniej szkodliwe, że nie przepuszczając elektronów wogóle, nie wpływają na wyrazistość obrazu, tylko obniżają natężenie.

W rezultacie, chociaż każda czysta i dobrze wyglądząca powierzchnia daje lepszy czy gorszy obraz dyfrakcyjny, to jednak wyrazistość zależy w znacznym stopniu od sposobu spreparowania jej. Zazwyczaj najlepsze wyniki dają powierzchnie napyłane katodowo na gładkich podłożach lub wytrawiane chemicznie po starannym wygładzeniu.

Dyfrakcja elektronów przez „odbicie” rozszerza ogromnie zakres zastosowań tej metody badawczej w kierunku, który posiada duże znaczenie praktyczne. Preparaty masywne, które w praktyce wchodzi w grę, można badać jedynie przez „odbicie”. Na tej drodze dopiero otworzyły się możliwości badania struktury warstw sąsiadujących bezpośrednio z powierzchnią preparatów tego rodzaju. Jak wynika bowiem z poprzednich rozważań, struktura warstw odległych od powierzchni więcej niż o  $10^{-5}$  cm., nie ma wogóle wpływu na wygląd elektronowego obrazu dyfrakcyjnego, w powstawaniu jego biorą udział głównie warstwy do głębokości rzędu  $10^{-6}$  cm., czyli 100 Å.

Promienie Röntgena wnikają w preparat tak głęboko, że warstwy najbliższe powierzchni stanowią jedynie drobny ułamek całkowitej grubości warstw decydujących o obrazie dyfrakcyjnym. Jeśli zachodzi przypadek, że struktura kilku czy kilkunastu warstw atomowych bezpośrednio przyległych do powierzchni jest odmienna niż w głębi preparatu, to fakt ten zazwyczaj nie ujawni się wcale na röntgenogramie, natomiast da się z łatwością odczytać z elektronowego obrazu dyfrakcyjnego.

§ 3. W ten sposób w dyfrakcji elektronów uzyskujemy idealne narzędzie do badania struktury materji w bezpośrednim sąsiedztwie powierzchni i dzięki temu możemy dziś kontrolować stan powierzchni materiału z taką dokładnością, na jaką nie pozwalała żadna z metod dotychczasowych. Promienie katodowe nie pozwalają nam wprawdzie wejrzeć w strukturę materiału w warstwach głębszych — pod tym względem nie mogą one zastąpić promieni Röntgena — ale w wielu przypadkach najbardziej interesujący jest właśnie stan powierzchni. Istnieje cały szereg zjawisk, które rozgrywają się wyłącznie w obrębie kilku powierzchniowych

warstw atomowych. Zjawiska te, z którymi spotykamy się bardzo często w życiu codziennym, należą przeważnie do pogranicza chemii, fizyki i niekiedy metalurgii, mają one przytem niemal wszystkie rozległe zastosowania techniczne. W większości przypadków zjawiska te cieszą się opinią kapryśnych. Nie mając żadnych środków do kontrolowania stanu powierzchni, było się zdany wyłącznie na empiryczne recepty co do sposobu preparowania, stąd trudność uzyskania powtarzalnych wyników. Wystarczy przytoczyć kilka charakterystycznych przykładów:

Jednym z najbardziej typowych zjawisk powierzchniowych jest adsorbcja gazów i cieczy na powierzchni ciał stałych. Z adsorbcją pozostaje w ścisłym związku zjawisko katalizy. Oba te procesy znajdują, jak wiadomo; szerokie zastosowania w przemyśle chemicznym. Metody preparowania katalizatorów są najczęściej tajemnicami fabrycznymi, zresztą nawet znane katalizatory dla typowych reakcji są sporządzane wedle reguł czysto empirycznych. Dokładna znajomość struktury powierzchni rozmaitych katalizatorów ułatwi niewątpliwie ujęcie praw tego ważnego i ciekawego zjawiska z bardziej ogólnego punktu widzenia.

Sposoby preparowania włókien lamp katodowych są również w przeważnej części tajemnicami fabrycznymi. Emisja elektronów przez ciała rozżarzone zależy w wybitnym stopniu od stanu powierzchni. Włókna bywają zazwyczaj powlekane pewnymi związkami strontu i baru, a następnie poddawane rozmaitym dość skomplikowanym operacjom, które mają na celu podniesienie wydajności emisji. Operacje te, przeprowadzane w różnych fabrykach w rozmaity sposób bardzo często nie udają się, co wychodzi na jaw dopiero przy sprawdzaniu gotowej lampy przed wypuszczeniem z fabryki. Lampa taka musi być oczywiście odrzucona. W jednej z angielskich fabryk, wyrabiających lampy radiowe, (firma Feranti w Manchester) zastosowano z powodzeniem do kontroli włókien badanie przy pomocy dyfrakcji elektronów. Włókna, których preparowanie nie udało się, dają pewne charakterystyczne szczegóły obrazu dyfrakcyjnego, po których można je rozpoznać i ewentualnie odrzucić, oszczędzając przez to kosztów wyprodukowania całej lampy.

Dalszym przykładem zjawiska ważnego z technicznego punktu widzenia, w którym dyfrakcja elektronów znalazła zastosowanie, jest korozja metali. Jest rzeczą znaną, że odporność metali na wpływy atmosferyczne zależy nietylko od chemicznej aktywności danego metalu, ile od struktury warstwy odpowiedniego tlenku, który tworzy się na powierzchni jako produkt reakcji. Jeśli ta warstwa tlenku ma budowę zwartą, wtedy nie przepuszcza ona powietrza ani pary wodnej i chroni metal, czyniąc go odpornym na korozję, niezależnie od jego chemicznej aktywności. Wszystkie nowoczesne stopy nie rdzewiejące zawdzięczają swoje cenne własności takim

ochronnym warstewkom. Grubość tych warstewek jest zazwyczaj rzędu zaledwie kilkudziesięciu Angströmów, tak że dotychczas do ich badania mogły być stosowane tylko stosunkowo zrudne metody mikrochemiczne. Metody te nie dawały oczywiście żadnych danych o strukturze krystalicznej warstewki, co w danym przypadku jest rzeczą największej wagi; na tę kwestję rzuciły światło dopiero badania elektronowe.

Powierzchnia graniczna metal — tlenek przedstawia bardzo interesujący obiekt także z punktu widzenia fizyka, ze względu na występujące tam zjawisko jednokierunkowego przewodnictwa elektrycznego, z którego korzystamy w prostownikach i w nowoczesnych zaporowych komórkach fotoelektrycznych. Jak dotąd jednak, zjawiska te nie znalazły ogólnie przyjętego wytłumaczenia.

Tych kilka wybranych przykładów zjawisk powierzchniowych nie wyczerpuje oczywiście, dziedziny stosowalności badań elektronowych. Trzeba pamiętać, że narzędzie to jest używane od paru lat zaledwie. Dotychczasowe zastosowania zależały w większym stopniu od zasięgu zainteresowań tych stosunkowo nielicznych badaczy, którzy się tem zajmowali, niż od granic możliwości metody. Trudno jest w tej chwili przewidywać, jak daleko sięgnie zakres zastosowań fal materji w niedalekiej choćby przyszłości, ale to, co zostało już dokōnane, uprawnia do optymizmu. Mimowoli nasuwa się analogia z falami elektromagnetycznymi. Uważane początkowo przez wielu za fikcję rachunkową, dopiero po szeregu lat zostały zademonstrowane w laboratorium; dalszy szereg lat upłynął zanim znalazły zastosowania praktyczne. Z falami materji historia powtarza się, ale w tempie przyspieszonym, te same etapy następują po sobie w odstępach znacznie krótszych.

## II. Struktura polerowanych powierzchni metalicznych.

§ 4. Rola, jaką odegrały badania röntgenowskie w postępie metalurgji, jest ogólnie znana. Zarówno doniosłość praktyczna metalurgicznych zagadnień jak i łatwość interpretacji wyników, ze względu na stosunkowo prostą budowę kryształów większości metali, sprawiły, że na tem polu zastosowania promieni Röntgena były najliczniejsze i najbardziej owocne. Te same bezwątpienia czynniki powodują, że pokrewna metoda badawcza, badania elektronowe, w tej samej dziedzinie zdobywa swe największe sukcesy.

Struktura powierzchni metalicznej w większości przypadków odbiega od budowy materiału w głębszych warstwach. Atomy metalu na powierzchni, będąc częściowo tylko nasycone chemicznie, w przeciwstawieniu do atomów w głębi, posiadają zdolność przyłączania obcych jonów, atomów czy



molekuł. Zaadsorbowane cząsteczki stopniowo wchodzą w coraz ściślejsze połączenie z metalicznym podłożem, wytwarzając ciekłą warstwę tlenku, siarczku lub innego związku. Ta warstewka wywiera niekiedy decydujący wpływ na zachowanie się powierzchni metalu pod działaniem rozmaitych czynników chemicznych i fizycznych. Śledzenie przemian struktury powierzchni pod wpływem takich czynników jak np. obróbka mechaniczna czy działanie wysokiej temperatury umożliwiły dopiero badania elektronowe i na tem polu wykazały one dobitnie swą wyższość nad dotychczas stosowanymi metodami.

Celem niniejszego sprawozdania jest przedstawienie wyników prac nad strukturą powierzchni metalicznych, wykonanych przez autora w laboratorium Imperial College of Science and Technology w Londynie oraz w Zakładzie Fizycznym Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. Prace te opublikowane w *Nature* <sup>9)</sup> <sup>10)</sup> <sup>11)</sup> w *Philosophical Magazine* <sup>12)</sup> i w *Sprawozdaniach Polskiej Akademii Umiejętności* <sup>13)</sup> dotyczyły przemian, jakie wywołuje polerowanie w stanie fizycznym powierzchni, badań nad strukturą powierzchni odlewów oraz adsorpcji składników fazy stałej.

§ 5. Badania nad strukturą polerowanych powierzchni nie są nowością, ich historia sięga XVII wieku. Już Robert Hooke <sup>14)</sup> próbuje rozstrzygnąć czy efekt polerowania ogranicza się do wyrównania powierzchni czy też pociąga za sobą jakieś istotne zmiany w stanie fizycznym warstw sąsiednich. Zarówno Hooke jak i potem Herschel, opierając się na dostępnym im materiale doświadczalnym, przychylali się raczej do pierwszego wniosku, widząc w polerowaniu li tylko wygładzenie powierzchni. Dopiero wyniki prac Rayleigha <sup>15)</sup> wzbudziły podejrzenie, że mechanizm polerowania nie jest tak prosty. G. Beilby <sup>16)</sup> poświęcił blisko dwadzieścia lat na badania mikroskopowe nad procesem polerowania, które go doprowadziły do nieoczekiwanego wniosku, że polerowanie niszczy zupełnie strukturę krystaliczną w warstwach przyległych do powierzchni. Według obserwacji Beilby'ego warstwy powierzchniowe zachowują się jak przechłodzona ciecz, w czasie polerowania płyną one jak smoła pod dużym ciśnieniem, zalewając bruzdy i nierówności powierzchni. Powierzchnia wypolerowana jest pokryta warstwą bezpostaciowego metalu jakgdyby szklistą emalią. Na poparcie tej hipotezy Beilby przytacza między innymi fakt, że po rozpuszczeniu wierzchniej warstwy np. przez krótkotrwałe zanurzenie w kwasie, pierwotne bruzdy dają się zauważyć pod mikroskopem z powrotem w tych samych miejscach.

Hipoteza Beilby'ego spotkała się jednak z licznymi zastrzeżeniami <sup>17)</sup> <sup>18)</sup> i nie uzyskała nigdzie poza Anglią, większego uznania, aż do czasu, gdy zwróciły na nią ogólną uwagę wyniki badań elektronowych.

G. P. Thomson <sup>19)</sup> był pierwszym, który zauważył, że „odbicie” elektronów od polerowanych powierzchni metalicznych nie daje tego charakterystycznego obrazu dyfrakcyjnego, złożonego z ostrych pierścieni, jaki się otrzymuje przy użyciu promieni Röntgena lub w przypadku powierzchni niepolerowanych. Uczniowie Thomsona French <sup>20)</sup> oraz Darbyshire i Dixit <sup>21)</sup> wykonalili szczegółowe badania w tym kierunku i stwierdzili, że wygląd obrazów dyfrakcyjnych istotnie przemawia za bezpostaciowością warstw powierzchniowych. Otrzymane obrazy podobne do reproduktowanego na rysunku 4, (str. 4) składały się z nieostrych, rozmytych kręgów, przypominających zupełnie röntgenogramy cieczy czy ciał bezpostaciowych tego typu jak szkło. Do podobnych wyników doszli niezależnie Rether <sup>22)</sup> w Niemczech i Miwa <sup>23)</sup> w Japonii.

Hipoteza Beilby'ego zyskała w ten sposób silne poparcie na drodze zupełnie niezależnej. W świetle wspomnianych wyników badań elektronowych wydawało się, że sprawa bezpostaciowości powierzchni polerowanych została ostatecznie przesądzona.

Wkrótce jednak podniosły się głosy, że wniosek ten jest przedwczesny, że nieostrość obrazów dyfrakcyjnych nie jest wcale dowodem bezpostaciowości, powierzchni, że samo wyrównanie powierzchni wystarczy, by wywołać ten sam skutek. Ze znanych specjalistów na polu dyfrakcji elektronów opinie tę reprezentowali Germer <sup>24)</sup> <sup>25)</sup> i Kirchner <sup>26)</sup>, <sup>27)</sup>, <sup>28)</sup>.

Jak wspomniano t. zw. „odbicie” promieni katodowych polega w rzeczywistości na dyfrakcji elektronów przy przejściu przez drobne nierówności, wystające ponad powierzchnię. Jest rzeczą zrozumiałą, że w trakcie polerowania nierówności te zostają w znacznej części zniwelowane. Gdyby udało się przez polerowanie zredukować nierówności powierzchni do rozmiarów porównywalnych z wielkością atomów, wtedy każdy z pozostałych pagórków zawierałby tylko kilka centrów rozpraszających i dawałby nieostry obraz dyfrakcyjny, podobnie jak siatka dyfrakcyjna, któraby zawierała tylko kilka rys. Z tego wynikałoby, że im drobniejsze są nierówności powierzchni tem mniej ostrym będzie obraz dyfrakcyjny.

Powyższe rozumowanie tłumaczyłoby fakt nieostrości pierścieni w równie zadawalający sposób jak i hipoteza warstwy bezpostaciowej, jeśli jednak chodzi o stronę ilościową zjawiska, to oba przypuszczenia prowadziły do wyników sprzecznych z doświadczeniem.

Gdyby rozmyte kręgi, otrzymywane w przypadku powierzchni polerowanych, pochodziły od warstwy bezpostaciowej, wówczas promienie ich powinny być w przybliżeniu odwrotnie proporcjonalne do średnicy atomów danego metalu. Wynika to z teorii dyfrakcji w ciałach bezpostaciowych, rozwinętej głównie w związku z badaniami röntgenowskimi nad strukturą

cieczy. Przy założeniu zaś, że nieostrość jest spowodowana tylko przez wygładzenie powierzchni, promienie zależałyby od stałych siatki krystalicznej, co dałoby naogół odmienne wartości liczbowe. Doświadczenie zaś dało wyniki jeszcze inne, które nie zgadzały się ani z jednymi ani z drugimi, tak że kwestia struktury polerowanych powierzchni pozostawała ciągle otwarta.

Rzeczą najbardziej zastanawiającą było, że poza jedną cyną, wszystkie badane metale dawały identyczne rozmiary obrazów dyfrakcyjnych. Promienie kręgów były dla wszystkich metali, w granicach błędów, równe. Coprawda dokładność pomiaru nie mogła być wysoka, ze względu na nieostrość obrazu, ale z porównania wyników rozmaitych autorów można było wywnioskować, że błędy pomiaru nie przenoszą 5%, podczas gdy zarówno średnice atomowe badanych metali jak i odpowiednie stałe siatek krystalicznych różniły się w niektórych przypadkach więcej niż o 30%.

Nie brakło oczywiście, prób, by tę zagadkową identyczność obrazów dyfrakcyjnych uzasadnić. Wszystkie one miały jednak charakter ad hoc stwarzanych hipotez, opartych na argumentach mało przekonujących.

I tak Darbyshire i Dixit<sup>21</sup> wyrazili przypuszczenie, że w toku polerowania metali o dużych średnicach atomowych, dla których odstępstwa od przewidywań teorii były największe, elektrony zewnętrzne oddziałują się od atomów, przez co pozorna średnica tych ostatnich maleje. Miwa<sup>23</sup>) próbuje obejść trudności przyjmując, że w przypadkach niezgodnych z teorią, warstwy powierzchniowe nie są ściśle bezpostaciowe, lecz złożone z nadzwyczaj drobnych kryształków o stałych siatki odmiennych niż w normalnych warunkach. Germmer<sup>25</sup>) uważał za niewykluczoną możliwość pochodzenia obrazu dyfrakcyjnego od zaadsorbowanej warstewki powietrza czy pary wodnej. Warstewka zaadsorbowanego gazu wywiera istotny wpływ na dyfrakcję elektronów powolnych, dla elektronów szybkich nie stwierdzono jednak dotąd podobnego efektu. Germmer zwraca uwagę, że przy doskonałym wygładzeniu elektrony przebiegające stycznie do powierzchni, przebywają dłuższą drogę przez zaadsorbowaną warstewkę i dzięki temu wzrastają szanse by wpływ tej warstewki odbił się na wygładzie obrazu dyfrakcyjnego. Przeciw temu tłumaczeniu przemawia fakt, że rozmyte księgi dają niemal wyłącznie polerowane powierzchnie metaliczne, dla powierzchni kryształów jonowych nawet najlepiej wypolerowanych otrzymuje się zupełnie ostre obrazy dyfrakcyjne. Ewentualny wpływ warstewki zaadsorbowanej powinien odbić się w równej mierze i w tym ostatnim przypadku. Streszczając, można powiedzieć, że wytworzyła się taka sytuacja, że chociaż dane eksperymentalne uzyskane niezależnie w rozmaitych laboratorjach, wykazywały doskonałą zgodność między sobą, to jednak co do ich interpretacji istniała zasadnicza różnica poglądów, żadna

przytem z proponowanych hipotez nie dawała ilościowego wytłumaczenia zjawiska.

Wyjaśnienie tego problemu stanowiło cel niniejszej pracy. Na pierwszym planie została postawiona rewizja danych doświadczalnych.

§ 6. Na pierwszy rzut oka mogłoby się wydawać, że doszukiwanie się źródeł sprzeczności w błędach eksperymentalnych rokuje niewielkie nadzieje sukcesu przy tak daleko posuniętej zgodności, niezależnie uzyskiwanych wyników. Istotnie było rzeczą mało prawdopodobną, by udało się uzyskać jakies zasadniczo odmienne rezultaty powtarzając badania temi samymi metodami. Dokładniejsza analiza metod, stosowanych przez poprzedników, wykazała jednak, że żaden z nich nie brał pod uwagę bardzo istotnego czynnika, jakim jest możliwość zmian natury chemicznej, a przede wszystkim możliwość utlenienia w czasie polerowania.

We wszystkich dotychczasowych badaniach preparaty były polerowane w powietrzu. Przeważająca większość metali wykazuje silne powinowactwo chemiczne względem tlenu a jedynie ochronne warstewki tlenków, które się tworzą na metalach jako produkty reakcji, powodują, że w niektórych przypadkach oksydacja jest niemal niedostrzegalna. W czasie polerowania warstewka tlenu jest stale rozrywana, nie może więc hamować procesu utleniania. Jeśli polerowanie niszczy strukturę krystaliczną na powierzchni, to należałoby oczekiwać dalszego wzmoczenia aktywności chemicznej, bo atomy wyrwane z siatki krystalicznej, stałyby się tem mniej odporne na działanie chemicznych czynników. Jeśli dodać, że wedle badań Boudena i Riddle'a<sup>29</sup>) w toku polerowania temperatura w warstwach powierzchniowych podnosi się niekiedy do 1000°C i wyżej i jeśli się weźmie na uwagę, że rouge i inne tlenki używane jako materiały do polerowania, łatwo oddają tlen, wówczas staje się jasnym, że powszechnie stosowane metody polerowania stwarzają warunki nader sprzyjające silnej oksydacji. Z tego względu postanowiono zbadać, w jakim stopniu wpłynie na wyniki przedsięwzięcie wszelkich środków ostrożności, by możliwość utlenienia zredukować do minimum.

Najbardziej poprawnym sposobem byłoby bezwzględnie wykonanie całego procesu polerowania w próżni. Wymagałoby to jednak skonstruowania dość skomplikowanego aparatu, dlatego też wybrano tytułem próby sposób znacznie prostszy, polegający na odcięciu dostępu tlenu przez przeprowadzenie wszystkich operacji, związanych z polerowaniem pod powierzchnią benzolu. Sposób ten okazał się zupełnie wystarczającym.

Preparaty były wygładzane stopniowo coraz delikatniejszymi gatunkami papieru szmerglowego, a następnie polerowane irchą. Płaską wianenkę porcelanową wypełniono benzolem „pro analysi”, na dno ustawiono paski papieru szmerglowego względnie irchę i na nich polerowano preparat

zanurzony przez cały czas całkowicie w benzolu. Benzol chronił metal od utlenienia. W niektórych przypadkach stosowano zamiast benzolu pentan, aby sprawdzić, czy ewentualne zanieczyszczenia benzolu nie atakują metalu, żadnych skutków chemicznego działania nie stwierdzono jednak. Preparaty wstawiano do kamery wilgotne, kamerę natychmiast wypompowywano, tak aby badane powierzchnie stykały się z powietrzem przez czas jaknajkrótszy.

Powierzchnie preparowane w wyżej opisany sposób dały obrazy dyfrakcyjne, złożone również z rozmytych kręgów, rozmiary ich wykazywały jednak przy przejściu od metalu do metalu wyraźne różnice, przenoszące w krańcowych przypadkach 30%, podczas gdy u wszystkich poprzednich badaczy były one w granicach błędów identyczne. Znalezione wartości, dla dwóch kręgów każdego metalu są zestawione w tablicy I. d oznacza stosunek  $\frac{\lambda}{\sin 2\theta}$ , gdzie  $\lambda$  jest długością fali a  $2\theta$  kątem między kierunkiem wiązki pierwotnej i ugiętej.

Jak widać z tablicy, znalezione wyniki odbiegają znacznie od danych dotychczasowych, uzyskanych przy użyciu preparatów polerowanych w powietrzu. Stąd wniosek, że stan powierzchni polerowanych w powietrzu jest odmienny, najprostszym przypuszczeniem jest, że są one utlenione. To tłumaczy bezowocność wysiłków zdążających do uzgodnienia poprzednich danych z przewidywaniami teorii.

Nasuwa się z kolei pytanie, czy nowe dane pozwolą na wyciągnięcie bardziej definitywnych wniosków o strukturze warstw polerowanych i w jakiej mierze mogą one wpłynąć na uzgodnienie dotychczasowych rozbieżnych konkluzji.

§ 7. W przypadku ciał bezpostaciowych znacznie trudniej jest wnioskować z obrazu dyfrakcyjnego o strukturze niż w przypadku kryształów, niemniej jednak dla niektórych najprostszych układów można ogólne przynajmniej zarysy obrazu dyfrakcyjnego z góry przewidzieć. Opracowanie najprostszego modelu, układu kulistych atomów ułożonych tak by zajmowały możliwie najmniejszą objętość (close packed arrangement) i ożywionych przy tem ruchem cieplnym, zawdzięczamy Ehrenfestowi<sup>30)</sup>, Keesomowi i de Smedtowi<sup>31), 32)</sup>, Zernikemu<sup>33)</sup> oraz J. A. Prinsowi<sup>34), 35), 36)</sup>. Ten ostatni, uogólniając wyniki swoich poprzedników i wyrażając je w ściślejszej formie, dochodzi do wniosku, że krzywa zależności natężenia ugiętej wiązki od kąta ugięcia przechodzi przez szereg maximów, z których pierwsze odpowiada warunkowi:

$$\sin 2\theta = 0,80 a \quad \text{lub} \quad d_1 = 0,80 a \quad (2)$$

T a b l i c a I.

| Wartości znalezione |                                                      | Dane poprzednich autorów                 |                                          |                                          |                                          |
|---------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
|                     |                                                      | French                                   | Raether                                  | Darbyshire i Dixit                       | Miwa                                     |
| Al                  | $d_1 = 2,36 \text{ \AA}$<br>$d_2 = 1,24 \text{ \AA}$ |                                          |                                          |                                          |                                          |
| Fe                  | $d_1 = 1,97 \text{ \AA}$<br>$d_2 = 1,16 \text{ \AA}$ | $2,37 \text{ \AA}$<br>$1,32 \text{ \AA}$ | $2,25 \text{ \AA}$<br>$1,29 \text{ \AA}$ |                                          | $2,25 \text{ \AA}$<br>$1,29 \text{ \AA}$ |
| Ni                  | $d_1 = 1,99 \text{ \AA}$<br>$d_2 = 1,16 \text{ \AA}$ |                                          | $2,23 \text{ \AA}$<br>$1,26 \text{ \AA}$ |                                          | $2,33 \text{ \AA}$<br>$1,27 \text{ \AA}$ |
| Cu                  | $d_1 = 1,97 \text{ \AA}$<br>$d_2 = 1,16 \text{ \AA}$ | $2,29 \text{ \AA}$<br>$1,26 \text{ \AA}$ | $2,24 \text{ \AA}$<br>$1,25 \text{ \AA}$ | $2,28 \text{ \AA}$<br>$1,26 \text{ \AA}$ | $2,28 \text{ \AA}$<br>$1,29 \text{ \AA}$ |
| Ag                  | $d_1 = 2,24 \text{ \AA}$<br>$d_2 = 1,25 \text{ \AA}$ | $2,26 \text{ \AA}$<br>$1,25 \text{ \AA}$ | $2,28 \text{ \AA}$<br>$1,24 \text{ \AA}$ | $2,27 \text{ \AA}$<br>$1,23 \text{ \AA}$ | $2,33 \text{ \AA}$<br>$1,29 \text{ \AA}$ |
| Cd                  | $d_1 = 2,36 \text{ \AA}$<br>$d_2 = 1,27 \text{ \AA}$ |                                          | $2,32 \text{ \AA}$<br>$1,29 \text{ \AA}$ | $2,37 \text{ \AA}$<br>$1,28 \text{ \AA}$ | $2,39 \text{ \AA}$<br>$1,29 \text{ \AA}$ |
| Sn                  | $d_1 = 2,24 \text{ \AA}$<br>$d_2 = 1,27 \text{ \AA}$ |                                          |                                          |                                          | $2,49 \text{ \AA}$<br>$1,32 \text{ \AA}$ |
| Au                  | $d_1 = 2,23 \text{ \AA}$<br>$d_2 = 1,27 \text{ \AA}$ |                                          | $2,32 \text{ \AA}$<br>$1,29 \text{ \AA}$ | $2,34 \text{ \AA}$<br>$1,29 \text{ \AA}$ |                                          |
| Pb                  | $d_1 = 2,92 \text{ \AA}$<br>$d_2 = 1,56 \text{ \AA}$ |                                          |                                          | $2,40 \text{ \AA}$<br>$1,31 \text{ \AA}$ |                                          |
| Bi                  | $d_1 = 2,38 \text{ \AA}$<br>$d_2 = 1,33 \text{ \AA}$ |                                          |                                          | $2,24 \text{ \AA}$<br>$1,25 \text{ \AA}$ |                                          |



gdzie  $a$  jest średnicą atomu. Dawniejsze bardziej uproszczone rozumowania E h r e n f e s t a, K e e s o m a i d e S m e d t a prowadziły do warunku zbliżonego  $d_1 = 0,814 a$ .

Zastosowanie powyższych wzorów do dyfrakcji promieni Röntgena w cieczach nie we wszystkich przypadkach doprowadziło do poprawnych wyników. Zwłaszcza w cieczach o bardziej skomplikowanej cząsteczce wyniki eksperymentalne wskazywały, że uproszczenia w omawianym modelu idą za daleko. W przypadku polerowanych metali czynniki komplikujące zjawisko schodzą jednak na plan dalszy. Metale są naogół jednoatomowe, w warstwie bezpostaciowej powstałej przez zgniecenie siatki krystalicznej podobnie ściśniony układ atomów jak w modelu P r i n s a jest jeszcze bardziej prawdopodobny niż w normalnej cieczy.

Dla stwierdzenia czy struktura powierzchniowych warstw polerowanych metali istotnie odpowiada omawianemu modelowi, dane eksperymentalne zostały zestawione w tablicy II z wartościami wyliczonymi z wzoru (2). Wartości średnic atomowych  $a$  są wzięte z „Strukturbericht” E w a l d a i H e r m a n n a <sup>37)</sup>. Druga kolumna zawiera liczby atomowe danych metali Z, ostatnia zaś różnice między wartościami teoretycznymi i eksperymentalnymi wyrażone w procentach.

T a b l i c a II,

|    | Z  | $a$ w Å           | $d_{\text{teor}} = 0,80 a$<br>w Å | $d_{\text{eksp}}$ w Å | $\frac{d_{\text{teor}} - d_{\text{eksp}}}{d_{\text{eksp}}}$ |
|----|----|-------------------|-----------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------------------|
| Al | 13 | 2,85 <sub>7</sub> | 2,28                              | 2,36                  | — 3%                                                        |
| Fe | 26 | 2,47 <sub>7</sub> | 1,98                              | 1,97                  | + 1%                                                        |
| Ni | 28 | 2,48 <sub>9</sub> | 1,99                              | 1,99                  | 0                                                           |
| Cu | 29 | 2,55              | 2,04                              | 1,97                  | + 3%                                                        |
| Ag | 47 | 2,88 <sub>4</sub> | 2,31                              | 2,24                  | + 3%                                                        |
| Cd | 48 | 2,97              | 2,38                              | 2,36                  | + 1%                                                        |
| Sn | 50 | 2,80              | 2,24                              | 2,24                  | 0                                                           |
| Au | 79 | 2,87 <sub>8</sub> | 2,30                              | 2,23                  | + 3%                                                        |
| Pb | 82 | 3,48              | 2,79                              | 2,92                  | — 4%                                                        |
| Bi | 83 | 3,11              | 2,48                              | 2,38                  | + 4%                                                        |

Jak widać z zestawienia, wartości eksperymentalne zmieniają się przy przejściu od metalu do metalu proporcjonalnie do średnic atomowych, tak jak tego wymaga wzór P r i n s a. Odstępstwa od proporcjonalności, nie przenoszące kilku procent, mieszczą się całkowicie w granicach możliwych do przewidzenia błędów doświadczalnych i niedokładności teorii, które są omówione szczegółowo poniżej.

#### a) Błędy pomiaru.

Dyskusja błędów tej kategorii jest w obecnym przypadku znacznie uproszczona ze względu na to, że takie błędy jak wahania napięcia, rozbieżność wiązki elektronów itp., które zazwyczaj musi się uwzględnić, tu można zaniedbać jako znikome w porównaniu z niedokładnością spowodowaną przez nieostrość obrazu dyfrakcyjnego. Wyliczenie górnej granicy tego błędu na drodze rachunkowej byłoby trudne, ale osiągalna dokładność da się ocenić przez porównanie danych rozmaitych autorów, stosujących tę samą metodę polerowania. Rzut oka na tablicę I wystarczy, by stwierdzić, że dane różnych autorów dla jednego i tego samego metalu nie odbiegają od siebie, w żadnym przypadku, więcej niż o 5%, co dowodzi, że wartość ta może być przyjęta jako górna granica błędów pomiaru. Odstępstwa od wzoru P r i n s a, zestawione w ostatniej kolumnie tablicy II, nie przekraczają tej granicy, co świadczy, że już same błędy pomiaru wystarczą, by je usprawiedliwić.

#### b) Oksydacja.

Po wykazaniu, że niepowodzenia poprzednich badaczy były spowodowane przede wszystkim oksydacją powierzchni w toku polerowania, narzuca się konieczność zbadania, czy czynnik ten nie pozostawał bez wpływu w obecnych badaniach. Wprawdzie przy metodzie polerowania opisaną powyżej preparaty były wystawione na działanie powietrza tylko przez bardzo krótki czas, zanim kamera została dostatecznie wypompowana, to jednak trudno było z góry wykluczyć, czy ślady oksydacji, które mogły wystąpić, nie wpływają w dostrzegalny sposób na wyniki. Próby były jedną drogą do rozstrzygnięcia.

W tym celu wypolerowane preparaty były wystawiane na działanie powietrza i poddawane co jakiś czas badaniom elektronowym, aby śledzić proces utleniania. Szybkość oksydacji wahała się w szerokich granicach, zależnie od rodzaju metalu i wilgotności atmosfery. W każdym razie jednak trudno było wykryć jakiejkolwiek zmiany w obrazie dyfrakcyjnym, jeśli preparat nie był wystawiony na działanie powietrza conajmniej przez kilka godzin. To dowodzi że oksydacja preparatów w toku pompowania kamery nie mogła wpłynąć na wyniki w sposób dostrzegalny.

Jest rzeczą godną uwagi, że proces oksydacji przebiegał znacznie szybciej, gdy powierzchnia została wystawiona na działanie powietrza na-

tychmiast po wypolerowaniu niż w przypadku preparatu przechowanego po wypolerowaniu przez jakiś czas w benzolu. Jeśli jednak preparat był wystawiony na działanie powietrza *podczas* polerowania, jak czynili wszyscy poprzedni badacze, oksydacja była zawsze natychmiastowa. Warstwy biorące udział w dyfrakcji elektronów były w tym przypadku utlenione całkowicie, gdyż dalsze wystawienie na działanie powietrza w temperaturze pokojowej nie miało już żadnego wpływu na obraz dyfrakcyjny. W wyższych temperaturach pojawiały się zazwyczaj ostre pierścienie, świadczące o utworzeniu się formy krystalicznej tlenku. Jedynie w przypadku srebra i złota wystawianie na działanie powietrza ani podczas ani po polerowaniu nie miało żadnego wpływu na obraz dyfrakcyjny.

#### c) Niedokładność teorii.

Jakkolwiek różnice między danymi uzyskanymi na drodze doświadczalnej i wartościami wyliczonymi z wzoru (2) mieszczą się w granicach błędów pomiaru, to jednak można pokazać, że przynajmniej w niektórych przypadkach, dałoby się uzyskać jeszcze lepszą zgodność, gdyby rachunki nie były zbyt uproszczone.

Wzór *Prinsa* można napisać w postaci:

$$I = f^2(Z, \theta) \cdot \varphi(a, \theta)$$

gdzie  $I$  jest natężeniem wiązki ugiętej pod kątem  $\theta$  a  $f$  jest funkcją, która wyraża zależność natężenia wiązki rozproszonej przez pojedynczy atom od kąta  $\theta$  (atomic scattering power). Wzór (2) jest wyliczony przy upraszczającym założeniu, że każdy z atomów rozprasza jednakowo intensywnie na wszystkie strony, czyli że  $f = \text{const}$ . Ściśle biorąc, wzór (2) określa jedynie maxima funkcji  $\varphi$ . W rzeczywistości, że względu na to, że rozmiary atomu są porównywalne z długością fali,  $f$  zmienia się z  $\theta$ , tak że do wartości wyliczonych z wzoru (2) należałoby dodać pewną naogół niewielką, poprawkę, której wielkość zależy od  $\frac{1}{f} \frac{df}{d\theta}$ . Kształt funkcji  $f$  zależy od rozmieszczenia ładunków w atomie i nie da się wyrazić zapomocą prostej formuły. Na drodze doświadczalnej znaleziono jednak, że krzywa  $f(\theta)$  przebiega tembardziej stromo, t. zn.  $\frac{1}{f} \frac{df}{d\theta}$  jest tem większe, im mniejsza jest liczba atomowa pierwiastka  $Z$  a dla danego  $Z$  im mniejsze będzie  $\theta$  czyli im większe  $d$ .

Istotnie, jak widać z tablicy II, wzór (2) dał za niskie wartości dla glinu, pierwiastka o najniższej liczbie atomowej z pośród badanych oraz dla ołowiu o najwyższej wartości  $d$ . W obydwu przypadkach wyżej wspomniana poprawka zbliżyłaby je do wartości eksperymentalnych.

Mogłoby się nasunąć pytanie, czy nie udałoby się uzyskać jeszcze lepszej zgodności z danymi eksperymentalnymi, gdyby przyjąć, że warstwy powierzchniowe nie są ściśle bezpostaciowe, lecz mikrokryształiczne, złożone z pokruszonych kryształków o minimalnych rozmiarach. Łatwo jednak pokazać na przykładzie metalu o bardziej złożonej strukturze, że tego rodzaju założenie nie da się tu zastosować. Np. każdy atom bizmutu ma w siatce krystalicznej trzech sąsiadów w odległości  $3,11 \text{ \AA}$  i trzech oddległych o  $3,47 \text{ \AA}$ . Gdyby warstwy powierzchniowe składały się z mikrokryształów zawierających choćby po kilka komórek elementarnych siatki krystalicznej, wówczas odstępów  $3,11 \text{ \AA}$  i  $3,47 \text{ \AA}$  występowałyby niemal równie często i każdy z nich dawałby odrębny układ kręgów na obrazie dyfrakcyjnym.

Rzeczywiście można było zauważyć rozmyte kręgi w przypadku preparatów bizmutu niezbyt dokładnie wypolerowanych. Dalsze polerowanie powodowało jednak, że pozostawały tylko dwie odpowiadające odstępowi  $3,11 \text{ \AA}$ . To wyklucza możliwość występowania choćby najdrobniejszych kryształów w warstwach powierzchniowych polerowanych metali.

#### Wnioski:

Struktura warstw przyległych do powierzchni metalicznej, wypolerowanej bez dostępu powietrza i innych czynników utleniających przedstawia ściśniony układ, pozątem nieuporządkowanych, atomów przypominający układ szrutu wsypanego do pudełka (close-packed arrangement). Struktura ta jest wspólna wszystkim polerowanym powierzchniom metalicznym, pomimo, że w stanie normalnym ustrój siatek krystalicznych rozmaitych metali wykazuje daleko idące różnice.

Natomiast w przypadku metali polerowanych w sposób powszechnie przyjęty, to znaczy w powietrzu, powierzchnia jest pokryta grubą warstwą bezpostaciowego tlenku danego metalu. Grubość tej warstwy przenosi wielokrotnie grubość zwyczajnych warstwek tlenków, którymi metale wystawione na działanie powietrza są zawsze pokryte.

Odstęp środków atomów i metali jest we wszystkich tlenkach bardzo zbliżony, to tłumaczy dlaczego wszyscy poprzedni badacze, nie biorąc na uwagę możliwości utlenienia przy polerowaniu na powietrzu, otrzymywali dla wszystkich niemal identyczne rozmiary obrazów dyfrakcyjnych.

### III. Struktura powierzchni odlewów \*).

§ 8. Podczas gdy problem stanu fizycznego powierzchni polerowanych przedstawiał jedno z typowych zagadnień związanych z odkształce-

\*) Praca wykonana wspólnie z C. F. Elam, Engineering Laboratory, Cambridge University.

niem struktury przez obróbkę mechaniczną, badania opisane w tym dziale dotyczą przypadku diametralnie przeciwnego. Chodziło tu o strukturę powierzchni świeżo utworzonych przez skrzepnięcie stopionego metalu w próżni. Pod uwagę była brana przytem jedynie powierzchnia swobodna, nie pozostająca w zetknięciu ze ścianami naczynia, w którym metal topiono. Powierzchnie te nie były przed badaniem wogóle dotykane i dzięki temu nie nosiły jeszcze śladów jakichkolwiek odkształceń przez działania mechaniczne. Żadne czynniki zewnętrzne nie przeciwdziałają swobodnemu wzrostowi kryształów na tego rodzaju „naturalnych” powierzchniach w jakśkrawym przeciwieństwie do powierzchni polerowanych gdzie, jak wykazano, działania mechaniczne doprowadzają do zupełnego zniszczenia struktury krystalicznej.

Przygotowane w ten sposób preparaty miedzi były poddawane zarówno badaniom elektronowym jak i röntgenowskim. Tak jedne jak i drugie wskazywały na obecność dużych kryształów, co zresztą było do przewidzenia ze względu na powolne chłodzenie preparatów. Pozatem jednak wyniki uzyskane temi dwiema metodami wykazywały charakterystyczne różnice. Podczas gdy elektronowe obrazy dyfrakcyjne świadczyły o wytworzeniu się pewnego szczególnego sposobu orientacji kryształów względem powierzchni, zdjęcia röntgenowskie przemawiały przeciw istnieniu jakichkolwiek uprzywilejowanych kierunków.

Z badań elektronowych wynikało, że kryształy miedzi na powierzchni badanych preparatów były ustawione równolegle do powierzchni albo płaszczyznami  $\{111\}$  albo  $\{100\}$  przyczem przypadki orientacji  $\{111\}$  były znacznie częstsze. Wedle danych röntgenowskich kryształy w tych samych preparatach były rozmieszczone zupełnie bezładnie. Świadczyło to, że zjawisko orientacji ogranicza się tylko do warstw bezpośrednio przyległych do powierzchni, tak cienkich, że decydując o wyglądzie elektronowego obrazu dyfrakcyjnego, były one bez wpływu na dyfrakcję promieni Röntgena wnikających głębiej. Na podstawie opisanych wyników trudno było jednak budować definitywnie wnioski co do czynników, które tę orientację wywołują. Dla oparcia rozumowania na obszerniejszym materiale doświadczalnym wykonano dodatkowo następujące próby:

a) Szereg preparatów miedzi o bardzo wysokim stopniu czystości utrzymywano przez dłuższy czas w próżni w temperaturze około 950° C to jest przeszło 100° poniżej temperatury topnienia. Preparaty te, poddane po ostygnięciu badaniu elektronowemu, wykazały również w warstwach powierzchniowych orientację  $\{111\}$  lub  $\{100\}$ , tak samo jak powierzchnia metalu skrzepniętego. Próby te wykonano dla rozstrzygnięcia, czy badania orientacja wytwarza się w czasie procesu skrzepięcia czy też samo działanie wysokiej temperatury wystarczy, by ją spowodować.

b) Dla sprawdzenia czy inne metale o zbliżonej strukturze zachowują się w podobny sposób, zbadano tytułem próby srebro. Wyniki były identyczne.

c) W wielu przypadkach, przy osadzaniu cienkich warstewek metalicznych przez elektrolizę, napyłanie katodowe czy parowanie w próżni, obserwowano, że świeże warstwy naśladują do pewnego stopnia strukturę podłoża, np. warstwy osadzone na pojedynczym kryształ kontynuują często strukturę monokrystaliczną. Nawet gdy struktura metalu osadzonego jest odmienna od struktury podłoża, wpływ podłoża jest często tak silny, że odkształca normalną strukturę osadzonego metalu. Finch i Quarrell<sup>38)</sup> stwierdzili n. p. odkształcenie siatki krystalicznej w cienkiej warstwie glin u osadzonej na platynie. Komórka elementarna siatki krystalicznej glinu miała wysokość normalną, ale podstawę skurczoną do rozmiarów odpowiadających siatce krystalicznej platyny.

Mając ten wpływ podłoża na uwadze, postanowiono zbadać, czy znalezione efekty orientacji w warstwach powierzchniowych wystąpią również i wtedy, gdy preparat będzie monokryształem o ścianach wyciętych tak, by nie były równoległe ani do  $\{111\}$  ani do  $\{100\}$ . W tym celu w pojedynczym kryształ miedzi wycięto ścianę  $\{110\}$  i następnie, podobnie jak w próbie (a), utrzymywano kryształ przez parę godzin w temperaturze 950° C. Gdyby wpływ podłoża przewycięzył badany efekt orientacyjny, wtedy elektronowy obraz dyfrakcyjny powinien odpowiadać płaszczyźnie  $\{110\}$ , w rzeczywistości jednak wszystkie zdjęcia dawały jedynie „odbicia” od  $\{111\}$  lub  $\{100\}$  podobnie jak w preparacie polikrystalicznym. Dowodzi to, że nawet na pojedynczym kryształ miedzi przez ograniczenie do temperatury bliskiej punktu topienia powstaje na powierzchni cienka warstewka kryształów zorjentowanych równolegle do powierzchni płaszczyznami  $\{111\}$  lub  $\{100\}$ , zupełnie niezależnie od orientacji głębszych warstw.

§ 9. Z opisanych rezultatów eksperymentalnych wynikało, że znalezione efekty ogranicza się wyłącznie do bezpośredniego sąsiedztwa powierzchni. Podejmując próbę wytłumaczenia zjawiska, należało więc przedewszystkiem wziąć pod uwagę zagadnienie, czy i w jakiej mierze dałoby się je zawiązać z działaniem sił czynnych na powierzchni, a więc głównie napięcia powierzchniowego. Łączenie zjawiska z działaniem napięcia powierzchniowego mogłoby się wydawać o tyle nieuzasadnione w pierwszej chwili, że rozgrywa się ono w fazie stałej. W ciele stałym ruchliwość cząsteczek jest ograniczona do minimum, tak, że normalnie wpływ napięcia powierzchniowego nie może się uwidatnić. W metalach jednak, zwłaszcza w temperaturach niezbyt odległych od punktu topnienia, ruchliwość atomów jest na tyle spotęgowana, że w niektórych przypadkach można efekt działania napięcia powierzchniowego bezpośrednio obser-

wować. Godne uwagi w tej dziedzinie są obserwacje Descha<sup>39)</sup>. Mikroskopowe kryształki złota w kształcie ośmiościanów o ostrych krawędziach, osadzone na płytce kwarcowej kurczyły się wyraźnie po podgrzaniu do 900°C, a więc do temperatury odległej jeszcze od punktu topnienia o przeszło 200°, przybierając w końcu formę kulek, mimo, że oczywiście cały czas pozostawały w fazie stałej.

Doświadczenie Descha demonstruje wyraźnie wpływ napięcia powierzchniowego w warunkach zbliżonych do tych, w jakich były przygotowywane preparaty w niniejszej pracy. Zresztą nawet sam fakt wytworzenia się odmiennej orientacji świadczy o pewnej swobodzie ruchu atomów metalu.

Ujawnienie się wpływu napięcia powierzchniowego było więc w tych warunkach nie tylko możliwe, lecz nawet wielce prawdopodobne. Powstaje z kolei pytanie, czy w wyniku działania napięcia powierzchniowego należy oczekiwać wytworzenia się pewnego rodzaju orientacji kryształów i czy kierunki orientacji dadzą się z góry przewidzieć.

Działanie napięcia powierzchniowego sprzyja powstaniu takiej konfiguracji, w której energia swobodna powierzchni jest jaknajmniejsza. Energia swobodna powierzchni liczona na centymetr kwadratowy jest różna dla rozmaitych ścian kryształu. Stąd bezpośredni wniosek, że pod wpływem napięcia powierzchniowego kryształki powinny ustawić się ścianami o najmniejszej energii swobodnej równolegle do powierzchni.

Zagadnienie, którym ścianom kryształu miedzi odpowiada najmniejsza energia swobodna powierzchni, jest już znacznie trudniejsza do rozstrzygnięcia.

Danych eksperymentalnych w tym kierunku nie posiadamy żadnych. Pomijając nawet ewentualne trudności techniczne wykonania, trudno jest w ogóle wymyślić schemat doświadczenia, któreby mogło dać jakieś liczbowe wartości. Born<sup>40)</sup>, Leonard — Jones<sup>41)</sup> i Dent<sup>42)</sup> wyliczyli wartości energii swobodnej dla poszczególnych ścian niektórych kryształów jonowych na drodze teoretycznej. Dla kryształów metalicznych brak jest nawet danych teoretycznych, tak, że trudno jest cokolwiek wnioskować o spodziewanych kierunkach orientacji; mimo że sam fakt orientacyjnego działania napięcia powierzchniowego nie ulega wątpliwości.

W tych warunkach sprowadzenie znanego efektu do działania napięcia powierzchniowego musi z natury rzeczy pozostać jedynie przypuszczeniem.

#### IV. Adsorbcja składników fazy stałej na powierzchni.

§ 10. Rolę napięcia powierzchniowego w fazie stałej udało się zaemonstrować w formie bardziej wyrazistej w innej klasie zjawisk o znacznie większej doniosłości praktycznej.

Jest rzeczą ogólnie znaną, że odporność wielu stopów metalicznych na czynniki chemiczne jest uzależniona od nieznacznych stosunkowo domieszek pewnych składników. Wystarczy wymienić kilka charakterystycznych przykładów:

Szybkość utleniania zarówno miedzi jak i mosiądzu w wysokich temperaturach zmniejsza się ogromnie przez dodanie do metalu niewielkich ilości glinu. Dunn<sup>43)</sup> stwierdził, że dodatek 1,9%, glinu do mosiądzu obniża szybkość oksydacji do  $\frac{1}{40}$  pierwotnej wartości. Wedle Vernona<sup>44)</sup> domieszka kadmu do srebra w tak małej ilości jak 1,75% czyni je po wypolerowaniu powierzchni odpornym na działanie związków siarki zawartych w powietrzu. Podobnie niektóre stale nie rdzewieją o niewielkiej zawartości niklu dopiero po wypolerowaniu powierzchni osiągają pełną odporność<sup>45)</sup>. W innych natomiast metalach, jak w ołowiu, analogicznie domieszki nie ulepszają w niczym własności korozyjnych. Zresztą odporność samej domieszki nie jest warunkiem wystarczającym — dodatek małych ilości metalu tak odpornego na działanie czynników chemicznych jak złoto jest przeważnie bez większego wpływu na odporność innych metali. Mimo ogromnej liczby danych empirycznych nie było dotąd żadnej reguły, któraby pozwoliła z góry przewidzieć, jaka domieszka może się okazać w danych warunkach użyteczna.

Omałowane zagadnienie łączy się ściśle z równie dobrze znanym faktem, że metale wchodzące w skład stopu są zazwyczaj reprezentowane w warstwie tlenków, wytworzonej na powierzchni przez ogrzanie, w innym stosunku, niżby to wynikało z przeciętnej zawartości danego składnika. Szczególnie dokładnie zostało to zjawisko zbadane w procesie utleniania mosiądzu i stali nie rdzewiejących.

Zarówno badania przeprowadzane metodami chemicznymi<sup>46)</sup>, <sup>47)</sup>, jak i przy zastosowaniu dyfrakcji elektronów<sup>48)</sup> prowadzą do zgodnego wniosku, że produkt utlenienia mosiądzu w wysokiej temperaturze składa się wyłącznie z tlenku cynku. Przy utlenianiu w niższych temperaturach przeważa natomiast tlenek miedzi.

Zjawiska tego typu w większości przypadków usiłowano tłumaczyć jako skutek wtórnych reakcji chemicznych, rozgrywających się na powierzchni. Dunn, który jako jeden z pierwszych przeprowadzał systematyczne badania w tym kierunku, tłumaczy brak tlenku miedzi na powierzchni utlenionego mosiądzu redukcją  $\text{Cu}_2\text{O}$  względnie  $\text{CuO}$  przez cynk. By uzasadnić brak miedzi zmuszony on jest przyjąć pięć kolejnych etapów zjawiska<sup>49)</sup>:

- (1) Dyfuzja tlenu przez warstwę tlenku.
- (2) Oksydacja powierzchni metalu (pod warstwą tlenku).



- (3) Dyfuzja cynku na powierzchnię metalu.
- (4) Redukcja tlenku miedzi przez cynk.
- (5) Dyfuzja miedzi do wnętrza metalu.

Utlenianie mosiądzu rozważane z tego punktu widzenia byłoby procesem dość zawiłym, pozatem niektóre z przyjętych założeń wydają się dość sztuczne. Np. przypuszczenie, że cynk i miedź dyfundują w przeciwnych kierunkach, nie jest poparte żadnym argumentem.

Inni<sup>47), 48)</sup> próbowali połączyć raczej zjawiska ze stosunkowo dużą prężnością pary nasyconej cynku w temperaturach, w których doświadczania były wykonywane. Pary cynku kondensowałyby po utlenieniu na powierzchni w postaci ZnO. Ściśle biorąc, wytłumaczenie efektu na tej drodze wymagałoby również przyjęcia paru dodatkowych założeń bynajmniej nie oczywistych, jak np. cynk dyfunduje przez warstwę tlenku szybciej niż miedź. Zresztą analogiczne zjawiska w formie jeszcze bardziej uderzającej stwierdzono również w przypadku stopów takich metali, które nie wykazują większych różnic co do prężności pary nasyconej.

Szczególnie interesujące są wyniki uzyskane przy pomocy dyfrakcji elektronów przez I. I t a k a i S. M i y a k e<sup>50), 51)</sup>. Badając stopy miedzi i berylu o rozmaitych składach, stwierdzili oni, że jeśli tylko ilość berylu przekracza 1%, na powierzchni tworzy się po ogrzaniu wyłącznie BeO bez śladów tlenku miedzi. Zachowanie się stopów miedzi z glinem było podobne, ale minimalna zawartość glinu potrzebnaby na powierzchni wytworzyła się warstwa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wynosiła 3%. Na stopach o tak małej zawartości glinu, utlenianych w palniku Bunsena, warstwa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tworzyła się tylko w miejscach objętych płomieniem, gdzie temperatura była wyższa, a stężenie tlenu mniejsze, podczas gdy tuż obok, gdzie dostęp powietrza nie był utrudniony, tworzył się CuO. I t a k a i M i y a k e cytują te zjawiska jako pewnego rodzaju curiosum, nie podejmując nawet próby ich wytłumaczenia.

§ 11. W rozważaniach, dotyczących zjawisk omawianych w poprzednim paragrafie, spotykamy u wszystkich autorów milczące założenie, że *przed utlenieniem składniki stopu są reprezentowane na powierzchni w tym samym stosunku ilościowym co wewnątrz*, czyli że koncentracja na powierzchni jest identyczna z tą, jaką się otrzymuje drogą chemicznej analizy. Założenie to na pierwszy rzut oka mogłoby się wydawać niemal oczywiste, mimo to jednak kilka doświadczeń wykonanych na próbę wykazało, że w większości przypadków nie odpowiada ono rzeczywistości.

Preparat miedzi zawierającej 0,01% siarki został wygładzony papierem szmerglowym, a następnie wytrawiony w kwasie azotowym. Wytrawienie odsłoniło warstwy głębsze, których struktura nie była odkształ-



Rys. 5.



Rys. 7.



cona wygładzaniem. Poddany badaniu elektronowemu preparat dał normalny obraz dyfrakcyjny miedzi (Rys. 3), taki sam, jaki się otrzymuje przy badaniu röntgenowskim, co świadczy, że struktura warstw przyległych do powierzchni świeżo utworzonej jest istotnie identyczną ze strukturą warstw głębszych.

Sytuacja zmienia się jednak z chwilą, gdy stworzymy warunki sprzyjające dyfuzji, umożliwiającej przegrupowanie poszczególnych składników. Ilustrują to dobitnie następujące doświadczenia:

Poprzedni preparat został poddany czterogodzinnemu ogrzewaniu w próżni w temperaturze 800<sup>0</sup> C. Zbadany następnie dał obraz dyfrakcyjny zupełnie inny, reprodukowany na rysunku 5. Po bliższym zbadaniu okazało się, że obraz ten odpowiada strukturze covellinu CuS. Pierścienie miedzi znikły zupełnie, co dowodzi, że metaliczna miedź została wyparta przez siarczek z warstw najbliższych powierzchni aż do głębokości co najmniej kilkudziesięciu Angströmów. W ten sposób stężenie składnika, którego przeciętna zawartość w całym preparacie wynosi ułamek procentu, osiąga na powierzchni praktycznie 100%.

Ten sam efekt można osiągnąć bez podwyższenia temperatury przyspieszając dyfuzję innymi sposobami.

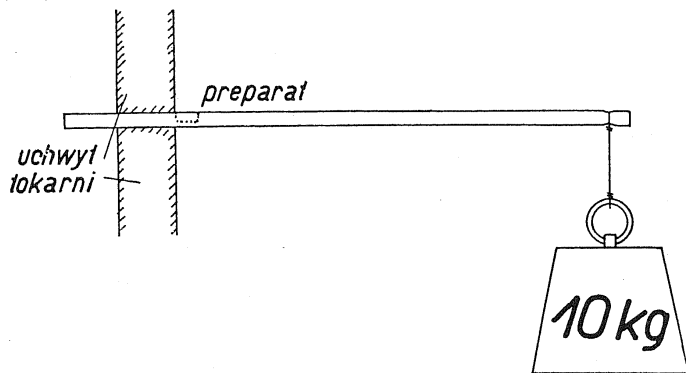
Jakkolwiek dane empiryczne co do dyfuzji w metalach są dość liczne, to jednak rola rozmaitych czynników wchodzących w grę w tem zjawisku nie została jeszcze w pełni wyświetlona.

Z tych ogólnikowych danych, jakie posiadamy, wynika jednak bezprzeczenie, że wszelkie rozluźnienie czy odkształcenie struktury krystalicznej metalu przyspiesza dyfuzję w olbrzymim stopniu, nieraz dziesiątki tysięcy razy. Jako charakterystyczny przykład mogą służyć dane Hevesy'ego i Obrutshewy<sup>52)</sup> o dyfuzji izotopu radioaktywnego ołowiu, toru B przez ołów. Dla normalnego ołowiu drobnokrystalicznego znaleziono w temperaturze 324<sup>0</sup> C współczynnik dyfuzji  $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{dobe}$ , podczas gdy w przypadku pojedynczego kryształu ołowiu współczynnik dyfuzji w tej samej temperaturze wynosił zaledwie  $2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{dobe}$ .

Można więc było oczekiwać, że przy rozluźnieniu struktury krystalicznej np. przez wielokrotne zginanie w różnych kierunkach, możność przegrupowania składników zostanie zrealizowana równie dobrze, jak przez podwyższenie temperatury. Praktycznie przeprowadzono próbę wten sposób, że pręt z poprzednio badanego gatunku miedzi (0,01% S), po wytrawieniu w kwasie azotowym, osadzono w tokarni i wprawiono go w szybki ruch obrotowy, obciążając równocześnie swobodny koniec, jak wyobraża schematycznie rysunek 6.

Pręt miał przekrój kwadratowy o boku 1 cm. Odległość od uchwytu tokarni do punktu zawieszenia ciężaru wynosiła 12 cm. Obracający się pręt

poddawano obciążeniu przez kilkanaście minut, chłodząc swobodny koniec całej czas wodą, by zapobiec utlenieniu powierzchni. Następnie wykrojono preparat w miejscu zaznaczonym na rysunku, tuż obok uchwytu tokarni i poddano go badaniu elektronowemu. Wynik był zgodny z oczekiwaniem, na powierzchni znajdował się wyłącznie siarczek miedzi.



Rys. 6.

Do tego samego wyniku doprowadziła i trzecia metoda, technicznie najłatwiejsza do przeprowadzenia a mianowicie polerowania powierzchni. Wpływ polerowania jest przypuszczalnie złożony. Znaczne podwyższenie temperatury na samej powierzchni, zupełne zniszczenie struktury krystalicznej w warstwach do powierzchni przyległych, oraz pewne odkształcenie struktury warstw nieco głębszych przez nacisk, oto czynniki, z których każdy działa w kierunku przyspieszenia dyfuzji.

Zarówno preparaty z miedzi zawierające 0,01% jak i 0,005% siarki dawały, po wypolerowaniu agatem pod benzolem, zawsze obraz dyfrakcyjny CuS. Natomiast miedź elektrolityczna przetopiona, w której analiza chemiczna nie wykryła obecności siarki, dawała normalny rozmyty obraz dyfrakcyjny polerowanego metalu, identyczny z reprodukowanym na rysunku 4.

Zupełnie podobne wyniki osiągnięto w przypadku mosiądzu oraz stopu miedzi z berylem.

Mosiądz o składzie 71% Cu i 29% Zn został wypolerowany agatem pod benzolem, a następnie zanurzony na 15 minut w roztworze siarczku

amonowego. Obraz dyfrakcyjny uzyskany na spreparowanej w ten sposób powierzchni odpowiadał strukturze wurcytu ZnS. Dowodzi to, że na powierzchni polerowanego mosiądzu znajduje się cienka warstwa czystego cynku.

Stop o składzie 98% Cu, 2% Be, utleniony w palniku Bunsena, dał zgodnie z wynikami I t a k a i M i y k e, obraz dyfrakcyjny BeO (rysunek 7). Można było jednak stwierdzić, że beryl koncentruje się na powierzchni już przed utlenieniem. Obraz dyfrakcyjny polerowanej powierzchni stopu składał się z dwóch rozmytych kręgów o promieniach odpowiadających wartościom  $d_1 = 1,84 \text{ \AA}$ ,  $d_2 = 1,11 \text{ \AA}$  (p. str. 12). Po wstawieniu  $d_1$  we wzór P r i n s a otrzymujemy na średnicę atomu metalu znajdującego się na powierzchni  $a = 2,30 \text{ \AA}$ . Średnica atomu Cu wynosi  $2,55 \text{ \AA}$ , atomu Be  $2,23 \text{ \AA}$ . Znaleziona wartość odpowiada zatem, w granicach błędów pomiaru (do 5%) rozmiarom atomu berylu, co przemawia za obecnością warstewki czystego berylu na powierzchni badanego stopu.

§ 12. Opisane doświadczenia wykazują w przekonujący sposób, że zjawisko zagęszczania się niektórych składników na powierzchni nie jest, a przynajmniej nie musi być, wywołane przez wtórne reakcje chemiczne. Chociaż na powierzchni świeżo utworzonej koncentracja składników jest identyczna z koncentracją w warstwach głębszych, to jednak ten stan rzeczy zmienia się natychmiast, jeśli jakimkolwiek sposobem umożliwimy swobodne przegrupowanie atomów. Jeden ze składników wykazuje wówczas tendencję do zagęszczania się na powierzchni i wypiera stamtąd inne, praktycznie zupełnie. Jest rzeczą nieistotną przytem, czy na powierzchni rozgrywa się jakaś reakcja chemiczna czy nie. Efekt ten musi więc być uważany za zjawisko czysto fizyczne i jego źródeł można się doszukiwać jedynie w fizycznych własnościach składników stopu.

Chociaż opisywane w niniejszej pracy samorzutne zagęszczanie się jednego ze składników fazy stałej na powierzchni nie było dotąd obserwowane, to jednak znamy oddawna analogiczne zjawisko w cieczach i samo przez się nasuwa się przypuszczenie, że czynniki, które wywołują, są w obydwu przypadkach identyczne.

Adsorbcja składników fazy ciekłej na powierzchni została przewidziana przez J. W. G i b b s a <sup>53)</sup> i J. J. T h o m s o n a <sup>54)</sup> na gruncie rozważań dotyczących napięcia powierzchniowego. Jest rzeczą konieczną bowiem dla zadośćuczynienia warunkowi, że układ osiąga stan równowagi wtedy, gdy energia swobodna ma wartość minimalną, by na powierzchni

gromadził się ten składnik, którego napięcie powierzchniowe jest najmniejsze. Wniosek ten został wielokrotnie sprawdzony doświadczalnie, między innymi należy zanotować na tem polu badania L e w i s a<sup>55)</sup>,<sup>56)</sup>,<sup>57)</sup>, M c B a i n a<sup>58)</sup>, D o n n a n a i B a r k e r a<sup>59)</sup>.

Jakkolwiek w powyższych rozważaniach były brane pod uwagę wyłącznie ciecze, to jednak w całym rozumowaniu niema żadnych przesłanek, któreby nie pozwoliły na wypowiedzenie tego samego wniosku w odniesieniu do fazy stałej. Ograniczona ruchliwość fazy stałej może proces adsorpcji jedynie opóźnić, opisane doświadczenia pokazują jednak, że proces dyfuzji można przyspieszyć na tyle, by stan równowagi osiągnąć w stosunkowo krótkim czasie.

Dla wykazania, że w tych konkretnych przypadkach, o których była mowa, zagęszczenie się jednego ze składników na powierzchni jest istotnie spowodowane przez te same czynniki, co w fazie ciekłej, konieczna jest znajomość danych o napięciu powierzchniowym tych ciał. Napotykamy tu na trudności, podobne do omawianych w poprzednim rozdziale w związku z brakiem możliwości, pomiaru napięcia powierzchniowego ciał stałych. Szczególnie w tym przypadku jesteśmy w możliwości wyciągnięcia pewnych wniosków na drodze pośredniej.

C. H. D e s c h, któremu zawdzięczamy opisane poprzednio badania nad kurczeniem się kryształów złota pod wpływem napięcia powierzchniowego, zwrócił uwagę na charakterystyczną zależność kształtu kryształów metalicznych od napięcia powierzchniowego danego metalu w stanie ciekłym. Podkreśla on mianowicie, że miedź, złoto i srebro, które posiadają w stanie ciekłym najwyższe wartości napięcia powierzchniowego, wykazują wyraźną tendencję do zaokręglania krawędzi kryształów, w przeciwieństwie do antymonu na przykład, którego napięcie powierzchniowe w stanie ciekłym jest stosunkowo niewielkie. D e s c h widzi w tem wskazówkę, że wartości napięcia powierzchniowego danych metali w stanie stałym są w pewnym przybliżeniu proporcjonalne do wartości w stanie ciekłym. Uzasadnia on prawdopodobieństwo słuszności tego przypuszczenia przez zestawienie zmierzonych wartości napięcia powierzchniowego niektórych ciekłych soli, w pobliżu punktu topnienia, z wartościami wyliczonymi na drodze teoretycznej przez L e n n a r d - J o n e s a i M i s s D e n t<sup>41)</sup> dla stanu stałego tych substancji. Wartości te zawiera tablica III<sup>60)</sup>.

Istotnie można zauważyć, że przy przejściu od jednej substancji do drugiej wartości napięcia powierzchniowego dla fazy stałej i ciekłej zmieniają się w podobnym stosunku.

T a b l i c a III.

|       | Napięcie powierzchniowe dyn/cm |             |
|-------|--------------------------------|-------------|
|       | stan stały                     | stan ciekły |
| Na F  | 5100                           | 201,6       |
| Na Cl | 3000                           | 114,1       |
| Na Br | 2800                           | 106,5       |
| Na J  | 2350                           | 88,2        |
| KF    | 3200                           | 143,2       |
| KCl   | 2050                           | 97,4        |
| KBr   | 1950                           | 88,8        |
| KJ    | 1500                           | 78,3        |

Wartości napięcia powierzchniowego ciekłych metali w pobliżu punktu topnienia są zawarte w tablicy IV).

T a b l i c a IV.

|         |            |
|---------|------------|
| Antymon | 350 dyn/cm |
| Bismut  | 378 "      |
| Ołów    | 452 "      |
| Rtęć    | 465 "      |
| Cyna    | 526 "      |
| Kadm    | 630 "      |
| Cynk    | 758 "      |
| Srebro  | 923 "      |
| Złoto   | 1103 "     |
| Miedź   | 1128 "     |

Co do innych metali brak jest danych doświadczalnych. Napięcia powierzchniowe zarówno wszystkich związków jak i pierwiastków niemetalicznych są mniejsze od wartości dla metali.

Przyjawszy na próbę hipotezę Descha o przybliżonej proporcjonalności napięć powierzchniowych w stanie stałym i ciekłym, możemy bardzo łatwo uzasadnić na podstawie liczb zebranych w tablicy IV wszystkie pozornie niezwiązane i uważane niekiedy za wręcz zagadkowe obserwacje opisane we wstępnym paragrafie niniejszego rozdziału.

Rzuca się w oczy przedewszystkiem rekordowa wartość napięcia powierzchniowego miedzi. W związku z tem należy oczekiwać, że wszelkie domieszki powinny wypierać miedź z powierzchni. Istotnie zjawisko to obserwujemy w mosiądzu, w stopach z berylem, z glinem, jak również w miedzi z domieszką siarki. Wszystkie te spostrzeżenia dadzą się więc doskonale uzasadnić odsorbicją wywołaną różnicą napięć powierzchniowych.

Uderza dalej niemal równie wysoka wartość napięcia powierzchniowego złota. Należy zatem oczekiwać, że drobne domieszki złota w metalach o mniejszem napięciu powierzchniowym nie będą koncentrowały się na powierzchni, lecz wprost przeciwnie będą z niej wypierane, nie można więc spodziewać się po nich ulepszenia własności korozyjnych, co jest zresztą zgodne z danymi doświadczalnymi.

Napięcie powierzchniowe kadmu jest znacznie niższe niż srebra. Tymaczy to wspomniane we wstępie obserwacje Vernona. Polerowanie przyspiesza osiągnięcie stanu równowagi i prawdopodobnie pociąga za sobą powłeczenie srebra cienką warstwą kadmu, która chroni je przed działaniem związków siarkowych.

Polerowanie stali nie rdzewiejących wywołuje prawdopodobnie zagęszczenie się niklu na powierzchni, czyniąc ją bardziej odporną. Jak dotąd brak jest jednak danych o napięciu powierzchniowym zarówno żelaza jak i niklu.

Jeśli na powierzchni, równoległej z procesem zagęszczenia się jakiegoś składnika, rozgrywa się równocześnie jakaś reakcja chemiczna, jak np. utlenianie przy ogrzewaniu stopu w powietrzu, wówczas przebieg zjawiska zależy od tego, czy składnik gromadzący się na powierzchni dopływa w jednostce czasu w większych ilościach, niż te, które są konsumowane w reakcji, czy naodwrot. O składzie tworzącego się produktu reakcji decyduje zatem zarówno szybkość reakcji jak i szybkość dyfuzji.

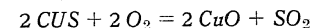
Znajdujemy tu wytłumaczenia faktu, że na mosiądzu tworzy się w niższych temperaturach przeważnie tlenek miedzi, w wyższych natomiast tlenek cynku. Widocznie prędkość dyfuzji cynku przez mosiądz wzrasta z temperaturą szybciej niż prędkość reakcji utleniania. Jest to zresztą zgodne z danymi z innych źródeł o gwałtownym wzroście szybkości dyfuzji w metalach z temperaturą. Dla przykładu wystarczy wspomnieć o doświadczeniach van Liewpota<sup>61)</sup>, który stwierdził, że szybkość dy-

fuzji molibenu w wolframie wzrasta w przybliżeniu proporcjonalnie do 19-tej potęgi temperatury.

Wyniki Iitaka i Miyake, dotyczące utleniania stopu miedzi z glinem w palniku Bunsena, dadzą się również doskonale wytłumaczyć z tego punktu widzenia. W płomieniu, gdzie stężenie tlenu jest mniejsze, szybkość reakcji była mniejsza, dlatego dopływ Al na powierzchnię wystarczał do wytworzenia  $Al_2O_3$ . Natomiast poza płomieniem dopływ powietrza nie był tamowany, przebieg reakcji był szybszy niż dopływ glinu, stąd przewaga CuO w produkcie reakcji.

Wykonanie doświadczenia rzucają także pewne źródło na szereg zjawisk z dziedziny korozji materiałów poddanych działaniu zmiennych napięć, w której, jak dotąd, jesteśmy zdani wyłącznie na niepowiązane dane empiryczne. Istnieje szereg doświadczeń wykazujących, że w przypadku materiałów poddanych napięciom mechanicznym szybkość korozji bywa w wielu przypadkach inna i co ciekawsze, produkty utlenienia są często odmienne niż w normalnych warunkach. Udowodniwszy, że pod wpływem zmiennych napięć, niektóre domieszki gromadzą się do powierzchni, można te zjawiska uzasadnić, jako wynik wtórnych reakcji chemicznych. Efekt ten ilustruje następujące, dodatkowo wykonane doświadczenie:

Preparat z miedzi zawierającej 0,01% S został wypolerowany pod benzolem a następnie ogrzany i utrzymywany przez godzinę w powietrzu w temperaturze 85°C. Po zbadaniu, na powierzchni znaleziono warstwę CuO, podczas gdy normalnie produktem utlenienia miedzi w tej temperaturze jest  $Cu_2O$ . Widocznie pod wpływem polerowania zebrał się na powierzchni CuS a ten, uległszy następnie utlenieniu, w myśl reakcji:



pozostawił na powierzchni warstwę CuO.

W analogiczny sposób przebiega prawdopodobnie zjawisko i w innych przypadkach, w których zauważono anomalje przy utlenianiu materiałów poddanych napięciom mechanicznym.

Inną technicznie ważną dziedziną, w której proces adsorpcji może odgrywać dużą rolę, jest problem stopów łożyskowych. Należy oczekiwać, że tarcie osi o łożysko przyspieszy dyfuzję w jeszcze większym stopniu niż polerowanie. Zagęszczenie się jednego ze składników na powierzchni powinno nastąpić niemal momentalnie i w rezultacie, koncentracja na powierzchni będzie daleko odbiegała od przeciętnego składu materiału łożyskowego.

Jest rzeczą oczywistą, że posługiwanie się w tych przypadkach danymi napięcia powierzchniowego, zaczerpniętymi z pomiarów w stanie cie-

kłym, może mieć co najwyżej znaczenie orjentacyjne, droga taka jest po-niekąd złem koniecznym przy braku jakichkolwiek metod, któreby pozwo-liły na zmierzenie napięcia powierzchniowego w stani stałym. Należy jed-nak zauważyć, że opisane tutaj zjawisko może naodwrot służyć, jeśli nie do pomiaru, to w każdym razie do porównywania napięć powierzchniowych rozmaitych metali w stanie stałym.

Sporządzając dwuskładnikowe stopy rozmaitych metali i badając, które z nich wypierają dany metal z powierzchni, można ustalić nierówno-ści pozwalające na ułożenie metali w szereg według wzrastającego napięcia powierzchniowego. Dysponując takim szeregiem, będzie można zawsze prze-widzieć, który ze składników dowolnego wieloskładnikowego stopu będzie się zagęszczał na powierzchni. Będzie to oczywiście ten składnik, który po-przedza wszystkie inne w omawianym szeregu.

Praca mająca na celu porównanie napięć powierzchniowych w stanie stałym dla możliwie dużej liczby metali jest obecnie w toku w Zakładzie Fizycznym U. J. Można oczekiwać, że wyniki tej pracy pozwolą na oce-nę napięć powierzchniowych szeregu technicznie ważnych metali jak żela-zo, nikiel, glin, chrom, co do których, ze względu na trudności techniczne pomiaru, brak jest nawet danych dla fazy ciekłej, i pozwolą równocześnie na stwierdzenie, w jakiej mierze założenie o przybliżonej proporcjonalności napięć powierzchniowych w fazie stałej i ciekłej jest słuszne dla metali.

## V. Technika dyfrakcji elektronów.

§ 13. Dość rozpowszechnione jest niesłuszne mniemanie, że badania nad dyfrakcją elektronów są połączone z wielkimi trudnościami technicz-nymi. Opinia ta jest w dużej mierze przesadzona. Przy użyciu nowoczes-nych pomp dyfuzyjnych i dzisiejszych smarów o znikomej prężności pary nasyconej, technika robót próżniowych jest tak ułatwiona, że zwłaszcza w dziedzinie elektronów szybkich, które niemal wyłącznie wchodzą w grę w zastosowaniach praktycznych, nie natrafiamy na żadne istotne trudności technicznej natury.

Przez t. zw. „szybkie” elektrony rozumiemy zazwyczaj promienie ka-todowe, przyspieszane różnicą potencjałów ponad 10000 V. Przy badaniach struktury w większości przypadków bywały stosowane napięcia od 25000 do 100000 V, a więc tego samego rzędu co w badaniach röntgenowskich. Źródła napięcia z instalacji röntgenowskich mogą być zatem z powodze-niem stosowane również w aparaturach elektronowych. Rzeczą najbardziej istotną jest stałość napięcia, natomiast co do natężenia prądu wymagania są skromniejsze nawet niż w przypadku promieni Röntgena. Kamery elek-tronowe nie pobierają zazwyczaj więcej niż kilka miliamperów, tak że na-

wet większe cewki indukcyjne z turbinowymi przerywaczami, są często wy-starczającymi źródłami napięcia, oczywiście po wyprostowaniu prądu ke-notronem i przy zastosowaniu odpowiedniego kondensatora do wygładzania impulsów.

W konstrukcji samej kamery najwięcej może trudności technicznych nastręcza wymaganie, by zarówno klisza jak i preparat były poruszane zzewnątrz, podczas gdy we wnętrzu kamery panuje stosunkowo wysoka próżnia. Pożądane jest przytem, by preparat miał kilka stopni swobody. Potrzebne ruchy wykonywamy za pośrednictwem doszlifowanych do siebie części metalowych, uszczelnionych smarem. Nieznaczne ilości powietrza, które przedostają się przez szlify, są natychmiast wypompowywane przez szybko działającą pompę. Techniczne szczegóły wykonania różnią się oczy-wiście znacznie w rozmaitych kamerach, bliższe dane o szczegółach budo-wy różnych typów kamer elektronowych można znaleźć w następujących pracach: <sup>62)</sup>, <sup>63)</sup>, <sup>64)</sup>, <sup>65)</sup>, <sup>66)</sup>, <sup>67)</sup>.

Jako przykład zamieszczony jest poniżej szczegółowy opis kamery, zbudowanej w Zakładzie Fizycznym U. J., przy pomocy której została wy-konana praca opisana w poprzednim rozdziale. Kamera ta jest zblizona, do typu opisanego przez T h o m s o n a i F r a z e r a <sup>62)</sup>. Podobnie jak w każdej kamerze elektronowej można w niej wyróżnić trzy zasadnicze części:

1) Część, w której odbywają się wyładowania, w tej części elektro-ny, przyspieszane różnicą potencjałów na elektronach, nabywają odpowie-dnich prędkości.

2) Komora, w której znajduje się preparat, oraz mechanizm pozwala-jący na przesuwanie go i obracanie w dwóch płaszczyznach t. j. na zmianę kąta podania i azymutu.

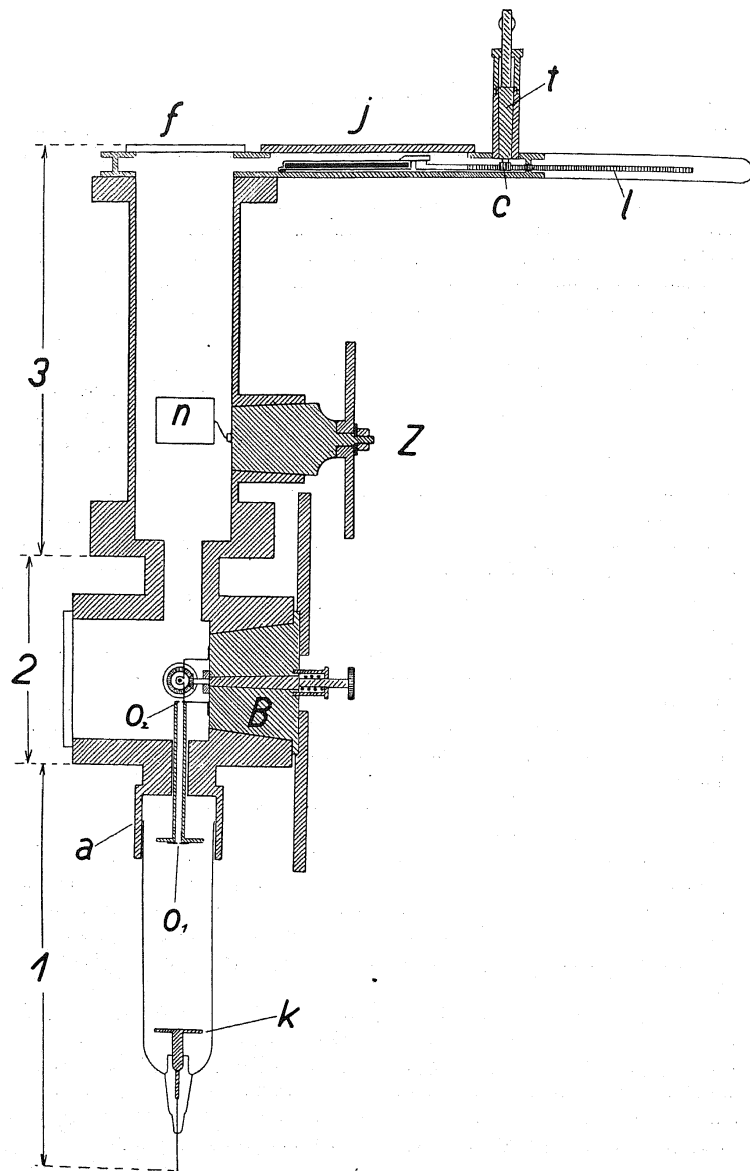
3) Urządzenie do fotografowania obrazów dyfrakcyjnych.

Części te są zaznaczone na rysunku 8. kolejno liczbami 1, 2, 3.

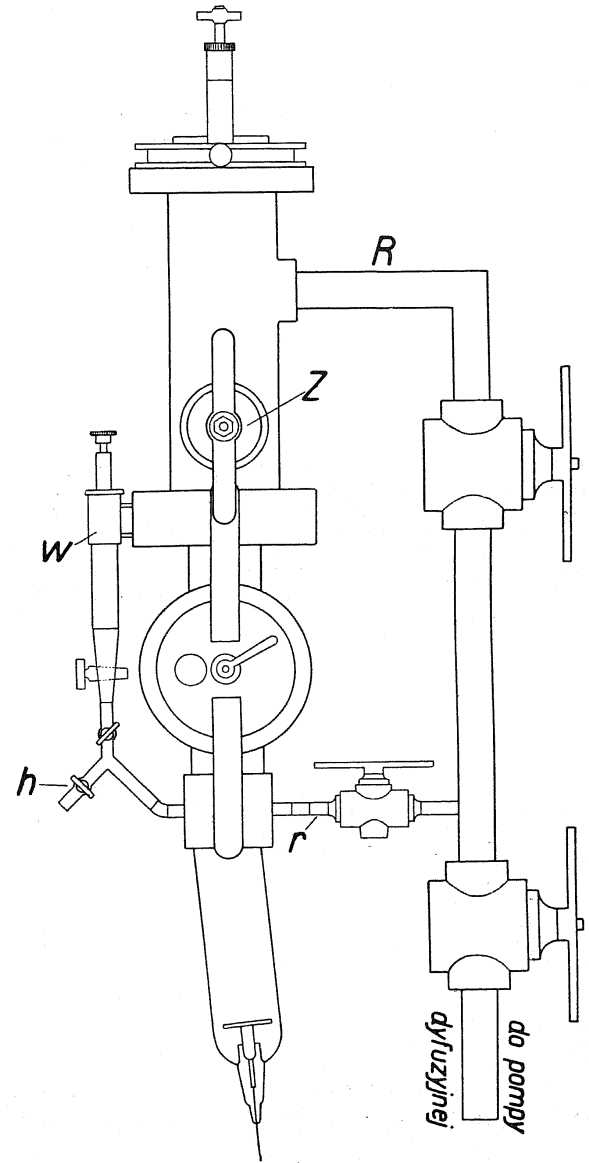
Źródłem elektronów w omawianej kamerze jest rura jonowa o zimnej katodzie (*k*). Anoda (*a*) stale uziemiona wraz z całą kamerą, ma w środku otworek o średnicy 0,1 mm (*O*<sub>1</sub>) elektrony, które przeszły przez ten otwo-rek przebiegają następnie przez kanałik, wydrążony w anodzie, zakończony w odległości 11 cm. drugą przesłoną z otworkiem (*O*<sub>2</sub>) o tej samej śre-dnicy.

W rurze jonowej musi panować stosunkowo wysokie ciśnienie rzędu 10<sup>-3</sup> mm., podczas gdy w innych częściach kamery powinna być jaknajlep-sza próżnia. Uzyskuje się to wpuszczając do części (1) ciągłym strumie-niem niewielkie ilości powietrza za pośrednictwem precyzyjnego wentyla redukcyjnego (*w*) rys. 9. Powietrze to jest stale wypompowywane przez rurkę (*r*) tak, że szybko ustala się pewien stan równowagi. Regulując do-



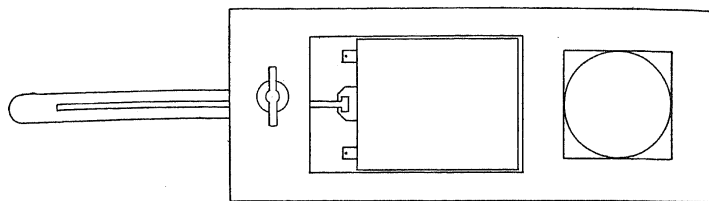


Rys. 8.



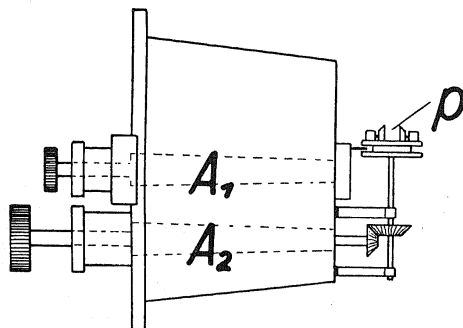
Rys. 9.

stęp powietrza można uzyskać każde żądane ciśnienie. Część (1) komunikuje się z resztą kamery jedynie za pośrednictwem otworków ( $O_1$ ) i ( $O_2$ ), dzięki temu dopływ powietrza do (1) praktycznie wogóle nie psuje próżni w częściach (2) i (3), które są pompowane równoległe przez rurę (R).



Rys. 10.

Jak widać z rysunku 9, katoda wraz z całą rurą jonową jest lekko nachylona względem anody. Magnes, umieszczony obok kamery, odchyła wiązkę elektronów i równocześnie „filtruje” ją. Elektrony, które uległy zderzeniom z cząsteczkami gazu i straciły częściowo na prędkości, ulegają silniejszemu odchyleniu w polu magnetycznym i nie trafiają już w otwór ( $O_2$ ). W ten sposób prędkości elektronów przedostających się pod postacią bardzo smukłej wiązki do dalszych części kamery, są w znacznym przybliżeniu jednakowe, czyli jak się wyraża niekiedy, wytworzona wiązka elektronów jest monochromatyczna.



Rys. 11.

Najważniejszą częścią składową komory (2) jest lekko stożkowy doszlifowany blok mosiężny (B), w którym znajduje się mechanizm do prze-

suwania i obracania preparatu. Kąt padania zmieniamy przez obrót całości (R). Szczegóły urządzenia do zmiany azymutu i do przesuwania preparatu są zilustrowane na rysunku 11. Stożkowe osi ( $A_1$ ) i ( $A_2$ ) są również doszlifowane i uszczelnione smarem. Sposób działania mechanizmu jest widoczny z rysunku. Uchwyt na preparat (p) pozwala zarówno na przytwierdzenie preparatu masywnego do dyfrakcji przez „odbicie” jak i cienkiej błonki na siatce drucianej do „prześwietlenia”.

Uległszy dyfrakcji na preparacie, wiązka elektronów przechodzi do części (3) i natrafia w końcu na płytę fluoryzującą (f).

Jeśli preparat jest pojedynczym kryształem, obraz dyfrakcyjny składa się z punktów, które można bezpośrednio obserwować na płycie fluoryzującej, a nawet w przybliżeniu mierzyć ich odległości bez fotografowania. W przypadku preparatów polikrystalicznych obrazy dyfrakcyjne składają się z pierścieni. Intensywność pierścieni nie zawsze jest wystarczająca, zwłaszcza przy dyfrakcji przez odbicie, by można je na płycie fluoryzującej bezpośrednio obserwować. W tych przypadkach płyta fluoryzująca służy jedynie do kontroli ustawienia powierzchni preparatu stycznie do wiązki elektronów a szczególnie obszaru dyfrakcyjnego można odczytać dopiero po sfotografowaniu.

Przed zdjęciem obracamy (z) o  $90^\circ$ , dzięki czemu przesłona (n) wchodzi w drogę wiązki elektronów, odcinając dostęp do części (3) kamery. Następnie przesuwamy płytę fotograficzną pod płytę fluoryzującą przy pomocy mechanizmu złożonego z dokładnie doszlifowanego trzona (t), kółka zębatego (c) i kremaljer (l). Gdy płyta znajdzie się we właściwej pozycji, obracamy (ż) do pierwotnego położenia i wystawiamy płytę przez krótki czas na działanie elektronów. Zależnie od natężenia prądu, czułości płyt i jakości preparatu czas ekspozycji waha się od ułamka sekundy do jednej minuty.

Po zdjęciu wpuszczamy kurkiem (h) powietrze do kamery i wyjmujemy płytę fotograficzną po podniesieniu pokrywy (j), która jest przycięta do kamery czterema śrubami. Pod pokrywą znajduje się uszczelnienie gumowe.

Zdjęcia wykonywano na kliszach fotomechanicznych „Alfa”.

Na zakończenie spełniam miły obowiązek, składając gorące podziękowania Panu Prof. Dr. K. Zakrzewskiemu, dyrektorowi Zakładu Fizycznego U. J., którego cennym radom i wskazówkom zawdzięczam pokonanie wielu przeszkód napotykanych w toku pracy. Jestem również wielce zobowiązany Panu Prof. G. P. Thomsonowi, laureatowi Nobla, dyrektorowi Laboratorium Imperjal College of Science and Technology w Londynie za niezwykle uprzejme przyjęcie w Jego pracowni i pomoc jakiej doznawałem tam na każdym kroku.

Zarządowi Funduszu Kultury Narodowej dziękuję za udzielenie stypendjum na wyjazd zagranicę i subwencji na zakupno aparatów.

Winien jestem również wdzięczność Panu R. Calikowskiemu, mechanikowi Zakładu Fizycznego U. J., z którego fachowych umiejętności korzystałem wiele przy budowie aparatury do dyfrakcji elektronów w Krakowie.

### Electron Diffraction Investigations on the Structure of Metallic Surfaces.

1. It has been found that the surface and the adjacent layers of a metal, polished in absence of air and other oxidising media, consist of a close-packed ensemble of the corresponding atoms, irrespective of the normal crystalline structure of the given metal. The distances of closest approach of the atoms in this amorphous layer are equal, within the limits of accuracy of the measurements, to those in the crystalline structure of the metal in question.

The surfaces polished in the commonly adopted manner, *i. e.* in air are heavily oxidised, especially when different oxides in the presence of water are used as polishing media. The thickness of the oxidised layer produced in this way is much greater than that of a usual protective oxide layer formed by exposure of an unoxidised surface to air.

2. Surfaces formed by solidification of a molten metal in *vacuo* have been examined by both electron diffraction and X-ray methods. In both cases sharp spots on the photographs were obtained, indicating the presence of the crystals differed from specimen to specimen, electron diffraction showed spots only from crystals orientated with either (111) or (100) planes parallel with the surface.

An explanation of these results connecting them with the action of surface tension is proposed.

3. It was anticipated by J. W. Gibbs and J. J. Thomson and proved experimentally, that the tendency to reduce the free surface energy of a solution to a minimum, results in concentration of the constituent with the smallest surface tension on the surface. Although there were *liquid* solutions which were concerned in these investigations, there is nothing in the argument which would prevent applying the conclusion to the state of equilibrium of a *solid* phase. If, following Desch, we assume as a tentative hypothesis that the values of the surface tension of solid metals are roughly proportional to those for the liquid state in the neighbourhood

of the freezing point, we can arrange metals according to their surface tension in a following series:

Sb, Bi, Pb, Hg, Sn, Cd, Zn, Ag, Au, Cu.

In any alloy the constituent preceding the others in this series should tend to accumulate on the surface. In ordinary temperatures the rate of diffusion is so small that it would take a very long time before the state of equilibrium is reached, it is only when the diffusion is accelerated by high temperature, or loosening the crystal texture by alternating stresses or polishing, that the effect is brought into prominence. The conclusion was confirmed by electron diffraction experiments on some copper alloys.

## Literatura

- 1) S. Szczeniowski; Sprawozdania P. T. Fiz., 3, 405; 1929.
- 2) S. Loria i J. Klinger; Bull. Int. de l'Acad. Pol., str. 15; 1937.
- 3) J. V. Hughes; Phil. Mag., 19, 129; 1935.
- 4) C. J. Davisson i L. H. Germer; Phys. Rev. 30, 705; 1927 i inni.
- 5) H. Bethe; ZS. f. Phys., 54, 703; 1929.
- 6) H. Bethe; Ann. d. Phys. 5, 325; 1930.
- 7) P. M. Morse; Phys. Rev., 35, 1310; 1930.
- 8) G. P. Thomson; Phil. Mag., 18, 640; 1934.
- 9) S. Dobiński; Nature 138, 31; 1936.
- 10) S. Dobiński i C. F. Elam; Nature, 138, 685; 1936.
- 11) S. Dobiński; Nature, 141, 81; 1938.
- 12) S. Dobiński; Phil. Mag., 23, 397; 1937.
- 13) S. Dobiński; Bull. Int. de l'Acad. Pol., listopad 1937.
- 14) R. Hooke; „Micrographia”; 1665.
- 15) Rayleigh; Proc. Roy. Inst., 16, 563; 1901.
- 16) G. Beilby; Szereg prac opublikowanych w latach 1900 — 1920, zostały one streszczone przez autora w książce „Aggregation and Flow of Solids”, London 1921.
- 17) C. Benedicks; Rev. Met., 19, 505; 1922.
- 18) G. Tammann; ZS. f. anorg. Chem., 113, 163; 1920.
- 19) G. P. Thomson; Proc. Roy. Soc. A., 128, 649; 1930.
- 20) R. C. French; Proc. Roy. Soc. A., 140, 637; 1933.
- 21) J. Darbyshire i K. R. Dixit; Phil. Mag., 16, 961; 1933.
- 22) H. Raether; ZS. f. Phys., 86, 82; 1933.
- 23) M. Miwa; Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ., 24, 222; 1935.
- 24) L. H. Germer; Phys. Rev., 43, 724; 1933.
- 25) L. H. Germer; Phys. Rev., 49, 163; 1936.
- 26) F. Kirchner; Nature, 129, 545; 1932.
- 27) F. Kirchner; Erg. d. ex. Naturwiss., 11, 112; 1932.
- 28) F. Kirchner; Trans. Farad. Soc., 21, 1114; 1935.
- 29) F. P. Bowden i K. E. W. Ridler; Proc. Roy. Soc. A., 154, 640; 1936.
- 30) P. Ehrenfest; Amsterdam Akad., 17, 1184; 1915.
- 31) W. H. Keesom i J. de Smedt; Amsterdam Akad. 25, 118; 1922.
- 32) W. H. Keesom i J. de Smedt; Amsterdam Akad., 26, 112; 1923.
- 33) Zernike i J. A. Prins; ZS. f. Phys., 41, 184; 1927.
- 34) J. A. Prins; ZS. f. Phys., 56, 617; 1929.

- 35) J. A. Prins; *Naturwiss*, 19, 435; 1931.  
 36) J. A. Prins i H. Petersen; *Physica*, 3, 147; 1936.  
 37) P. P. Ewald i C. Hermann; „Strukturbericht”, Leipzig 1928.  
 38) G. P. Finch i A. G. Quarrell; *Proc. Roy. Soc. A.*, 141, 398; 1933.  
 39) C. H. Desch; „The Chemistry of Solids”, Ithaca 1934, str. 55.  
 40) M. Born; „Atomtheorie des festes Zustandes”, str. 538.  
 41) J. E. Lennard-Jones i B. M. Dent; *Proc. Roy. Soc. A.*, 121, 247; 1928.  
 42) B. M. Dent; *Phil. Mag.*, 7, 530; 1929.  
 43) J. S. Dunn; *J. Inst. Met.*, 46, 42; 1931.  
 44) W. H. J. Vernon; *Trans. Farad. Soc.*, 19, 884; 1924.  
 45) U. R. Evans; „Metallic Corrosion. Passivity and Protection”, London 1937, str. 372.  
 46) J. S. Dunn; *J. Inst. Met.*, 46, 25; 1931.  
 47) A. Krupkowski i Jaszczurowski; *Rev. Met.*, 33, 652; 1936.  
 48) G. D. Preston i L. K. Bircumshaw; *Phil. Mag.*, 20, 706; 1935.  
 49) Department of Scientific and Industrial Research; „Review of Oxidation and Scaling of Heated Metals”, London 1935, str. 77.  
 50) I. Iitakai i S. Miyake; *Nature* 136, 437; 1935.  
 51) I. Iitakai i S. Miyake; *Nature*, 137, 457; 1936.  
 52) G. Hevesy i A. Obrutshewa; *Nature*, 115, 674; 1925.  
 53) J. W. Gibbs; „Scientific Papers”, 1, 230; 1878.  
 54) J. J. Thomson; „Applications of Dynamics to Physics and Chemistry”, 190; 1888.  
 55) W. C. M. Lewis; *Phil. Mag.*, 15, 499; 1908.  
 56) W. C. M. Lewis; *Phil. Mag.*, 17, 466; 1909.  
 57) W. C. M. Lewis; *ZS. f. phys. Chem.*, 73, 129; 1910.  
 58) W. M. C. Lewis; *J. A. C. S.*, 2230; 1927.  
 59) F. G. Donnan i Barker; *Proc. Roy. Soc. A.*, 85, 557; 1911.  
 60) Według Descha; „The Chemistry of Solids”, str. 54, 56.  
 61) J. A. M. van Liempt; *Rec. trav. chim.*, 51, 114; 1932).  
 62) G. P. Thomson i C. G. Fraser; *Proc. Roy. Soc. A.*, 128, 641; 1930.  
 63) T. Yamaguti; *Proc. Phys. Math. Soc. Jap.*, 16, 95; 1930.  
 64) G. I. Finch, A. G. Quarrelli i H. Wilman; *Trans. Farad. Soc.*, 31, 1051; 1935.  
 65) G. P. Thomson; *Trans. Farad. Soc.*, 31, 1049; 1935.  
 66) L. H. Germer; *Rev. Sc. Instr.*, 6, 138; 1935.  
 67) J. A. Darbyshire i E. R. Cooper; *Journ. Sc. Instr.*, 12, 10; 1935.

Kraków, Zakład Fizyczny Uniwersytetu Jagiellońskiego.

M. Mięśowicz

## Z badań nad cieklami kryształami

Przez ciekłe kryształy rozumie się zwykle ciecze, które bez wpływu czynników zewnętrznych okazują anizotropję jakichś wielkości fizycznych. Jeżeli weźmiemy pod uwagę jedną z typowych substancji z pośród ciekłych kryształów, para-azoksyanizol, to po stopieniu się (temp. ok. 116°C) przechodzi on w ciecz o wyglądzie mętym, by dopiero po osiągnięciu pewnej określonej temperatury (ok. 135°C) przejść w ciecz zupełnie przezroczystą. Oglądana pod mikroskopem polaryzacyjnym ciecz, w zakresie wyżej wymienionych temperatur, okazuje silne podwójne załamanie. Wygląda jak zbiór drobnych kryształków ciała stałego optycznie jednoosiowego. Poza to posiada własności charakterystyczne dla typowych cieczy. Lepkość p-azoksyanizolu jest rzędu lepkości wody (w temp. ok. 120°C współczynnik lepkości wynosi ok. 0,02 jedn. c.g.s.) napięcie powierzchniowe również leży w granicach napięć powierzchniowych najpospolitszych cieczy. (W temp. ok. 120°C napięcie pow. wynosi ok. 40 jedn. c.g.s.). Powyżej temperatury, w której p-azoksyanizol staje się przezroczystym, przestaje być podwójnie łamiącym i nie wyróżnia się niczym szczególnym z pośród innych cieczy. Para-azoksyanizol posiada więc niejako dwie ciekłe fazy, t. j. fazę cieklą anizotropową i fazę cieklą izotropową. Obecnie znamy już bardzo wiele, bo ponad 2000 substancji wykazujących fazę cieklą anizotropową. Substancje te dzielimy według Friedela<sup>1)</sup> na dwie zasadnicze grupy, a to: ciała nematyczne i ciała smektyczne. Według więc Friedela niektóre ciała prócz stanu stałego, ciekłego w zwykłym sensie i gazowego mogą występować jeszcze w dwóch nowych stanach. Te nowe stany nazywa Friedel mezomorfowemi i odróżnia wśród nich stan nematyczny-mezomorfowy i smektyczny-mezomorfowy. Substancje występujące w obu tych stanach mają drobiny wydłużone, wykazujące ten-