

Polskie Towarzystwo Przyrodników
im. KOPERNIKA

KOSMOS

Seria B
PRZYRODA NIEOŻYWIONA



ROK V

ZESZYT 3 (19)

WARSZAWA 1959

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE

POLSKIE TOWARZYSTWO PRZYRODNIKÓW
im. KOPERNIKA

K O S M O S

Seria B: PRZYRODA NIEOŻYWIONA



ROK V

WARSZAWA 1959

ZESZYT 5 (19)

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE

KOMITET REDAKCYJNY

Józef Hurwic, Kazimierz Maślankiewicz, Roman Żelazny

Adres redakcji: Warszawa, ul. Hoża 69

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE — DZIAŁ CZASOPISM
WARSZAWA, MIODOWA 10

Nakład 720 + 130	Oddano do składu 1.VI.59
Ark. wyd. 6,75, druk. 5,25	Podpisano do druku 19.IX.59
Papier druk. sat. kl. V 70 g. 70×100	Druk ukończono we wrześniu 1959
Cena zł 15.—	Zam. 241 W-7

WARSZAWSKA DRUKARNIA NAUKOWA, W-WA, ŚNIADECKICH 8



Ignacy Stroński
Kraków

HENRYK JĘDRZEJOWSKI
(1897—1937?)

POLSKI BADACZ PROMIENIOTWÓRCZOŚCI

Badania z zakresu promieniotwórczości naturalnej, zapoczątkowane przełomowymi pracami Henryka Becquerela, Marii Skłodowskiej i Piotra Curie (1896, 1898), znalazły wielu kontynuatorów; w specjalnych pracowniach fizykalnych oraz w instytutach radowych rozwijano i pomnażano plon epokowego odkrycia pierwiastków promieniotwórczych — polonu i radu. W wyniku badań nad promieniotwórczymi własnościami materii, poznano strukturę atomów i stworzono trwałe podwaliny pod współczesną energetykę jądrową.

Do jednej z pierwszych pracowni poświęconych badaniom zjawiska promieniotwórczości należała Katedra Fizyki paryskiej Sorbony, założona w 1904 r. dla Piotra Curie, przekształcona później w Laboratorium Curie Instytutu Radowego Uniwersytetu w Paryżu (1914). Po śmierci Piotra Curie (1906) kierownictwo placówki powierzono naszej wielkiej uczonej Marii Skłodowskiej-Curie. Laboratorium to odegrało najpoważniejszą rolę w kształceniu polskich fizyków i chemików, którzy następnie w miarę możliwości realizowali prace badawcze z tej dziedziny u nas w kraju.

W poczet polskich uczonych, współpracowników Marii Skłodowskiej-Curie w paryskim Laboratorium, na przestrzeni lat 1906—1934 zaliczają się: Jan Kazimierz Danyś († 1914) — twórca spektroskopii promieni beta; Alicja Dorabalska, która prowadziła w Paryżu badania nad efektami cieplnymi substancji promieniotwórczych, obecnie prof. chemii fizycznej Politechniki Łódzkiej; Henryk Herszfeld († 1942), docent radiochemii Wolnej Wszechnicy Polskiej w Warszawie; Mirosław Kernbaum († 1911), badacz chemicznego oddziaływania promieniowania jądrowego; Zygmunt Klemensiewicz, były prof. fizyki Politechniki Lwowskiej; Cezary Pawłowski, obecny prof. Politechniki Warszawskiej; Ludwik Wertenstein († 1945), znany z prac nad zjawiskiem odskoku promieniotwórczego, długoletni kierownik Pracowni Radiologicznej Towarzystwa Naukowego Warszawskiego, prof. fizyki i radiologii Wolnej Wszechnicy Polskiej oraz Ignacy Złotowski, obecnie prof. i kierownik Katedry Chemii Jądrowej Uniwersytetu Warszawskiego.

Do grona uczniów i współpracowników Marii Skłodowskiej-Curie należał również fizyk Henryk Jędrzejowski, który w latach 1923—1927 wykonał w Instytucie Radowym w Paryżu pracę doktorską, obejmującą

doświadczenia nad oznaczeniem liczby cząstek alfa, emitowanych przez 1 g radu w jednostce czasu.

Henryk Jędrzejowski urodził się 14 listopada 1897 r. w Londynie. Ojcem jego był emigrant polityczny Bolesław Antoni, matką Anna Franciszka z domu Radecka. Ojciec Henryka należał do członków założycieli Polskiej Partii Socjalistycznej i znany był pod pseudonimem Baj. Po powrocie z emigracji zamieszkał w Krakowie, gdzie prowadził wydawnictwo „Książka”; zmarł w 1913 r., kiedy Henryk Jędrzejowski liczył piętnaście lat.

Atmosfera domu rodzicielskiego, tętniącego życiem politycznym, żywo zainteresowanego sprawami społecznymi i walką o niepodległą Ojczyznę, wywarła poważny wpływ na późniejsze poglądy polityczne i postępowanie Henryka Jędrzejowskiego.

Początkowo uczęszczał do szkoły im. St. Staszica w Zakopanem i tam ukończył piątą klasę, z programem publicznych gimnazjów realnych. Będąc jeszcze uczniem klasy czwartej wstąpił do „Strzelca”, a później do Legionów organizowanych przez J. Piłsudskiego; po znanej odmowie przysięgi przez Legionistów (1917) jako żołnierz był internowany przez Niemców w obozie w Szczypiornie pod Kaliszem.

Po powrocie z wojska został uczniem 8-klasowej Wyższej Szkoły Realnej W. Giżyckiego w Warszawie. Dalszą naukę kontynuował w Państwowej Szkole Budowy Maszyn i Elektrotechniki im. H. Wawelberga i S. Rotwanda na Wydziale Elektrotechnicznym, uzyskując w 1923 r. dyplom. Podczas studiów w przeciągu dwóch i pół lat pełnił funkcje asystenta Pracowni Fizycznej, kierowanej przez prof. Stanisława Landau-Ziemeckiego. Prof. Ziemecki cenіл młodego asystenta i otoczył go szczególną opieką. Jemu też zawdzięczał Henryk Jędrzejowski obranie drogi pracy naukowej.

Ponieważ Pracownia Fizyczna Szkoły Wawelberga i Rotwanda tylko w skromnej mierze zapewniała możność pracy o charakterze badawczym, a przede wszystkim miała na celu zadania dydaktyczne, Jędrzejowski nawiązał kontakt z Pracownią Radiologiczną im. Mirosława Kernbauma Towarzystwa Naukowego Warszawskiego, w której prowadzono badania z zakresu promieniotwórczości naturalnej. Pod kierunkiem prof. Ludwika Wertensteina wykonał pierwszą pracę naukową nad parowaniem węgla w wysokich temperaturach (1923), opublikowaną wspólnie z L. Wertensteinem w „Comptes rendus” pt. *Sur l'évaporation du carbon*. Autorzy studiowali zjawisko parowania węgla w próżni, ponieważ uprzednie badania innych uczonych, prowadzone za pomocą elektrycznego łuku świetlnego pod zwykłym albo podwyższonym ciśnieniem, nie doprowadziły do jednoznacznych wyników. W doświadczeniach zastosowano lampę żarzeniową z włóknem węglowym, oznaczając jego średnicę i masę przed i po przepuszczeniu prądu elektrycznego. Masę m wyparowanego w próżni węgla w jednostce czasu ujęto we wzór

$$\lg m = C + 0,218 \lambda_0/T - 1,25 \lg T,$$

gdzie λ_0 oznacza ciepło sublimacji, $C = \text{const}$, T — temperaturę bezwzględną. Przyjmując $\lg m + 1,25 \lg T$ jako funkcję $1/T$ stwierdzono, że uzyskane w doświadczeniach wartości dla obszaru temperatur od 2800

do 3500° K były zgodne z równaniem

$$\lg m = 14,19 - 47\,000/T - 1,25 \lg T.$$

W niższych temperaturach przytoczone równanie nie odpowiadało danym pomiarowym. W temperaturze 2800° K rozpylanie węgla żarzącego się włókna było minimalne, co wskazywało według sugestii autorów na powstawanie sublimatu w postaci krystalicznej. Pod podwyższonym ciśnieniem otrzymano inną zależność, a przez ekstrapolację ustalono jako temperaturę parowania węgla 5100° K.

Pomimo że praca ta nie należała do badań z zakresu promieniotwórczości, jednak pobyt w Pracowni Radiologicznej zadecydował o przyszłej karierze Jędrzejowskiego jako badacza. Przyczynił się do tego szczęśliwy zbieg okoliczności, gdyż powstałe w 1922 r. w Warszawie Towarzystwo Instytutu Radowego im. Marii Skłodowskiej-Curie, pragnąc zapewnić sobie współpracowników dla przyszłego Instytutu Radowego, wybrało Henryka Jędrzejowskiego jako kandydata na kierownika działu i wysłało go na specjalizację w dziedzinie techniki pracy z substancjami promieniotwórczymi za granicę.

Przychylna opinia i poparcie udzielone Jędrzejowskiemu przez prof. L. Wertensteina, a szczególnie uzyskanie odpowiedniego stypendium przez Marię Skłodowską-Curie, umożliwiły mu wyjazd i pobyt w Paryżu.

Pierwotny projekt budowy Instytutu Radowego w Warszawie przewidywał, na wzór Instytutu Radowego w Paryżu, zorganizowanie dwóch zasadniczych działów: Oddziału Fizyko-Chemicznego mieszczącego się w osobnym gmachu z oddzielnym budynkiem radowym, który miał służyć do pobierania emanacji radowej i do prac z większymi aktywnościami oraz z Oddziału Biologicznego łącznie z lecznicą dla chorych cierpiących na raka. Henryk Jędrzejowski według tych założeń miał objąć stanowisko dyrektora Oddziału Fizyko-Chemii. Zarząd Towarzystwa Instytutu Radowego w Warszawie, na którego czele stał rektor Uniwersytetu Warszawskiego, dermatolog prof. Franciszek Krzysztalowicz, wystarał się o stypendium rządowe, gwarantujące Jędrzejowskiemu w dalszych latach pobytu za granicą nie przerwany tok pracy badawczej w Laboratorium Curie.

Jędrzejowski wyjechał do stolicy Francji we wrześniu 1923 r. i przystąpił do wykonania cyklu badań doświadczalnych w Instytucie Radowym, a jednocześnie matrykulował się w tamtejszym Uniwersytecie na Wydziale Nauk Ścisłych (Faculté des Sciences de l'Université de Paris), słuchając wykładów fizyki, chemii i matematyki w przeciągu trzech lat akademickich.

Pierwszy komunikat z dziedziny promieniotwórczości, ogłoszony wspólnie z K. Roupertem, nie był związany z głównym tematem pracy doktorskiej. Dotyczył on fizjologicznego działania promieniowania substancji radioaktywnych na rośliny i sugerował, że jakoby obecność potasu niweluje szkodliwy wpływ promieni emitowanych przez emanację radową na protoplazmę. Wyniki tych doświadczeń przedstawił Jędrzejowski 18 października 1926 r. na zebraniu warszawskiego oddziału Polskiego Towarzystwa Fizycznego, którego był członkiem, w odczycie pt. *Działanie promieni radu na pewne komórki roślinne*.

Treść drugiego wygłoszonego wówczas odczytu obejmowała zagadnienie preparowania silnie aktywnych źródeł radu B i radu C. Jędrze-

jowski umieszczał pod ciśnieniem, na przeciąg około 4 godz. w krótkiej kapilarze oczyszczony radon i po jego usunięciu pozostały aktywny osad produktów rozpadu emanacji radowej rozpuszczał w kwasie solnym, który następnie odparowywał. Metoda ta pozwalała na otrzymywanie bardzo małych powierzchni pokrytych substancją promieniotwórczą, stanowiących silne, niemal punktowe źródła cząstek alfa. Zaobserwował też wtedy, że usunięcie aktywności ze ścianek szklanej kapilary przedstawia duże trudności.

Preparatyką źródeł osadów aktywnych, powstających z radonu zajmowało się w owym czasie wielu wybitnych badaczy, jak: H. Pettersson (1923), G. H. Henderson (1924), O. Hahn i J. Heidenhain (1926), S. Rosenblum (1929) i inni. Także obecnie problemy preparowania substancji promieniotwórczych o dużej aktywności właściwej są w dalszym ciągu opracowywane z uwagi na ich istotne znaczenie w badaniach z zakresu spektrometrii jądrowej.

Źródła o dużym natężeniu emitowanych cząstek alfa służyły Jędrzejowskiemu do pomiarów mających na celu określenie podstawowej wielkości w nauce o promieniotwórczości, a mianowicie liczby emitowanych cząstek alfa w przeciągu 1 sek. przez radon znajdujący się w równowadze promieniotwórczej z jednym gramem radu, przyjętej przez Kongres Nauki o Promieniotwórczości, który się odbył w Brukseli w 1910 r., za jednostkę aktywności promieniotwórczej zwaną curie.

Prace nad oznaczeniem tej wielkości datują się jeszcze od 1905 r., kiedy E. Rutherford za pomocą pomiaru globalnego ładunku elektrycznego, przenoszonego przez cząstki alfa, ustalił ich liczbę na $2,21 \cdot 10^{10}$, a niedługo potem poprawił ten wynik na $3,48 \cdot 10^{10}$ (1907). Metodę tę zastosowali z kolei J. K. Danysz i W. Duane (1912), H. Jędrzejowski, a po nim H. J. J. Braddick i H. M. Cave (1928). Wartości uzyskiwane przez różnych uczonych wahały się w granicach od $3,17 \cdot 10^{10}$ do $3,72 \cdot 10^{10}$ cząstek alfa.

Pomiarom liczby cząstek alfa emitowanych przez 1 g radu w jednostce czasu poświęcono szereg prac, przy czym stosowano najrozmaitsze metody, jak pomiary jonizacji, scyntylacji, ilości utworzonego helu, czasu życia radu, pomiary kalorymetryczne czy wreszcie objętości radonu, przeprowadzone w Cavendish Laboratory u E. Rutherforda przez L. Wertensteina w latach 1927—1928.

Metoda oznaczenia tej ważnej wielkości, użyta przez Jędrzejowskiego, jak już wspomniano, polegała na pomiarze całkowitego ładunku elektrycznego przenoszonego przez cząstki alfa w przeciągu 1 sek. Cząstki alfa emitowane z punkтового źródła (w pierwszym przybliżeniu) wpadały do puszki Faradaya połączonej z elektrometrem kwadrantowym (konstrukcji Curie—Debierné'a) i kwarcem piezoelektrycznym. Taką technikę pomiarów aktywności ówczesznie powszechnie stosowano. Pomiary wykonane przez Jędrzejowskiego odznaczały się dużą starannością i dokładnością, na jaką pozwalała zastosowana metoda. Otrzymał on wynik: $3,5 \cdot 10^{10}$. Badania Wertensteina, pochodzące z tego samego mniej więcej czasu, a polegające na oznaczeniu objętości 1 curie radonu za pomocą pomiaru tłumienia drgań kwarcowej nici umieszczonej w badanym gazie, dały wynik zbliżony, a mianowicie: $3,6 \cdot 10^{10}$. W 1950 r. Połączona Komisja Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej oraz Międzynarodo-

wej Unii Fizyki Czystej i Stosowanej zatwierdziła nową definicję jednostki aktywności promieniotwórczej: „Curie jest wielkością określoną przez taką ilość dowolnego nuklidu promieniotwórczego, w której następuje $3,700 \cdot 10^{10}$ dezintegracji na sekundę”.

Rozprawa doktorska Henryka Jędrzejowskiego obejmuje sześć części: 1. Historyczny przegląd badań, 2. Preparatykę źródeł o dużej aktywności, 3. Opis aparatury pomiarowej, 4. Metodykę pomiarów i obliczeń, 5. Wyniki końcowe oraz 6. Wykaz cytowanej literatury. Z końcem 1927 r. odbyła się obrona pracy zatytułowanej *Recherches sur la charge des rayons alpha émis par un gramme de radium par seconde* w obecności Marii Skłodowskiej-Curie, jako przewodniczącej komisji egzaminacyjnej oraz dwóch egzaminatorów fizykochemika J. Perrina i radiochemika A. Debierne'a. Dyplom Uniwersytetu Paryskiego H. Jędrzejowski nostryfikował w 1928 r. na Uniwersytecie Warszawskim.

24 października 1927 r. na posiedzeniu Polskiego Towarzystwa Fizycznego w Warszawie Jędrzejowski zapoznał polskich fizyków z wynikami swoich badań wygłaszając odczyt pt. *Wyznaczenie ładunku promieni alfa, wysyłanych przez gram radu w ciągu sekundy*.

Niezależnie od tematu rozprawy doktorskiej rozpoczął w Instytucie Radowym w Paryżu pracę doświadczalną, dotyczącą zjawiska halopleo-chronicznego, występującego w niektórych minerałach na skutek działania promieni alfa, emitowanych przez naturalne izotopy promieniotwórcze. Obserwacje przeprowadzone przez J. Joly'ego (1916, 1923) wskazywały, iż najsilniejsze działanie zaciemniające cząstek alfa występuje przy końcu ich zasięgu w danym mineralu, co wyjaśnił większym efektem jonizacyjnym (krzywa Bragga). Rozważania tego uczonoego prowadziły do dalszego wniosku, a mianowicie, że efekt barwny wywołany w pewnej odległości od źródła cząstek alfa może zostać zniesiony przez działanie cząstki następnej. Brzegi promieniującego źródła, gdzie natężenie cząstek alfa jest największe, a więc gdzie istnieje większe prawdopodobieństwo odwrócenia pierwotnego efektu, wykazują zmniejszenie lub nawet całkowite zniesienie początkowego zaciemnienia.

Teoretyczne dociekania J. Joly'ego nie były potwierdzone doświadczalnie; zadanie to podjął Jędrzejowski naświetlając biotyt cząstkami alfa, emitowanymi przez radon, rad A i rad C. Część aparatury stosowanej w tych doświadczeniach wykonano w Instytucie Fizycznym Muzeum Przemysłu i Rolnictwa w Warszawie, w pracowni prof. Czesława Białobrzeskiego. W badaniach użył jako źródła cząstek alfa 600 mc radonu w cienkiej szklanej kapilarze i uzyskał zanik zjawiska zabarwienia i jego odwrócenie. Stwierdził, że początkowo obszar wystawiony na działanie dużych natężeń strumieni cząstek alfa przedstawia się w postaci linii brunatnej na zielonym tle naturalnego biotyty, a następnie występuje linia jasnożółta na kontrastowym brunatnym tle.

Doświadczenia Jędrzejowskiego rzuciły nowe światło na zagadnienie oznaczania wieku minerałów, zawierających okrucy substancji promieniotwórczych, mianowicie na podstawie badania zjawiska halo, ponieważ efekt odwracania zabarwienia niejednokrotnie mógł być przyczyną niewłaściwego określenia wieku badanego minerału. Swoje spostrzeżenia zreferował Jędrzejowski 20 lutego 1928 r. na zebraniu P. T. F. w odczycie pt. *Zjawiska promieniotwórcze w związku z naukami geologicznymi*.

Po powrocie z końcem 1927 r. do kraju dr Henryk Jędrzejowski zamieszkał w budującym się Instytucie Radowym w Warszawie przy ul. Wawelskiej 15. Jednakże perspektywa objęcia kierownictwa Oddziału Fizyko-Chemicznego Instytutu Radowego znacznie oddaliła się, gdyż ówczesne skromne środki finansowe państwa i społeczeństwa nie pozwoliły na pełną realizację planów. Zaniechano budowy pawilonu fizyko-chemii, porzastając jedynie na wykończeniu pracowni biologicznych i kliniki, których dyrektorem został drugi wychowanek Instytutu Radowego w Paryżu, współpracownik Laboratorium Pasteura, lekarz, dr Franciszek Łukaszczyk.

Henryk Jędrzejowski jeszcze przed ostatecznym egzaminem na stopień doktorski otrzymał stypendium Ministerstwa WR i OP; jako stypendysta w przeciągu jednego roku akademickiego (1927/28) pełnił obowiązki st. asystenta w Obserwatorium Magnetycznym w Świdrze pod Warszawą, kierowanym przez prof. Stanisława Kalinowskiego. Pracę tę traktował jednak jako zajęcie przejściowe i nie był nią głębiej zainteresowany.

W latach 1928/29 i 1929/30 Henryk Jędrzejowski był stypendystą Funduszu Kultury Narodowej, instytucji finansującej działalność naukową i artystyczną; mógł zatem w dalszym ciągu prowadzić rozpoczęte w Paryżu badania z dziedziny promieniotwórczości. Korzystając z gościnności prof. L. Wertensteina został współpracownikiem Pracowni Radiologicznej TNW, nie pobierając z tego tytułu żadnego wynagrodzenia, podobnie jak i inni współpracownicy tej placówki. Tutaj Jędrzejowski rozpoczyna interesujące badania nad zjawiskiem występowania większych ugrupowań atomów promieniotwórczych. Zjawisko to zaobserwowała po raz pierwszy w 1907 r. Maria Curie, która wyraziła przypuszczenie, że atomy izotopów promieniotwórczych nie występują pojedynczo, lecz tworzą ugrupowania złożone z wielu atomów. Badając wpływ siły ciężarnej na powstawanie osadów radiopierwiastków na ściankach naczyń, zawierających emanację radową, uczona wykazała istnienie wpływu grawitacji, tłumacząc go obecnością większych aglomeratów nuklidów promieniotwórczych. Dalsze prace A. Debierne'a, S. Russa i W. Makowera, R. W. Lawsona zdawały się potwierdzać istnienie takich ugrupowań. Dopiero metoda fotograficzna, zastosowana w Laboratorium Curie przez C. Chamié (1927), posunęła wyraźnie naprzód te badania.

Metoda Chamié polega na bezpośrednim fotografowaniu ugrupowań atomów promieniotwórczych przez zetknięcie preparatu emitującego cząstki alfa z czulą warstwą kliszy fotograficznej. Z kolei przystąpił do tego zagadnienia, mającego charakter pracy radiochemicznej Jędrzejowski, który postanowił zbadać 1-o: stan radioizotopów na źródłach aktywnych otrzymanych przez destylację, 2-o: uzyskać niezbite dowody na zagadnienie roli ugrupowań w zjawiskach odskoku promieniotwórczego oraz 3-o: prześledzić sam proces powstawania i zanikania ugrupowań radioizotopów. Posługując się metodą fotograficzną potwierdził faktyczne istnienie ugrupowań oraz opracował nową metodę uzyskiwania aktywnego osadu w postaci rozproszonej, pozbawionej ugrupowań, dzięki czemu mógł obserwować powstawanie ugrupowań od chwili początkowej. Stwierdził też, że radioatomy rozproszone w procesie destylacji nie zawsze zbierają się powtórnie na powierzchni miki i nie tworzą większych ugrupowań.

Do prac nad tym problemem przystąpił również Henryk Hersz-finkiel, długoletni współpracownik prof. Wertensteina. W celu otrzymania atomów promieniotwórczych rozproszonych w środowisku ciekłym, ułatwiającym ponowne powstawanie ugrupowań, Jędrzejowski i Hersz-finkiel destylowali produkty rozpadu radonu na powierzchnię kropel wody albo rozcieńczonego kwasu solnego. Krople te następnie przenoszono na cienkie płytki mikowe, a po odparowaniu fotografowano pozostałe osady. Ugrupowania zazwyczaj odtwarzały się, kiedy jednak do doświadczeń użyto świeżo łupanych blaszek miki, osady aktywne nie wykazywały istnienia ugrupowań. Okazało się więc, że powstawanie ugrupowań atomów promieniotwórczych uwarunkowane jest obecnością na powierzchni miki zanieczyszczeń, ułatwiających tworzenie się aglomeratów. Zanieczyszczenia stanowiły ośrodki, dookoła których gromadziły się radioizotopy.

W ramach tych doświadczeń rozpoczęto również studia nad rzekomym stanem koloidalnym pierwiastków promieniotwórczych w roztworach wodnych, badanym przez T. Godlewskiego (1913, 1914), J. H. Lachsa (1917) oraz J. H. Lachsa i H. Herszfinckla (1921). Wiadomo było, iż podczas sączenia roztworów wodnych radioizotopów, zawierających ugrupowania, znaczna część aktywności pozostawała na sączku. Jędrzejowski wspólnie z Herszfincklem stosował roztwory bez ugrupowań i uzyskał podobne wyniki. Wskazywały one, że występowanie ugrupowań w roztworze nie jest wyłączną przyczyną gromadzenia się substancji aktywnych na sączkach filtracyjnych, a grają tu rolę zjawiska adsorpcji.

Publikacja Jędrzejowskiego i Herszfinckla, opisująca badania nad ugrupowaniami, zawiera także skorygowanie obserwacji E. Dorna, który twierdził, jakoby ugrupowania radiokoloidów na skutek odskoku promieniotwórczego przenikały pod powierzchnię ciał stałych stanowiących ich podłoże. Z doświadczeń Jędrzejowskiego wynikało, że ugrupowania izotopów promieniotwórczych znajdujące się na powierzchni miki nie zagłębiają się w nią, jeżeli któryś z atomów wchodzących w skład zespołu dozna odrzutu w momencie emisji cząstki alfa.

Zagadnienia związane z ugrupowaniami atomów promieniotwórczych były przedmiotem badań O. Hahna i O. Wernera (1929), M. Blau i E. Rony (1930); także i dziś stanowią tematykę badawczą, kontynuowaną obecnie przez radiochemików leningradzkich w tamtejszym Instytucie Radowym Akademii Nauk ZSRR i w Katedrze Radiochemii Uniwersytetu Leningradzkiego. Studiują oni formę występowania minimalnych ilości radioizotopów w cieczach i substancjach stałych, ściśle związaną z zagadnieniem koloidalnego stanu atomów promieniotwórczych.

Następnie Henryk Jędrzejowski podjął pracę nad oznaczeniem temperatury krytycznej kondensacji radonu, posługując się także i w tym przypadku metodą fotograficzną. W doświadczeniach wykonanych razem z Herszfincklem stosował płytkę mosiężną (100×10 mm), którą umieszczał w próżni, przy czym jeden jej koniec był zanurzony w ciekłym powietrzu. Gradient temperatury mierzono szeregiem termopar. Emanacja radowa kondensowała się na płytce w miejscach o temperaturze niższej od krytycznej (-150°C), co wyraźnie uwidaczniała klisza fotograficzna. Pracę tę referował Jędrzejowski na V Zjeździe Fizyków Polskich w Poznaniu w 1930 r.

W związku z powyższą pracą, Jędrzejowski powziął myśl zbadania

procesu adsorpcji atomów w stanie gazowym na chłodnych powierzchniach ciał stałych za pomocą ilościowej charakterystyki, tzw. średniego czasu pobytu atomu na powierzchni, odgrywającego dużą rolę w teorii adsorpcji Frenkla. Zaplanowane doświadczenia oparte na metodzie wskaźników promieniotwórczych miały wyjaśnić mechanizm adsorpcji i udział sił międzycząsteczkowych w tym procesie. W owym czasie nie były znane w literaturze naukowej prace na ten temat, dlatego też Jędrzejowski przystąpił do opracowania matematycznej strony zagadnienia i zaprojektował odpowiednią aparaturę badawczą. Późniejsze wypadki nie pozwoliły mu niestety urzeczywistnić tych ciekawych zamierzeń.

Kolejną pracę badawczą wykonaną w czasie pobierania stypendium Funduszu Kultury Narodowej było opracowanie zagadnienia ruchliwości radioizotopów na powierzchni ciał stałych, przedstawione na następnym z kolei, VI Zjeździe Fizyków Polskich, który się odbył w Warszawie w 1932 r.

Zjawisko pełzania atomów stwierdzone przez M. Volmera i I. Estermana (1921) stanowiło temat dociekań G. Adhikariego (1926) oraz E. Montel (1929). H. Jędrzejowski umieszczał na blaszkach platynowych polon (około 5 mc), który w temperaturze 910° K rozprzestrzeniał się na całą powierzchnię. Doświadczenia jego pozwoliły stwierdzić, że atomy polonu pełzają na powierzchni platyny nie przechodząc przez fazę gazową oraz przyjąć za słuszne stosowane do tego zjawiska równanie $\Delta^2 = Ct$, gdzie C jest pewną stałą dla określonej temperatury, Δ zaś miarą przesunięcia atomów. Analogiczne próby przeprowadzone na blaszkach złota i miki wykazywały odmienny przebieg procesu pełzania atomów polonu. Praca *O pewnym przykładzie ruchliwości atomów promieniotwórczych na powierzchni ciał stałych* była ostatnią publikacją Henryka Jędrzejowskiego.

Jeszcze w czasie pobytu w Laboratorium Curie Jędrzejowski przygotowując źródła cząstek alfa uległ dotkliwemu poparzeniu promieniami do tego stopnia, że był zmuszony bandażować dłonie i palce. Pomimo przykrego wypadku nie zaniechał badań w umiłowanej dziedzinie, pracując po tym wypadku z radioizotopami o znacznej aktywności. Po wyleczeniu rąk pozostały mu jednak ślady naświetlenia w postaci lekko zniekształconych palców. Nie zapomnijmy, że w tym czasie nie stosowano powszechnie dziś używanych manipulatorów; wszelkie czynności z preparatami aktywnymi trzeba było wykonywać własnymi rękoma.

Badania z zakresu fizyki i chemii jądrowej w Polsce w latach międzywojennych nie cieszyły się uznaniem władz państwowych i nie były otaczane należyłą opieką, na jaką w pełni zasługiwały. Pracownia Radiologiczna Towarzystwa Naukowego Warszawskiego od 1914 r. konsekwentnie realizowała prace naukowe w dziedzinie promieniotwórczości naturalnej, a od 1934 r. szeroko rozwinęła także badania nad promieniotwórczością sztuczną i neutronami. Chociaż powstała przy czynnym współudziale Marii Skłodowskiej-Curie, stale borykała się z olbrzymimi trudnościami natury finansowej, a jej kierownictwo i współpracownicy napotykali na dyskryminację ze strony czynników oficjalnych. Mimo tych przeciwności prof. Ludwik Wertenstein zdołał zgrupować wokół siebie liczny zastęp entuzjastów badań jądrowych i w kierowanej przez niego Pracowni Radiologicznej wykonano szereg wartościowych prac badawczych. Do grona

nieżyjących już dziś współpracowników prof. Wertensteina, który zmarł w Budapeszcie w 1945 r., oprócz H. Jędrzejowskiego należeli: znany badacz koloidów Jan Hilary L a c h s — prof. chemii fizycznej i chemii nieorganicznej Wolnej Wszechnicy Polskiej, radiochemik Henryk H e r s z f i n k i e l, Michał Ż y w, który pracował nad zjawiskiem promieniotwórczości wzbudzonej i innej.

Źywienie w dziedzinie badań z zakresu fizyki jądrowej w Polsce przedwojennej datuje się od chwili, kiedy w Zakładzie Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego rozpoczęto prace nad zbudowaniem akceleratorów i przystąpiono do badań reakcji jądrowych wywoływanych cząstkami przyspieszonymi. Pracami tymi kierował obecny przewodniczący rady naukowej Instytutu Badań Jądrowych Polskiej Akademii Nauk prof. Andrzej S o ł t a n.

Doświadczenia wykonane przez H. Jędrzejowskiego zarówno w Laboratorium Curie, jak też w Pracowni Radiologicznej T.N.W., obejmowały podstawowe zagadnienia nauki o promieniotwórczości, w owym czasie aktualne i nurtujące umysły badaczy materii. Większość opublikowanych rozpraw stanowiły oryginalne prace, które należy zaliczyć do interesujących osiągnięć polskiej myśli badawczej w dziedzinie promieniotwórczości.

Wśród publikacji H. Jędrzejowskiego znajdujemy również dwa artykuły referatowe, jeden omawiający własne badania nad ugrupowaniami atomów promieniotwórczych, drugi dotyczący komórki fotoelektrycznej. Oba ogłosił na łamach popularnonaukowego czasopisma przyrodniczego „Wszechświat”.

Od 1928 r. Henryk Jędrzejowski w celu zapewnienia sobie stałych zarobków, gwarantujących minimum egzystencji, przyjmuje posadę nauczyciela fizyki w I Miejskiej Szkole Rzemieślniczej im. M. Konarskiego, a od następnego roku szkolnego wyklada oprócz fizyki chemię i matematykę. Był członkiem Związku Zawodowego Nauczycielstwa Polskich Szkół Średnich. Organizacja ta, której w początkach istnienia (1919) przewodniczył prof. St. Kalinowski, miała charakter klasowy i znana była z radykalnego programu działania.

Gorąca sympatia dla postępowego ruchu socjalistycznego i jego organizacji Polskiej Partii Socjalistycznej, jaką wyniósł Jędrzejowski z domu rodzicielskiego, przekształciła się później w wolę czynnego udziału w walce klasy robotniczej o realizację haseł głoszących wyzwolenie narodowe i społeczne. Jeszcze przed wyjazdem do Paryża Jędrzejowski nawiązuje kontakty z polską młodzieżą komunistyczną, a kiedy powrócił do kraju, od 1928 r. uczestniczy w pracy politycznej Komunistycznej Partii Polski jako oddany jej członek, głęboko przywiązany do ideologii komunistycznej. Czynny udział w konspiracyjnej działalności KPP spowodował jego aresztowanie 15 października 1932 r. i uwięzienie na Pawiaku, skąd dzięki staraniom rodziny został zwolniony za kaucją. Oskarżenie ciężące na nim było poważne i groziła mu kara wieloletniego pozbawienia wolności; wobec tego organizacja partyjna zaproponowała mu wyjazd za granicę pod przybranym nazwiskiem Henryka Kaniowskiego. W lutym 1933 r. żegna Henryk Jędrzejowski matkę starszą, żonę oraz trzyletnią córkę i wyrusza do stolicy ZSRR. Po wyjeździe utrzymuje ze swoją rodziną stałą łączność korespondencyjną, która niespodziewanie urwała się

w 1937 r. Istnieje prawdopodobieństwo, że podzielił on tragiczny los, jaki spotkał niektórych polskich działaczy komunistycznych przebywających w latach 1935—1938 w Moskwie.

Henryk Jędrzejowski należał do typu uczonych stroniących od towarzysstwa ludzi przypadkowo spotkanych, z którymi nie go nie łączyło, ale jakże chętnie prowadził długie, pełne głębokich myśli rozmowy i dyskusje z bliskimi sobie towarzyszami pracy naukowej czy społecznej.

Pasją życia H. Jędrzejowskiego była także turystyka. Mieszkając w latach 1912—1914 w Zakopanem od młodości umiłował tatrzańskie szczyty i corocznie do nich powracał. Podczas pobytu we Francji przyjeżdżając latem na wakacje do kraju wędrował po uroczych zakątkach Tatr, a zimą jako wysokiej klasy narciarz przemierzał tatrzańskie szlaki. Był członkiem Polskiego Towarzystwa Tatrzańskiego i Polskiego Związku Narciarskiego.

Wielki miłośnik literatury pięknej znajdował prawdziwy wypoczynek w lekturze książek, które były dla niego niezastąpionymi towarzyszami pracy i myśli. Chętnie też grał w szachy, a nawet brał udział w turniejach międzynarodowych.

Wyznawał pogląd, że człowiek nauki powinien być skromnym, mało wymagającym i realizował go w życiu codziennym.

Postać Henryka Jędrzejowskiego to piękny przykład człowieka, który poświęcił swe życie badaniom naukowym, chlubnej pracy wychowawczej młodego pokolenia i bezkompromisowej walce o zbudowanie ustroju sprawiedliwości społecznej.

Autor składa serdeczne podziękowanie Pani Jadwidze Jędrzejowskiej za udostępnienie materiałów archiwalnych oraz za fotografię Henryka Jędrzejowskiego.

BIBLIOGRAFIA PUBLIKACJI HENRYKA JĘDRZEJOWSKIEGO

1. *Sur l'évaporation du carbone*. C. r. 1923, **177**, 316—319 (Wspólnie z L. Wertensteinem).
2. *Sur l'action du rayonnement des corps radioactifs sur les pertules végétales*. C. r. 1926, **182**, 864—865 (Wspólnie z K. Rouppertem).
3. *Sur la méthode de préparation de sources de RaB — RaC*. C. r. 1926, **182**, 1536—1539.
4. *Sur les pouvoirs ionisants du RaB et du RaC*. C. r. 1927, **184**, 596—598.
5. *Sur la charge de rayons alpha émis par seconde un gramme de radium*, C. r. 1927, **184**, 1551—1553.
6. *Recherches sur la charge des rayons alpha émis par un gramme de radium par seconde*. Paris 1927, Masson et C^{ie}, s. 61; Ann. de phys. 1928, (10), 9, 128—135.
7. *Sur le phénomène d'inversion dans la biotite soumise à l'action des rayons alpha*, C. r. 1928, **186**, 135—137.
8. *O zjawisku oduracania w działaniu promieni alfa na biotyt*, Spraw. i Prace PTF, 1928, **3**, 287—293.
9. *Sur les groupements d'atomes radioactifs*. C. r. 1929, **188**, 1043—1045.
10. *O ugrupowaniach atomów promieniotwórczych*. Spraw. i Prace PTF, 1929, **4**, 143—149.

11. *Sur les conditions des formation des groupements d'atomes radioactifs*, C. r. 1929, **188**, 1167—1169. (Wspólnie z H. Herszfinklem).
12. *O warunkach powstawania ugrupowań atomów promieniotwórczych*. Spraw. i Prace PTF, 1929, **4**, 151—156 (Wspólnie z H. Herszfinklem).
13. *Temperatura krytyczna kondensacji radonu*. Program V Zjazdu Fiz. Pol., Poznań 1930, 58—59 (Wspólnie z H. Herszfinklem).
14. *O ugrupowaniach atomów promieniotwórczych*. Program V Zjazdu Fiz. Pol., Poznań 1930, 59—61 (Wspólnie z H. Herszfinklem).
15. *O ugrupowaniach atomów promieniotwórczych*. Wszechświat 1930, 300—303.
16. *Nowa komórka fotoelektryczna*. Wszechświat 1931, 149—155.
17. *Sur un exemple de la mobilité des atomes radioactifs sur les surfaces des corps solides*, C. r. 1932, **194**, 1340—1343.
18. *Ruchliwość atomów promieniotwórczych na powierzchni ciał stałych*, Spraw. TNW, III, 1932, **25**, 26—27.
19. *O pewnym przykładzie ruchliwości atomów promieniotwórczych na powierzchni ciał stałych*. Acta Phys. Pol. 1933, **2**, 137—142.

Jan Babecki

WIELKIE PEKI PROMIENIOWANIA KOSMICZNEGO I ICH ZWIĄZEK Z BADANIEM ZDERZEŃ CZĄSTEK WYSOKICH ENERGII

W roku 1938 Auger i wsp. stwierdzili, że w promieniowaniu kosmicznym występują duże grupy cząstek, które padają na powierzchnię Ziemi równocześnie, dzięki czemu mogą powodować koincydencje liczników G.-M. umieszczonych w dość dużych od siebie odległościach (do 300 m). Fakt równoczesności padania dużej liczby cząstek na Ziemię wskazywał na istnienie między nimi związku genetycznego.

Dzisiaj wiadomo, że na granicę atmosfery przylatują z przestrzeni międzygwiazdnej cząstki kosmiczne o bardzo wysokich energiach. Jeśli cząstka taka zderzy się z jądrem wchodzącym w skład atmosfery, to w wyniku tego zderzenia powstaje pewna liczba cząstek wtórnych. Cząstki te w dalszym ciągu oddziałują z jądrami atmosfery i wskutek kolejno następujących po sobie różnego rodzaju procesów liczba cząstek pochodzących od jednej cząstki pierwotnej wzrasta, przy czym w skrajnych wypadkach może osiągnąć wartość 10^9 . Ten zbiór genetycznie związanych z sobą cząstek, poczynawszy od cząstki pierwotnej, a skończywszy na dużej liczbie cząstek padających równocześnie na powierzchnię Ziemi, nazywamy „wielkim pękiem powietrznym“.

Początkowo przyjmowano, iż cząstką pierwotną wytwarzającą wielki pęk jest elektron lub foton bardzo wysokiej energii. Mechanizm wielkiego pędu był tłumaczony procesami elektromagnetycznymi na gruncie tzw. „teorii kaskad“, tj. teorii przechodzenia elektronów i fotonów wysokich energii przez materię. Teoria ta, zapoczątkowana w roku 1937 przez Carlsona i Oppenheimera oraz Bhabbę i Heitlera, była następnie kontynuowana i rozwijana po dzień dzisiejszy przez szereg autorów. W ich pracach musiały być poczynione pewne założenia upraszczające. Np. w przyjmowanej przez wielu autorów tzw. „aproksymacji B“ bierze się pod uwagę tylko trzy procesy: tworzenie par elektronowych przez fotony, promieniowanie hamowania elektronów oraz tracenie energii przez elektrony na jonizację. Pierwsze dwa z tych procesów przyczyniają się do pomnażania liczby cząstek wielkopędowych, trzeci zaś powoduje wygaszanie pędu. Pomija się natomiast zupełnie efekt Comptona, tworzenie par elektronowych przez elektrony (tridenty) oraz zjawisko fotorozszczepienia, zakładając, iż przekroje czynne tych zjawisk są małe w porównaniu z przekrojami czynnymi procesów wymienionych poprzednio.

Teorie trójwymiarowe wielkich pędów rozpatrywały jeszcze rozpra-

szanie kulombowskie elektronów na jądrach jako zasadniczą przyczynę zbaczania cząstek wtórnych od pierwotnego kierunku ich lotu, skutkiem czego wytwarza się pewien rozkład przestrzenny cząstek w płaszczyźnie prostopadłej do osi wielkiego pęku. Rozkład ten posiada symetrię osiową, mianowicie gęstość cząstek (tj. stosunek liczby cząstek do powierzchni, na którą padają) maleje w miarę oddalania się od osi, która jest wyznaczona przez kierunek cząstki pierwotnej. Efekt odchylenia cząstek w procesach tworzenia par i hamowania elektronów jest kilkadziesiąt razy mniejszy niż sumaryczny efekt wielokrotnego rozpraszania kulombowskiego i wobec tego w znacznie mniejszym stopniu przyczynia się do rozkładu przestrzennego cząstek w pęku.

Jednakże pomiary wykonywane przy pomocy komór jonizacyjnych i komory Wilsona wysyłanych przy użyciu balonów-sond i raket na granice atmosfery wykazały nieobecność elektronów i fotonów wysokich energii ($> 10^9$ eV) w pierwotnym promieniowaniu kosmicznym. Ustalono (zwłaszcza dzięki metodzie emulsji fotograficznych), że w skład pierwotnego promieniowania kosmicznego wchodzi głównie protony ($\sim 85\%$), a prócz nich cząstki α ($\sim 15\%$) oraz całkowicie zjonizowane jądra pierwiastków lekkich do żelaza włącznie ($\sim 1\%$).

Równocześnie okazało się, że pewnych wyników doświadczalnych dotyczących wielkich pęków teoria kaskad nie jest w stanie wytłumaczyć nie tylko ilościowo, ale nawet jakościowo.

Na przykład widmo całkowite gęstości cząstek w wielkich pękach ma postać:

$$C(> \varrho) \sim \varrho^{-\alpha} \quad (1)$$

gdzie ϱ oznacza gęstość, $C(> \varrho)$ — liczbę pęków o gęstości większej niż ϱ .

Według teorii kaskad wykładnik $\alpha = \frac{\gamma}{s}$. γ jest wykładnikiem widma energetycznego cząstek pierwotnych (liczba cząstek pierwotnych o energii większej niż E : $F(> E) \sim E^{-\gamma}$). s — jest to tzw. parametr rozwoju pęku, który zależy od odległości liczonej od miejsca powstania pęku w głąb atmosfery, przy czym w miejscu powstania pęku $s=0$, dla maksimum jego rozwoju (tj. na wysokości, na której liczba cząstek w pęku osiąga wartość największą) $s=1$, a następnie w miarę wygasania pęku s rośnie. Wobec tego widmo gęstości wielkich pęków powinno na różnych wysokościach być wyrażone funkcją o różnych wykładnikach. Tymczasem pomiary wykonane na poziomie morza i na wysokościach górskich wykazały niezależność wykładnika α od wysokości, przy czym $\alpha \approx 1,4$.

Poza tym wśród cząstek wielkopękowych stwierdzono obecność mezonów μ , których udział wynosi średnio tylko kilka procent, ale na bardzo dużych odległościach, rzędu 1 km od osi pęku, zbliża się do $\sim 100\%$. Natomiast w centralnych obszarach pęków występują, jak się okazało, nieliczne wprawdzie, ale obdarzone dużą energią nukleony.

Na podstawie powyższych faktów stało się oczywiste, że do rozwoju wielkiego pęku w atmosferze muszą przyczyniać się oprócz procesów elektromagnetycznych także procesy jądrowe. Przede wszystkim zwrócono uwagę na proces, który zapoczątkowuje rozwój wielkiego pęku, tj. na zderzenie cząstki pierwotnej wysokiej energii (przeważnie protonu)

z jądrem. W zderzeniu takim zostaje wytworzonych kilkanaście lub więcej cząstek wtórnych, wśród których większość (około 75%) stanowią mezony π , a prócz nich są też mezony K i nukleony. Nukleony i mezony naładowane mogą powodować dalsze zderzenia, o ile dysponują jeszcze wystarczająco dużą energią. Poza tym mezony π naładowane ulegają rozpadowi i dają mezony μ . Mezon π^0 rozpada się na dwa fotony, z których każdy zapoczątkowuje kaskadę elektronowo-fotonową. Tak więc w wielkich pękach mamy do czynienia z tzw. składową jądrowo-czynną (nukleony, mezony π i ewentualnie mezony K), mezonową (mezony μ) i elektronowo-fotonową. Ta ostatnia obejmuje około 95% wszystkich cząstek wielkopekowych i ona przede wszystkim jest odbierana przez różnego rodzaju detektory na poziomie morza czy też na wysokościach górskich.

Okazało się więc, że badając własności wielkich pęków można będzie uzyskać, wprawdzie pośrednio, informacje dotyczące zderzeń cząstek wysokich energii. Jednym z pierwszych pytań związanych z tym zagadnieniem było, czy w każdym zderzeniu nukleonu z poszczególnymi nukleonami jądra może powstać tylko jeden mezon, czy też w jednym zderzeniu nukleonu z nukleonem może być wytworzona większa liczba mezonów? Ten pierwszy sposób generacji mezonów nosi nazwę generacji wielokrotnej, drugi nazywamy generacją wielorodną. Ostateczny argument na korzyść wielorodnej generacji mezonów uzyskano bombardując wodór protonami rozpędzonymi przy pomocy kosmotronu w Brookhaven. Niemniej w jądrze, w które trafia nukleon, może zajść kilka zderzeń tego nukleonu z nukleonami wchodzącymi w skład jądra. Być może, jak sugeruje wielu autorów, należy rozpatrywać jednorazowe oddziaływanie nukleonu trafiającego w jądro z całym „słupkiem” nukleonów.

Badania dotyczące zderzeń cząstek wysokiej energii są jedną z najbardziej aktualnych dziedzin fizyki jądrowej. Mają one na celu wyjaśnienie natury wzajemnego oddziaływania cząstek elementarnych, a w związku z tym natury sił wewnątrzjądrowych i ewentualnej struktury nukleonu. Najwyższą energią, jaką osiąga się dziś w warunkach laboratoryjnych, jest 10^{10} eV (synchrofazotron w Dubnie, ZSRR).

Wyższe energie są na razie dostępne tylko w promieniowaniu kosmicznym. Aby móc bezpośrednio obserwować zderzenia cząstek o energiach $> 10^{10}$ eV naświetla się duże bloki emulsji jądrowych (o objętościach rzędu 10 litrów) na wysokościach 20–30 km. Konieczność użycia bloków o odpowiednio dużej objętości jest narzucona wielkością średniej drogi oddziaływania jądrowego cząstek, która w emulsjach wynosi ~ 35 cm, jak również rzadkością występowania cząstek o dużych energiach.

Jak już wspomniano widmo energetyczne cząstek pierwotnych można przedstawić w postaci:

$$F(>E) \sim E^{-\gamma} \quad (2)$$

Wartość wykładnika γ , jak można sądzić z różnych prac doświadczalnych, leży dla przedziału energii 10^{10} – 10^{18} eV w granicach od 1,5 do 2,2. Wydaje się, iż wykładnik ten może nie mieć wartości stałej, lecz wykazywać słaby wzrost ze wzrostem energii. Np. G. Cocconi sugeruje zależność γ od E typu: $\gamma = a + b \cdot \ln E$.

W pracy Clarka i innych (1957) znaleziono jest doświadczalnie widmo wielkich pęków względem całkowitej liczby cząstek w pęku dla

pęku o bardzo dużej liczbie cząstek ($N > 10^6$) i na tej podstawie wyliczone jest całkowite widmo energetyczne cząstek pierwotnych, które ma postać:

$$F(>E) = 2,2 \cdot 10^{-10} \left(\frac{10^{15}}{E} \right)^{2,13} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1} \text{ sterad}^{-1} \quad (3)$$

dla $4 \cdot 10^{15} \text{ eV} < E < 10^{18} \text{ eV}$.

Posługując się tym wzorem można oszacować, iż na powierzchnię 1 m^2 w górnych warstwach atmosfery w ciągu około 8000 lat przylatuje zaledwie 1 cząstka o energii $\geq 10^{18} \text{ eV}$. Cząstek o energii $\geq 4 \cdot 10^{15} \text{ eV}$ jest wprawdzie znacznie więcej, ale i tak tylko około 15 na rok.

Z tych szacunkowych liczb widać, że prawdopodobieństwo znalezienia w blokach emulsji śladu cząstki o energii przytoczonych rzędów wielkości jest niezwykle mała. W praktyce górna granica energii cząstek obserwowanych w emulsjach wynosi około 10^{14} eV .

Wszystkie informacje, jakie możemy uzyskać na temat cząstek o jeszcze wyższych energiach, są na razie osiągalne tylko na drodze pośredniej, właśnie poprzez badanie własności wielkich pęków. Obszar energii wyższych niż 10^{14} eV nazywa się obszarem skrajnie wysokich energii.

W związku z próbami teoretycznego ujęcia zagadnień związanych ze zderzeniami cząstek wysokich energii, czyli inaczej mówiąc z wielorodną generacją cząstek, powstały teorie Fermiego, Heisenberga i Landaua, obejmowane nazwą teorii jednej objętości. Zakładają one, że podczas zderzenia dwóch nukleonów o dużych energiach, energia wydziela się w jednej małej objętości.

Fermi posługuje się metodami termodynamiki, przyjmując wytworzenie się równowagi statystycznej wielu jednocześnie generowanych cząstek, które następnie zostają „wyparowane” poza objętość generacji. Zanedbuje się zupełnie wzajemne oddziaływanie generowanych cząstek. Landau również traktuje proces wielorodnej generacji cząstek statystycznie, lecz posługuje się metodami hydrodynamiki relatywistycznej. Uwzględnia on fakt, że w początkowym stadium zderzenia istnieje bardzo silnie oddziaływanie między tworzącymi się cząstkami. Heisenberg przy rozpatrywaniu procesu wielorodnej generacji cząstek korzysta z metod teorii pola.

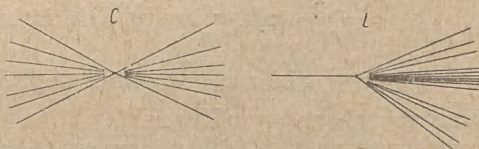
W wyniku tych teorii otrzymuje się pewne zależności, które mogą być wykorzystane dla porównania ich zarówno z wynikami pomiarów kliszowych, jak i doświadczeń wielkopękowych. Przede wszystkim gra tutaj rolę zależność liczby cząstek generowanych w zderzeniu (czyli, jak się to przyjęło mówić: w „akcie elementarnym”) od energii cząstki powodującej zderzenie $n(E)$ oraz rozkład katowy i energetyczny cząstek generowanych. Z obu teorii statystycznych Fermiego i Landaua otrzymuje się:

$$n \sim E_0^{1/4} \quad (4)$$

przy czym współczynnik proporcjonalności jest rzędu jedności, jeśli energia jest wyrażona w energiach spoczynkowych nukleonu ($\text{Mc}^2 = 938 \text{ MeV} \approx 10^9 \text{ eV}$). Chociaż przyjęło się już powszechnie uznawanie wzoru (4) za słuszny, to jednak co do zgodności jego z doświadczeniem można chyba tylko powiedzieć, że doświadczenia nie przeczą słuszności tego wzoru. Teoria Heisenberga daje w wyniku $n \sim E_0^{1/2}$. Roz-

kłady katowe z teorii Heisenberga i Landaua otrzymuje się podobne, natomiast teoria Fermiego daje rozkład znacznie „szerszy“.

Ze wszystkich trzech teorii otrzymuje się anizotropowy charakter rozkładu katowego cząstek w akcie elementarnym w układzie środka masy cząstek zderzających się. Po przejściu z układu środka masy do układu laboratoryjnego stożek „przedni“ i „tylny“ transformują się na stożek „wąski“ i „szeroki“ (rys. 1). Prawie cała energia zawarta jest w stożku „wąskim“, którego cząstki powodują dalsze zderzenia i przyczyniają się do rozwoju pędu w kierunku lotu cząstki pierwotnej. Cząstki stożka „szerokiego“ zawierają niewielką część energii, która ulega rozproszeniu na boki.



Rys. 1. Rozkład katowy cząstek w akcie elementarnym

Charakter rozkładu katowego i energetycznego cząstek wytworzonych w akcie elementarnym powinien odbijać się na rozkładzie przestrzennym cząstek oraz strumienia energii wielkiego pędu będącego następstwem zderzenia cząstki pierwotnej. Na przykład Rozen tal i Czernawskij (1954) obliczyli na podstawie wyników teorii Fermiego i Landaua kąt $\Theta_{1/2}$, w którym zawarta jest połowa energii niesiona przez cząstki wtórne wytworzone w akcie elementarnym. Na tej podstawie zakładając równomierny rozkład energii wewnątrz kąta $\Theta_{1/2}$ autorzy określili wielkość plateau rozkładu przestrzennego cząstek w wielkim pędzie na poziomie morza, to jest promień koła, w którym gęstość cząstek nie zależy od odległości od osi. Dla pęków zapoczątkowanych przez cząstki o energii 10^{14} eV wielkość plateau powinna wynosić ~ 10 m przy założeniu rozkładu Fermiego, zaś ~ 2 m przy założeniu rozkładu Landaua.

Tymczasem z wielu prac doświadczalnych można było wnioskować, że plateau gęstości cząstek w wielkich pękach ma rozmiary kilka razy mniejsze, niż to wynika nawet z teorii Landaua. Z pracy Wiernowa i współpracowników (1959) wykonanej przy pomocy aparatury składającej się z kilkudziesięciu komór jonizacyjnych i kilkuset liczników G.-M. hodoskopowanych, a dotyczącej rozkładu przestrzennego strumienia energii w indywidualnych pękach w pobliżu trzonu, wynika, że trzon wielkiego pędu zapoczątkowanego cząstką o energii rzędu 10^{14} eV ma (przynajmniej w większości przypadków) wymiary mniejsze niż 30 cm. Doświadczenia wielkopękowe zaprzeczają więc wszystkim trzem przytoczonym wyżej teoriom.

Na podstawie prac grupy radzieckiej wykonywanych przy pomocy dużych zespołów liczników G.-M. na poziomie morza (Moskwa) oraz na wysokości 3860 m (Pamir) ustalono doświadczalnie funkcje rozkładu gęstości w dużym przedziale odległości r od osi.

Mianowicie na poziomie morza

$$\varrho \sim \frac{1}{r} \quad \text{dla } r \text{ rzędu metrów,}$$

$$\varrho \sim \frac{e^{-r/55}}{r} \quad \text{dla } r \text{ rzędu dziesiątków metrów,}$$

$$\varrho \sim r^{-2,6} \quad \text{dla } r \text{ rzędu setek metrów,}$$

zaś na poziomie gór:

$$\varrho \sim \frac{1}{r} \quad \text{dla } r \text{ rzędu metrów,}$$

$$\varrho \sim \frac{e^{-r/80}}{r} \quad \text{dla } r \text{ rzędu dziesiątków metrów,}$$

$$\varrho \sim r^{-3} \quad \text{dla } r \text{ rzędu setek metrów,}$$

przy czym r jest tutaj wyrażone w metrach.

Pomiary były wykonywane dla kilku grup pęków pochodzących od cząstek pierwotnych o różnych energiach od $5 \cdot 10^{13}$ eV do 10^{15} eV. Otrzymane wyniki świadczą o niezależności rozkładu przestrzennego cząstek w wielkim pęku od wysokości nad poziomem morza, a więc o takiej samej strukturze poprzecznej wielkich pęków na różnej wysokości.

Badając wielkie pęki zapoczątkowane przez cząstki o energii rzędu 10^{14} — 10^{15} eV na poziomie gór i na poziomie morza stwierdzono, że średnia droga pochłaniania pęków o danej liczbie cząstek wynosi w części atmo-

sferzy między poziomem gór i morza $\lambda_c = \frac{1}{\mu_c} \approx (135-140) \text{ g/cm}^2$ (μ_c —

współczynnik pochłaniania pęków o danej liczbie cząstek). Stąd można wyliczyć średnią drogę pochłaniania cząstek w danym pęku λ_N posługując się związkiem:

$$\lambda_N = \kappa \cdot \lambda_c \quad (5)$$

gdzie κ jest wykładnikiem widma całkowego wielkich pęków względem gęstości, a równocześnie względem całkowitej liczby cząstek w pęku. Ponieważ $\kappa = 1,4$ (z doświadczenia), wobec tego $\lambda_N = (190-200) \text{ g/cm}^2$. λ_N wyliczone z teorii kaskad dla pęku złożonego tylko z elektronów i fotonów wynosi $115/\text{gcm}^2$. Zatem pochłanianie cząstek w pękach rzeczywistych zachodzi znacznie wolniej niżby to było w czystych pękach elektronowo-fotonowych.

Na podstawie powyższych wyników doświadczalnych można było wyciągnąć dalsze wnioski co do roli składowej jądrowo-czynnej w rozwoju wielkiego pęku. Zasadniczymi procesami określającymi rozwój pęku w atmosferze są właśnie procesy jądrowe i to nie tylko pierwsze zderzenie cząstki pierwotnej, ale także zderzenia wtórnych cząstek jądrowo-czynnych lecących w trzonie pęku i niosących dużą energię rzędu 10^{11} — 10^{12} eV. Te cząstki stanowią szkielet wielkiego pęku, zaś powstałe w zderzeniach jądrowych mezony π^0 dają lawiny elektronowo-fotonowe, które dzięki kulombowskiemu rozpraszaniu elektronów rozpraszają energię na peryferia pęku wraz z mezonami $\mu_{\pm}$.

Dzięki kolejnym zderzeniom cząstek jądrowych „prowadzących“ pęk składowa elektronowo-fotonowa ulega ciągłemu „odmładzaniu“, czym tłumaczy się niezależność rozkładu przestrzennego od wysokości. Zanikanie pęku w atmosferze jest uwarunkowane nie pochłanianiem składowej elektronowo-fotonowej, lecz pochłanianiem składowej jądrowo-czynnej. Można powiedzieć, że w niższych warstwach atmosfery składowa elektronowo-fotonowa znajduje się w równowadze ze składową jądrowo-czynną i jej współczynnik pochłaniania jest równy współczynnikowi absorpcji strumienia energii cząstek jądrowo-czynnych wielkiego pęku. Warto dodać, że bezpośrednie pomiary średniej drogi absorpcji cząstek jądrowych w atmosferze dają wartości $110 \div 130 \text{ g/cm}^2$, które można uważać za zgodne z przytoczoną poprzednio wartością $\lambda_c = 135 \div 140 \text{ g/cm}^2$.

Początkowo w pracach analitycznych dotyczących wielkich pęków wykorzystywano istniejące teorie wielorodnej generacji cząstek i sprawdzano, czy wyniki doświadczalne zgadzają się z rezultatami otrzymanymi na drodze rachunkowej. Jednakże w związku z niezgodnością teorii i doświadczenia zaczęto próbować innej drogi. Tworzy się mianowicie modele fenomenologiczne aktu elementarnego, z którymi związane są pewne parametry oraz dąży się do uzgodnienia wartości tych parametrów z wynikami pomiarów (kliszowych czy wielkopękowych).

Jednym z takich parametrów, który ostatnio budzi zainteresowanie fizyków, jest tzw. współczynnik nieelastyczności η . Mianowicie jest rzeczą bardzo prawdopodobną, że w akcie elementarnym tylko część energii cząstki pierwotnej zostaje zużyta na generację cząstek wtórnych. Ta część energii przekazywana podczas zderzenia przez cząstkę pierwotną cząstkom wtórnym wynosi $\eta \cdot E$ (E — energia cząstki pierwotnej).

Grupa fizyków radzieckich wysunęła hipotezę „cząstki wiodącej“. Według tej hipotezy większą część energii zderzenia zabiera jedna cząstka (niekoniecznie ta sama cząstka, która spowodowała zderzenie, ale w każdym razie nukleon). Ta cząstka „prowadzi“ wielki pęk w atmosferze, a kierunek jej lotu jest kierunkiem osi pęku. Według Zacepina (1956) cząstka zderzająca się zachowuje po zderzeniu ułamek swojej energii, który

wynosi średnio $\alpha = 1 - \frac{\lambda_0}{\lambda_N}$, gdzie λ_0 oznacza średnią drogę oddziaływania

cząstek jądrowych w atmosferze. Zacepin przyjmując $\lambda_0 = 70 \text{ g/cm}^2$ otrzymał $\alpha \approx 0,65$. Istnienie cząstki wiodącej odpowiadałoby więc małemu współczynnikowi nieelastyczności, gdyż jak łatwo widać: $\eta = 1 - \alpha = 0,35$. Jeśli jednak dla λ_0 przyjąć wartość 90 g/cm^2 , którą przyjmuje ostatnio większość autorów, to dla α uzyska się wartość $\sim 0,5$, a więc także $\eta \approx 0,5$. (Teoriom Fermiego i Landaua odpowiada $\eta = 1$).

Ueda i Ogita (1957) zwracają uwagę na to, że rozwój podłużny wielkiego pęku powinien silnie zależeć od wartości współczynnika nieelastyczności. Wyliczają oni z ułożonych przez siebie równań dyfuzji liczby cząstek jądrowo-czynnych, składowej elektronowo-fotonowej i mezonów μ dla różnych wysokości, posługując się „metodą pokoleń“, to znaczy biorąc pod uwagę kolejne zderzenia cząstek jądrowo-czynnych. Założenia dotyczące modelu aktu elementarnego są następujące: 1) przekrój czynny zderzenia jest równy geometrycznemu przekrojowi jądra tak dla nukleonów

jak dla mezonów π i nie zależy od energii (dla $E > 10^{10}$ eV); 2) liczba cząstek generowanych w akcji elementarnym;

$$n = a(\eta E)^{1.4} \quad (6)$$

(a — stała, E w jednostkach Mc^2); 3) energia $\eta \cdot E$ dzieli się równomiernie na cząstki wtórne (to założenie equipartycji energii w układzie laboratoryjnym może budzić duże zastrzeżenia); 4) zakłada się oddziaływanie cząstki padającej nie z poszczególnymi nukleonami trafionego jądra, lecz z całym „słupkiem“, nukleonów w jądrze, a ponieważ dla jąder wchodzących w skład atmosfery średnia liczba nukleonów w „słupku“ wynosi 2, wobec tego autorzy uważają, że wśród cząstek wtórnych są dwa nukleony; 5) z pozostałych ($n - 2$) cząstek trzecią część stanowią mezony π^0 a dwie trzecie — mezony naładowane.

Ueda i Ogita otrzymują na podstawie swoich rachunków wartości średniej drogi pochłaniania cząstek w pęku λ_N dla kilku wartości współczynnika nieelastyczności oraz dla energii cząstki pierwotnej: 10^{13} i 10^{15} eV. Jeżeli, jak wydaje się wynikać z doświadczenia, λ_N nie zależy od energii, to wobec tego współczynnik nieelastyczności musi być funkcją energii.

Jak to już było raz podkreślone, wielkie pęki są jedynym źródłem informacji na temat zderzeń cząstek wysokiej energii; trzeba jednak zdawać sobie sprawę z tego, że określenie energii cząstek pierwotnych wytwarzających wielkie pęki jest bardzo niepewne i niedokładne. (To samo zresztą można powiedzieć odnośnie metody emulsji jądrowych).

Energie cząstek pierwotnych określa się na podstawie znajomości całkowitej liczby cząstek N w rejestrowanych pękach. W wielu pracach przyjmowana jest prosta zależność:

$$E = k \cdot N \quad (7)$$

przy czym na poziomie morza $k \approx 10^{10}$ (jeśli E w eV). Właściwie jednak taka wartość k została wyliczona z danych doświadczalnych dla pęków o całkowitej liczbie cząstek $N \approx 3,5 \cdot 10^5$, zaś na ogół k może być funkcją N . Na przykład w pracy Clarka i innych (1957) przytoczony jest wzór Olbertha:

$$N = 1,10 \cdot 10^5 \left(\frac{E}{10^{15}} \right)^{1,16} \quad (8)$$

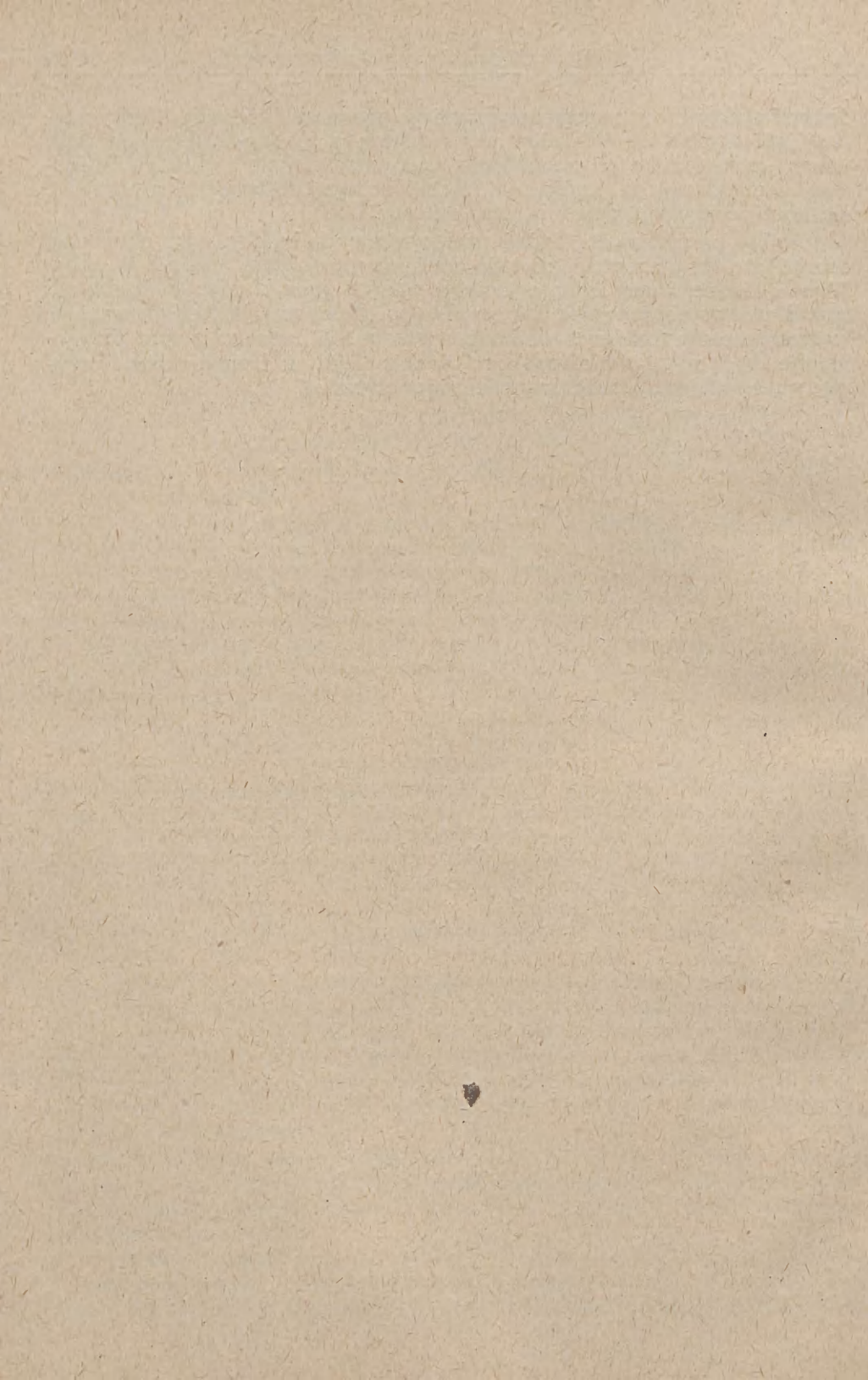
gdzie E wyrażone jest w elektronowoltach. Jeśli analizuje się, jak to często bywa, wyniki doświadczalne dotyczące grupy pęków o pewnym średnim N , to oczywiście wszystkie rachunki, a więc i wyliczona wartość energii pierwotnej odnoszą się do pewnego pędu „średniego“. W rzeczywistości w rozważanej grupie pęków mogą znajdować się pęki pochodzące od cząstek pierwotnych o bardzo różnej energii, które powstały na różnych wysokościach w atmosferze.

Sytuacja ulega znacznej poprawie, jeśli dysponuje się dużą aparaturą (w której skład mogą wchodzić oprócz liczników G.-M. komory jonizacyjne, komory Wilsona, komory dyfuzyjne), pozwalającą badać strukturę indywidualnych pęków.

Jednakże nawet w tym wypadku określenie energii pierwotnej naraża wątpliwości. Jeśli bowiem pęk jest „prowadzony“ przez jedną lub nawet kilka cząstek jądrowych, to jego rozwój może charakteryzować się

dużymi fluktuacjami, spowodowanymi po pierwsze fluktuacją liczby zderzeń jądrowych i ich rozkładem w atmosferze, a po drugie fluktuacją strat energii nukleonu w poszczególnych zderzeniach. Rolę fluktuacji w rozwoju wielkich pęków i konieczność teoretycznego i doświadczalnego zajęcia się nimi podkreślają ostatnio różni autorzy.

Bardzo korzystne dla badań wielkopękowych byłoby więc określenie energii cząstki pierwotnej metodą niezależną od liczby cząstek w pęku. Wydaje się, że dobrą miarą całkowitej energii pęku, a więc także energii cząstki pierwotnej powinien być strumień promieniowania czerenkowskiego towarzyszącemu każdemu wielkiemu pękowi. W związku z tym przygotowuje się aparatury wielkopękowe, w skład których będą wchodzić przyrządy rejestrujące promieniowanie czerenkowskie.



PORZĄDKOWANIE PRZEDMIOTÓW

1. PORZĄDKOWANIE

1.1. Porządkowanie przedmiotów ze względu na jedną cechę.

Porządkowanie jest czynnością niezbędną w wielu pracach zawodowych, naukowych i innych. Warto więc parę słów poświęcić teorii porządkowania. Przez porządkowanie będziemy rozumieli rozmieszczanie przedmiotów. Sposób porządkowania zależy od tego, gdzie wolno nam w ogóle rozmieszczać przedmioty. Najprostszym sposobem porządkowania jest klasyfikacja. Polega ona na tym, że znamy pewną ilość klas i każdy z porządkowanych przedmiotów musimy włączyć do jednej z klas. Tak na przykład w moim biurku jest 11 szuflad i przy porządkowaniu moich przedmiotów muszę każdy przedmiot włożyć do odpowiedniej szuflady. Przy klasyfikacji przedmioty wolno rozmieszczać w skończonej liczbie miejsc (np. w 11 szufladach).

Innym sposobem jest uporządkowanie żołnierzy według wzrostu, od najwyższego do najniższego. Jest to znane ustawienie w szeregu. Oczywiście można by do ustawiania w szeregu użyć nie wzrostu, lecz innej cechy, np. wagi. Ustawilibyśmy wówczas żołnierzy od najcięższego do najlżejszego. Do takiego porządkowania nadaje się każda cecha, której wartością jest liczba ¹.

Cechy, których wartościami są liczby rzeczywiste, będziemy nazywali arytmetycznymi lub zarytmetyzowanymi.

Porządkowanie takie jak ustawianie w szereg będziemy nazywali porządkowaniem liniowym. Przedmioty przy takim porządkowaniu wolno rozmieszczać na linii. Najwygodniej wyobrazić sobie porządkowanie według jednej cechy, np. wzrostu, w następujący sposób. Na placu zbiórki kreślimy linię prostą i na niej dostatecznie rzadką podziałkę. Kreski tej podziałki w metrowych odstępach oznaczałyby np. wzrost w milimetrach. Gdyby na tej linii ustawić żołnierzy tak, żeby każdy stanął w punkcie odpowiadającym jego wzrostowi, otrzymalibyśmy uporządkowanie liniowe. To rozmieszczenie miałoby jeszcze tę własność, że między dwoma żołnierzami o małej różnicy wzrostów byłaby mała odległość, a żołnierze różniący się wielce wzrostem byłoby daleko jeden od drugiego, choćby między nimi nie miało być żadnego innego. Mogłoby się zdarzyć, że dwaj

¹ Np. cecha wzrost przyjmuje u różnych ludzi wartości: 163, 181, 159, itd., natomiast cecha kolor oczu przyjmuje u różnych ludzi wartości: niebieski, czarny, zielony itd.

żołnierze mieliby stanąć dokładnie w tym samym punkcie. Można to uważać za dopuszczalne, tak np. jak przy klasyfikacji umieszczanie wielu przedmiotów w jednej szufladzie. Czasem jednak należy inaczej rozważać taką sytuację. Gdybyśmy porządkować chcieli nie żywych żołnierzy, lecz abstrakcyjnych ludzi o różnych wzrostach i gdyby jedyną cechą tych ludzi był wzrost, to dwaj ludzie stojący w tym samym miejscu w szeregu uporządkowanym według wzrostu nie różniliby się żadną cechą, czyli byłiby jednym człowiekiem. Nie byłoby więc w ogóle takiej sytuacji, że dwa przedmioty znalazłyby się w tym samym miejscu.

1.2. Porządkowanie przedmiotów ze względu na dwie lub więcej cech.

Można postawić zadanie liniowego uporządkowania przedmiotów biorąc pod uwagę dwie lub więcej cech tych przedmiotów. Tak by np. było, gdybyśmy chcieli porządkować żołnierzy ze względu na ich wzrost i ciężar (2 cechy) lub wzrost, ciężar, obwód klatki piersiowej i rozpiętość rąk (4 cechy), i gdybyśmy w wyniku porządkowania chcieli mieć ustawienie tych żołnierzy w szeregu. Wówczas w wyniku tego porządkowania można by określić jeszcze pewną cechę (sumaryczną), a mianowicie numer żołnierza w szeregu lub odległość żołnierza od początku szeregu. Widzimy więc, że uporządkowanie liniowe jest równoznaczne ze znalezieniem jednej sumarycznej cechy zastępującej zespół cech. Uporządkowanie liniowe ze względu na zespół cech jest właściwie uporządkowaniem ze względu na jedną cechę, cechę sumaryczną.

Jednym z uporządkowań tego rodzaju jest uporządkowanie leksykograficzne, tj. takie jak uporządkowanie haseł w słowniku. Jak wiadomo hasła ustawia się w porządku alfabetycznym ze względu na pierwszą literę hasła; hasła o tej samej pierwszej literze porządkuje się alfabetycznie ze względu na drugą literę, hasła o jednakowych pierwszych dwóch literach porządkujemy alfabetycznie ze względu na trzecią itd. A zatem najważniejszą cechą hasła (przy tym porządkowaniu) jest jego pierwsza litera, drugą co do ważności cechą — druga litera itd. Przyporządkujemy każdej literze liczbę, a mianowicie jej numer porządkowy w alfabecie:

$$a = 1, b = 2, c = 3, \dots, z = 24.$$

Z dwóch słów to będzie wcześniejsze, które zaczyna się na wcześniejszą literę, tj. na literę przyporządkowaną mniejszej liczbie. Jeśli zaś pierwsza litera obu słów jest ta sama, badamy drugie litery słów; to słowo będzie wcześniejsze, które na drugim miejscu ma wcześniejszą literę. Jeśli i drugie litery naszych słów będą identyczne, zważamy na trzecie litery itd.

Matematycznie można uporządkowanie leksykograficzne tak określić: Zakładamy, że nie będziemy rozważać słów dłuższych niż 30 literowe i każde słowo będziemy pisali z pomocą 30 znaków, mianowicie po literach oznaczających dane słowo będziemy pisali znaki + w takiej ilości, żeby łącznie było 30 znaków. Tak np. słowo *bacz* napiszemy w ten sposób: *bacz* +. Znakowi + przyporządkujemy liczbę 0. Każde słowo ma teraz 30 cech arytmetycznych: Wartością x_1 pierwszej cechy jest liczba odpowiadająca pierwszej literze słowa. Wartością x_i i -tej cechy jest liczba odpowiadająca

i -tej literze słowa. Jeśli na i -tym miejscu w słowie nie ma już liter (lecz znak +, bo $i < 30$), wartością i -tej cechy jest 0. Tak np. słowo *bacz* ma

jako wartość kolejnych cech 2, 1, 3, 24, 0, ..., 0.

Czytelnik łatwo sprawdzi, że uporządkowanie leksykograficzne jest równoważne uporządkowaniu ze względu na wielkość cechy sumarycznej

$$u = \sum_{i=1}^{30} \frac{x_i}{25^i}. \text{ Np. wartości tej cechy } u \text{ dla słowa } \textit{bacz} \text{ wynosi}$$

$$u = \frac{2}{25} + \frac{1}{25^2} + \frac{3}{25^3} + \frac{24}{25^4} + 0 = 0,08185344. \text{ Porządkowanie leksykogra-}$$

ficzne jest porządkowaniem ze względu na pierwszą cechę. Dopiero gdy pierwsza cecha dwóch przedmiotów przyjmuje tę samą wartość, dochodzi do głosu druga cecha, a gdy i druga cecha ma równe wartości, przychodzi trzecia itd. Gdybyśmy chcieli żołnierzy uporządkować ze względu na wzrost i wagę leksykograficznie, musielibyśmy ich uporządkować ze względu na pierwszą cechę, np. wzrost, a potem gdyby się okazało, że kilku żołnierzy ma ten sam wzrost, uporządkować ich ze względu na ciężar.

Innym uporządkowaniem tego rodzaju jest wycena. Wartości cech oceniamy wspólną jednostką, np. pieniądzem. Przykładem może służyć porządkowanie gospodarstw rolnych ze względu na ilość krów, koni, owiec, świń i drobiu. Każde gospodarstwo charakteryzujemy więc 5 cechami. Możemy ustalić sumaryczną cechę w następujący sposób: wielkość pierwszej cechy (ilość krów) gospodarstwa mnożymy przez średnią wartość krowy w złotych, wielkość drugiej cechy (ilość koni) przez wartość konia itd. Cechą sumaryczną będzie suma iloczynów, tj. wartości wszystkich krów w gospodarstwie, wartości wszystkich koni itd., czyli łączna wartość całego żywego inwentarza w gospodarstwie.

Wycena pieniężna daje uporządkowanie przydatne w pewnych zagadnieniach związanych z ekonomiką. Jest ona jednak subiektywna, gdyż zależy od subiektywnie przyjętych cen na poszczególne cechy (jedno gospodarstwo może poprzedać drugie lub na odwrót, w zależności od tego czy przyjmiemy na żywy inwentarz ceny z 1948 r., czy z 1958 r., czy przedwojenne; polskie, czy amerykańskie, państwowe, czy wolnorynkowe).

Jeśli znany jest cel porządkowania, udaje się niekiedy znaleźć optymalne uporządkowanie odpowiadające temu celowi. Tak np. R. A. Fisher opracował tzw. funkcję dyskryminacyjną, tj. taką kombinację liniową cech, która najlepiej oddziela dwie z góry dane grupy przedmiotów. Przypuśćmy np., że chcemy z pomocą trzech pomiarów na rentgenogramie (szerokość jamy nosowej, szerokość i długość bocznych jam przynosowych) najlepiej odróżniać ludzi zdrowych od chorych na ozenę (choroba nosa). Mierzymy w tym celu owe trzy cechy w pewnej próbie np. 100-osobowej i wydzielamy z tej próby dwie grupy: grupę zdrowych (np. 18 osób) i grupę chorych na ozenę (np. 6 osób); przy czym diagnozę należy ustalić na podstawie innych cech niż trzy mierzone. Funkcja dyskryminacyjna da nam taką kombinację liniową, która będzie przyjmowała małe wartości dla zdrowych, a duże dla chorych i to w możliwie najlepszy sposób.

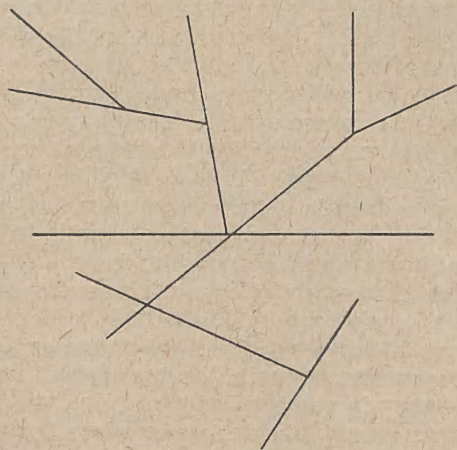
Można określać cechę sumaryczną jeszcze w wiele innych sposobów, np. jako liniową kombinację cech „najlepiej“ wyławiającą to, co w tych

cechach jest wspólne (tzw. wektor Spearmana) lub kombinację liniową cech najlepiej w pewnym sensie skorelowaną z tymi cechami (tzw. wektor główny), lub mającą inne statystycznie wyróżnione własności (np. wskaźnik wielkości lub wskaźnik Teissiera).

1.3. Uporządkowanie dendrytowe.

Jak widzieliśmy uporządkowanie liniowe jest właściwe dla przedmiotów scharakteryzowanych jedną cechą. Aby uporządkować liniowo przedmioty o wielu cechach musieliśmy zastąpić zespół cech przez jedną cechę sumaryczną i porządkować względem tej jednej cechy. Na odwrót, jeśli przedmioty są uporządkowane liniowo, wówczas to uporządkowanie daje cechę sumaryczną (np. numer). Zachodzi więc potrzeba innego ogólniejszego porządkowania, właściwego dla przedmiotów nie dających się scharakteryzować jedną cechą (nawet sumaryczną), a wymagających dla charakterystyki zespołu cech.

Rozpatrzmy taki ogólniejszy sposób porządkowania, a mianowicie porządkowanie dendrytowe. Przez dendryt będziemy rozumieli linię łamaną leżącą na płaszczyźnie, mogącą się dowolnie rozgałęziać, ale nie zawierającą łamanej zamkniętej (wieloboku zamkniętego), p. rys. 1. Den-



Rys. 1

drytowy sposób porządkowania jest to taki, w którym przedmioty mogą być rozmieszczone wzdłuż ramion dendrytu. Typowym przykładem uporządkowania dendrytowego jest znane powszechnie drzewo genealogiczne. Z przykładu tego wynika, że uporządkowanie dendrytowe jest istotnie ogólniejsze od liniowego, gdyż przecież liczna rodzina doskonale da się uporządkować dendrytowo, a nie da się uporządkować liniowo. A więc przedmioty uporządkowane dendrytowo mogą nie dać się uporządkować liniowo. Natomiast uporządkowanie liniowe jest szczególnym przypadkiem uporządkowania dendrytowego, gdyż linia prosta jest szczególnym przypadkiem dendrytu.

Można sobie wyobrazić ogólniejsze sposoby porządkowania, tj. takie, że przedmioty można rozmieszczać na ogólniejszych tworach geometrycznych niż dendryty. Przy takim uogólnianiu coraz łatwiej nam przychodzi

rozmieszczanie przedmiotów, ale za to coraz trudniej uzmysławianie sobie całości, zdawanie sobie sprawy z tego, gdzie który przedmiot się znajduje, czyli wykorzystywanie uporządkowania. Najogólniejszym sposobem uporządkowania jest chaos, który zresztą, jak zauważył jeden z matematyków lwowskich, wcale nie jest takim złym uporządkowaniem, gdyż co prawda nie można niczego znaleźć, ale też nie można niczego zgubić.

2. DENDRYT WROCŁAWSKI

2.1. Podobieństwa i różnice.

Dotychczas mówiliśmy o porządkowaniu przedmiotów na podstawie ich cech. Można jednak porządkować przedmioty nie zważając na ich cechy, lecz na podobieństwa i różnice między przedmiotami. Dokładniej, przy takim porządkowaniu posługujemy się wyłącznie podobieństwami i różnicami, które z kolei zależą od skończonej lub nieskończonej ilości cech. Tak np. człowiek jest podobniejszy do małpy niż do konia, a dla opisanie tych podobieństw można by użyć wielu różnych cech.

Podobieństwo przedmiotów będziemy wyrażali ułamkiem zawartym między zerem a jednością. Nie będziemy się na razie zastanawiać kto i jak ma prawo ustalać wielkość podobieństwa między przedmiotami. Gdyby jednak mnie, laikowi w zoologii, kazano ustalać podobieństwo między ssakami, to ustaliłbym na oko, że dwa konie są całkowicie podobne, czyli, że ich podobieństwo jest równe jedności, pies i koń są na wpół podobne, czyli ich podobieństwo równe jest połowie, a człowiek i wieloryb są całkiem niepodobne, czyli ich podobieństwo równa się zeru.

Różnice między przedmiotami będziemy określali jako dopełnienie podobieństwa do jedności. Jeśli podobieństwo psa z kotem jest równe $3/4$, to różnica między nimi będzie $1/4$. Różnice będą więc też liczbami zawartymi między zerem a jednością. Im większa jest różnica między dwoma przedmiotami, tym mniejsze podobieństwo, i na odwrót. Jeśli różnica między dwoma przedmiotami jest zerem, to ich podobieństwo jest całkowite, równe jedności. Różnicę między przedmiotami można ułożyć w tablicę, zwaną tablicą Czekanowskiego². W tytułowym wierszu zapisane są wszystkie rozważane przedmioty. Są one powtórzone w tytułowej kolumnie. W każdej kratce tablicy zapisana jest różnica między przedmiotem figurującym w tytule kolumny a przedmiotem w tytule wiersza przecinających się w kratce. Oto przykład tablicy różnic między ssakami.

	Koń	Wieloryb	Pies	Kot	Człowiek
Koń	0	0,7	0,5	0,6	0,6
Wieloryb	0,7	0	0,8	0,9	1
Pies	0,5	0,8	0	0,25	0,7
Kot	0,6	0,9	0,25	0	0,7
Człowiek	0,6	1	0,7	0,7	0

² Antropolog polski Jan Czekanowski stworzył metodę badań opartą na takiej tablicy różnic. Metody tej używa wielu uczonych polskich i obcych.

Liczba 0,8 leżąca na przecięciu kolumny o tytule Pies i wiersza o tytule Wieloryb, znaczy, że różnica między psem a wielorybem równa jest 0,8.

Na jednej z przekątnych tej tablicy (tzw. przekątnej głównej) widzimy same zera. Są to różnice między tymi samymi ssakami: koniem a koniem, wielorybem a wielorybem itd. Zauważmy też, że tablica różnic jest symetryczna względem tej głównej przekątnej, czyli, że liczby położone symetrycznie względem tej przekątnej są równe. Wynika to stąd, że jedna z nich jest różnicą między np. psem i wielorybem (0,8 w drugim wierszu i trzeciej kolumnie), a druga jest różnicą między wielorybem a psem (w trzecim wierszu i drugiej kolumnie). Oczywiście różnice te są równe.

Wspomnieliśmy, że podobieństwa i różnice między przedmiotami mogą zależeć od cech tych przedmiotów. Podamy teraz jeden ze sposobów obliczania różnic między przedmiotami, jeśli rozważamy te przedmioty tylko ze względu na pewien zespół cech arytmetycznych (p. (2) i (3)). Zaczniemy od zespołu złożonego z jednej cechy. Podamy więc sposób obliczania różnicy np. między ludźmi, jeśli ich będziemy rozważać tylko ze względu na wzrost. Najnaturalniejsze będzie traktować różnicę między ludźmi jako różnicę między ich wzrostem. Człowiek o wzroście 173 cm różni się od człowieka o wzroście 165 cm o 8 cm. Aby być w zgodzie z warunkiem, że różnice między przedmiotami będą liczbami (niemianowanymi) zawartymi między zerem i jednością, umówimy się, że różnicę 8 cm podzielimy przez największą różnicę rozważanej cechy (wzrostu) między badanymi przedmiotami (ludźmi). Jeśli wśród badanych przez nas ludzi najwyższy jest o 48 cm wyższy od najniższego, to różnice wzrostu będziemy dzielili przez 48 cm. Tak więc różnicą między osobnikiem o wzroście 173 cm a osobnikiem o wzroście 165 cm będzie liczba $\frac{8 \text{ cm}}{48 \text{ cm}} = 0,167$. Jak widać

różnica między przedmiotami zależy, przy takim określeniu, nie tylko od pary badanych przedmiotów, ale i od całego kolektywu badanych przedmiotów, wyznaczającego mianownik. Ma to swoje wady, ale i zalety.

Podobnie można obliczyć różnicę między dwoma osobnikami pod względem wagi. Jeśli pierwszy z nich waży 82 kg, a drugi 68 kg, jeśli wśród badanych przez nas ludzi najcięższy jest o 53 kg cięższy od najlżejszego, to różnicą między pierwszym a drugim osobnikiem będzie

$$\frac{82 \text{ kg} - 68 \text{ kg}}{53 \text{ kg}} = 0,264$$

Zastanówmy się teraz nad różnicą między dwoma osobnikami rozważanymi ze względu na dwie cechy: wzrost i wagę. Pierwszy z nich ma 173 cm wzrostu i 82 kg wagi, a drugi — 165 cm wzrostu i 68 kg wagi. Obliczyliśmy wyżej, że pod względem wzrostu różnica między tymi osobnikami wynosiła 0,167, a pod względem wagi — 0,264. Różnicę pod względem obu tych cech razem nazwiemy średnią arytmetyczną tych dwóch różnic, czyli $\frac{0,167 + 0,264}{2} = 0,215$. Aby obliczyć różnicę między dwoma

przedmiotami pod względem kilku, np. 5 cech arytmetycznych, należy obliczyć różnice między tymi przedmiotami pod względem każdej cechy

z oddzielną i ich sumę podzielić przez 5. Dla przykładu przytoczymy następujące zadanie.

Wzięłem 6 stosylabowych tekstów: tekst polski (p), rosyjski (r), czeski (c), angielski (a), francuski (f) i niemiecki (n). Sylaby te podzieliłem (zresztą po laicku) na 5 grup według występujących w nich samogłosek: grupę (A), grupę (E), (I), (O) i (U). Oto liczebności tych grup:

Tekst	(A)	(E)	(I)	(O)	(U)
(p)	17	29	24	21	9
(r)	30	23	16	23	8
(c)	19	31	21	23	6
(a)	12	33	26	16	13
(f)	24	40	19	14	3
(n)	18	48	20	7	7

Będziemy rozważali 6 przedmiotów, a mianowicie 6 tekstów. Każdy z tych tekstów jest scharakteryzowany 5 liczbami, a mianowicie wartościami 5 cech: ilością samogłosek A, E, I, O, U. Znajdziemy teraz różnicę między tekstem (p) a tekstem (r). Różnica ilości samogłosek A w tych tekstach wynosi $30 - 17 = 13$. Tę różnicę trzeba podzielić przez największą różnicę ilości samogłosek A we wszystkich tekstach, u nas $30 - 12 = 18$.

Otrzymamy $\frac{13}{18} = 0,722$ jako różnicę między tekstami (p) i (r) pod względem

cechy (A), tj. występowania samogłosek A. Różnica między tekstami (p) i (r) pod względem cechy (E) wynosi $\frac{29 - 23}{48 - 23} = 0,24$. Pod względem

cechy (I) — $\frac{24 - 16}{26 - 16} = 0,800$. Pod względem cechy (O) — $\frac{23 - 21}{23 - 7} =$

$= 0,125$, wreszcie pod względem cechy (U) — $\frac{9 - 8}{13 - 3} = 0,1$. Różnica między

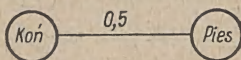
tekstami (p) i (r) pod względem wszystkich pięciu cech będzie średnią arytmetyczną pięciu poszczególnych różnic, tj. $\frac{0,722 + 0,240 + 0,800 + 0,125 + 0,100}{5} =$

$= 0,3974$. Zaokrąglając tę różnicę do 2 miejsc dziesiętnych otrzymamy 0,40. Podobnie obliczymy różnice między wszystkimi parami tekstów (jest tych par 15) i ułożymy w tablicę Czekanowskiego (patrz str. 204). Gdyby teksty te reprezentowały dobrze swoje języki pod względem fonetycznym (musiałyby być na to znacznie dłuższe i składane z urywków najrozmaitszych autorów) i gdyby były należycie opracowane, można by podaną wyżej tablicę różnic uznać za tablicę różnic fonetycznych między językami. Można by wówczas odczytać z tej tablicy, że najmniej różnią się języki polski i czeski (o 0,18), a najbardziej rosyjski i angielski (o 0,67).

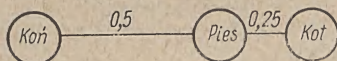
	(p)	(r)	(c)	(a)	(f)	(n)
(p)	0	0,40	0,18	0,27	0,47	0,46
(r)	0,40	0	0,33	0,67	0,48	0,63
(c)	0,18	0,33	0	0,34	0,34	0,39
(a)	0,27	0,67	0,34	0	0,55	0,54
(f)	0,47	0,48	0,34	0,55	0	0,32
(n)	0,46	0,63	0,39	0,54	0,32	0

2.2. Konstrukcja dendrytu.

Podamy teraz sposób porządkowania przedmiotów na podstawie różnic między nimi. W tablicy różnic między ssakami (p. s. 201) zapisane są różnice między każdą parą zwierząt (przedmiotów): koń, pies, kot, wieloryb, człowiek. Na tym przykładzie pokażemy sposób porządkowania. Zaczynamy od pierwszego przedmiotu, tj. konia. W pierwszej kolumnie zapisane są różnice między koniem a pozostałymi ssakami. Wyszukujemy najmniejszą z nich (oczywiście poza różnicą między koniem a koniem, równą 0). Jest nią różnica między koniem a psem, równa 0,5. Znaczy to, że pośród rozważanych ssaków najmniej od konia różni się pies. Wynik ten rysujemy na rys. 2. Szukamy teraz ssaka najmniej różniącego się od psa. Różnice między psem a pozostałymi ssakami zapisane są w trzeciej kolumnie (mogłyby być w innej). Wyszukujemy najmniejszą liczbę w tej kolumnie, jest nią 0,25, różnica między psem a kotem. Na rys. 3 pokazano,

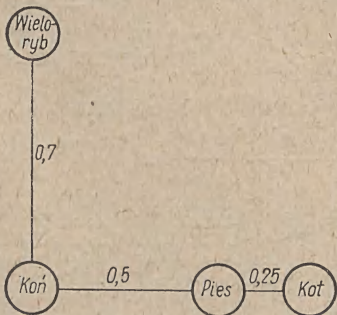


Rys. 2



Rys. 3

że pies najmniej różni się od konia, i kot najmniej od psa. Odcinki łączące kółka oznaczające te ssaki są proporcjonalne do różnic między nimi. Szukamy dalej ssaka najmniej różniącego się od kota, czyli najmniejszej liczby w kolumnie czwartej. Jest nią 0,25, tj. różnica między kotem a psem. Nie uzyskaliśmy nowego połączenia i rys. 3 nie powiększył się. Aby włączyć do rysunku pozostałe przedmioty, wybieramy pierwszy z nich, tj. wieloryba i w drugiej kolumnie znajdujemy najmniejszą liczbę 0,7, mówiącą, że koń najmniej różni się od wieloryba. Notujemy to na rys. 4. Kierunek nowego odcinka jest zupełnie dowolny. Ponieważ kolumna różnic między koniem a pozostałymi ssakami była już badana przechodzimy do następnego i zarazem ostatniego ssaka: człowieka. Różnice między nim a pozostałymi ssakami podane są w ostatniej kolumnie. Najmniejszą z tych różnic jest różnica między człowiekiem a koniem. Rys. 5 zawiera prócz poprzednich i to ostatnie połącze-

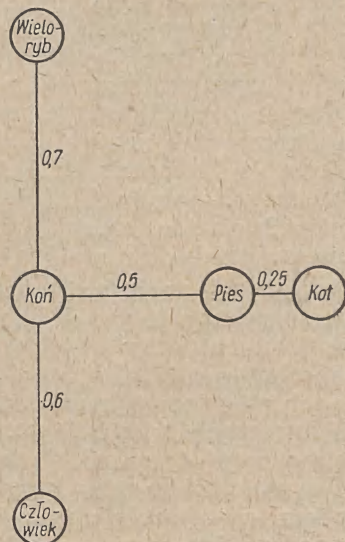


Rys. 4.

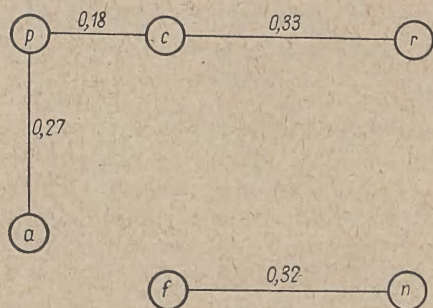
nie, a zarazem jest dendrytem porządkującym rozważane ssaki. Okazuje się że gdybyśmy zaczęli konstrukcję dendrytu nie od pierwszej kolumny, lecz od dowolnej innej — doszlibyśmy do tego samego wyniku.

Jak widać otrzymaliśmy uporządkowanie istotnie dendrytowe, tj. nie liniowe. Można w nim wyróżnić linię wieloryb — koń — człowiek, przy czym od konia odgałęzia się linia koń — pies — kot; albo linię człowiek — koń — pies — kot, przy czym od konia odgałęzia się wieloryb albo jeszcze inaczej.

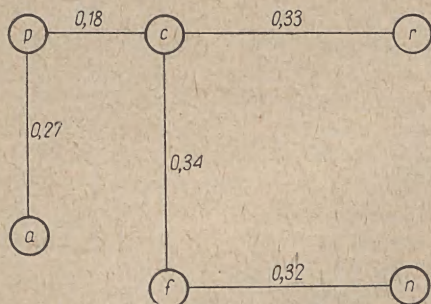
Nie zawsze tak łatwo rysuje się dendryt. Jeśli Czytelnik spróbuje uporządkować podaną wyżej metodą teksty (p), (r), (c), (a), (f) i (n), których różnice podane są w tablicy na str. 204, to dojdzie do rys. 6. Rysunek ten składa się z dwóch oddzielnych części, które będziemy nazywali dendrytami I stopnia. Jeden z nich porządkuje teksty (p), (r), (c) i (y), a drugi pozostałe teksty (f) i (n). Aby te dendryty połączyć w jeden postępujemy następująco. Bierzemy pod uwagę teksty (przedmioty) mniej liczne dendrytu, tj. teksty (f) i (n). Znajdujemy najmniejszą różnicę między tekstem (f) i tekstami nie połączonymi z (f). Jest nią 0,34 — różnica między tekstami (f) i (c). Znajdujemy najmniejszą różnicę między (n) i tekstami nie połączonymi z (n). Jest nią 0,39. Mniejszą z tych dwóch różnic 0,34 jest najmniejszą różnicą między jednym z tekstów jednego dendrytu a jednym z tekstów drugiego. Na rys. 7 pokazany jest gotowy



Rys. 7



Rys. 6



Rys. 7

dendryt porządkujący naszych 6 tekstów. Przypominam, że nie należy z tego dendrytu, jak również z poprzedniego, wyciągać merytorycznych wniosków, gdyż dane użyte do konstrukcji (podobieństwa między ssakami, reprezentatywność tekstów) są niepewne.

A więc konstruujemy dendryt w następujący sposób. Każdy przed-

miot (wyobrażony kółkiem) łączymy z przedmiotem najpodobniejszym do niego, tj. takim, że różnica między nimi jest najmniejsza. Jeśli w wyniku otrzymamy nie jeden, lecz kilka dendrytów I stopnia, każdy z nich (zaczynając od najmniej liczego) łączymy z najbliższym przedmiotem jakiegoś innego dendrytu.

Proponujemy Czytelnikowi, aby uporządkował grupę (10—20 osób) swych uczących się znajomych, traktując jako cechy oceny (1, 2, 3, 4, 5) z sześciu najważniejszych przedmiotów. Proponujemy wychowawcom uporządkować tak swoich pupilów, kierownikom — pracowników, pracownikom — kierowników. Przykłady opisane w tym artykule nie stanowią poważnych dociekań naukowych. Służą one tylko do ilustracji metody porządkowania dendrytowego. Ale metodą tą można porządkować różne przedmioty badań naukowych i dochodzić do ciekawych wyników.

Można tą metodą porządkować ludzi i ich czaszki ze względu na cechy morfologiczne lub serologiczne. Można porządkować odmiany pszenic ze względu na cechy wypiekowe, paciorkowce (bakterie) ze względu na ich właściwości morfologiczne, czy fizjologiczne, silniki spalinowe ze względu na ich właściwości konstrukcyjne, lasy ze względu na występowanie w nich różnych mchów. Dendryty stosowano do wielu zagadnień, a wydaje się, że można je stosować do wielu innych zagadnień naukowych, technicznych i innych. Jest to metoda tak łatwa, że można ją opanować w ciągu kilku godzin, a wówczas uporządkowanie kilkudziesięciu przedmiotów według danej tablicy różnic — jest sprawą godziny.

Opisane w niniejszej pracy uporządkowanie dendrytowe jest w pewnym sensie najlepsze. Nie zależy ono od uporządkowania przedmiotów w tablicy różnic i ma inne własności opisane w innych pracach.

ZASTOSOWANIE STATYSTYKI MATEMATYCZNEJ W CHEMII

Statystyka zajmuje się badaniem zjawisk masowych, liczbowym przedstawieniem wyników tego badania i dochodzeniem prawidłowości zjawisk.

Statystyka obecnie stosowana jest prawie we wszystkich gałęziach badań naukowych, w szczególności tam, gdzie metody pomiaru są niedokładne, a zależności nie całkiem jasne, jak zagadnienia społeczne, ekonomiczne, psychologiczne, biologiczne itd.

Zastosowanie metod statystycznych w badaniach chemicznych nie jest jeszcze rozpowszechnione i na ogół chemicy nie zawsze zdają sobie sprawę z korzyści, jakie może im przynieść zastosowanie tych metod w ich badaniach. Jednak prawie nie do pomyślenia jest obecnie eksperymentowanie naprawdę zgodne z dzisiejszym stanem wiedzy, bez posługiwania się statystyką matematyczną.

Najwcześniej, bo około 1920 r., nabrały znaczenia w przemyśle statystyczna metoda kontroli jakości oraz statystyczna metoda pobierania próbek do kontroli. Rozwiązanie za pomocą statystyki tych zagadnień, które w czasie II wojny światowej wysunęły się na czoło, zwróciło uwagę na możliwości, jakie stwarza zastosowanie statystyki matematycznej i do innych problemów chemicznych.

Pierwszymi dwoma pojęciami, z którymi trzeba się zapoznać, jeżeli chce się mówić o statystyce, jest pojęcie zbiorowości (populacji) generalnej i zbiorowości próbnej. Przez zbiorowość generalną rozumie się całość materiału statystycznego, przez zbiorowość próbną, lub tzw. „próbę“, część materiału statystycznego dostępnego bezpośredniemu badaniu. Np. należy określić, jaki jest procent zawartości azotu w dostarczonej partii nawozów sztucznych. Teoretycznie można przeanalizować całą otrzymaną partię nawozu, która stanowi zbiorowość generalną. Ponieważ jednak praktycznie jest to niemożliwe, z całej partii pobiera się kilka czy kilkanaście próbek, które będą stanowiły zbiorowość próbną, „próbę“ i wykonuje się ich analizę. Na podstawie otrzymanych wyników dla zbiorowości próbnej określa się zawartość azotu w całej partii nawozu, stanowiącej zbiorowość generalną.

Przy opisywaniu własności zbiorowości generalnej na podstawie „próby“ wyłaniają się dwa zagadnienia:

a) takie pobranie próby, aby była ona reprezentatywna, tj. istotnie charakteryzowała własności zbiorowości generalnej,

b) taki opis własności, aby na podstawie dostępnych wyników po-

miarów, możliwie dobrze scharakteryzować badaną własność zbiorowości generalnej.

Oba te problemy rozwiązuje się na podstawie statystyki.

W statystyce do scharakteryzowania własności zbiorowości generalnej używa się przede wszystkim dwóch parametrów: średniej arytmetycznej i wariancji.

Średnią arytmetyczną oblicza się według wzoru

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

gdzie x_i = wynik poszczególnego pomiaru, n = liczba pomiarów. Średnia arytmetyczna jest najlepszym przybliżeniem poszukiwanej wartości prawdziwej μ dla zbiorowości generalnej.

Wariancja dla zbiorowości generalnej jest to średni kwadrat odchyłeń od wartości prawdziwej i wyraża się wzorem:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}$$

Wariancja dla zbiorowości próbnej jest to średni kwadrat odchyłeń od średniej i wyraża się wzorem

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$$

Wartość wariancji dla zbiorowości próbnej jest tym lepszym przybliżeniem wariancji dla zbiorowości generalnej, im na podstawie większej ilości pomiarów została obliczona.

Ponieważ wariancja ma inny wymiar niż wartość mierzona, wprowadza się tzw. odchylenia standardowe, zwane też średnim błędem kwadratowym. Jest to pierwiastek kwadratowy z wariancji, ma on ten sam wymiar co wielkość mierzona.

Odchylenie standardowe dla zbiorowości generalnej wyraża się wzorem

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}}$$

dla zbiorowości próbnej

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Każdy pomiar obarczony jest pewnym błędem. Błąd ten może być:

a) błędem przypadkowym powstającym na skutek różnorodnych przypadkowych czynników; nie można go uniknąć i powoduje on, że wielokrotne powtórzenie pomiaru tej samej wielkości daje wyniki nieco różne,

b) może się składać z błędu przypadkowego i błędu systematycznego. Błędu systematycznego w zasadzie można uniknąć.

Jeżeli w układzie współrzędnych na osi X odcinać się będzie wielkość błędu c , (zakładając, że pomiary nie są obciążone błędem systematycznym) dla poszczególnego pomiaru, przyjmując odchylenie standardowe jako jednostkę $c = \frac{\mu - x_i}{\sigma}$, na osi Y tzw. gęstość prawdopodobieństwa $\frac{f}{n}$, f = ilość

pomiarów, dla których wielkość błędu przyjęła wartość c , n = ilość wszystkich wykonanych pomiarów, to przy odpowiednio dużej serii pomiarów otrzyma się tzw. krzywą rozkładu błędów pomiaru (błędu przypadkowego). Najczęściej spotykanym rozkładem jest rozkład normalny.

Znając krzywą rozkładu błędu można na jej podstawie obliczyć prawdopodobieństwo otrzymania wyniku obciążonego błędem nie większym niż $c\sigma$.

W każdym podręczniku statystyki znajdują się tablice podające zależność między c a prawdopodobieństwem otrzymania wyniku różniącego się od wartości prawdziwej nie więcej niż $c\sigma$, jeżeli rozkład błędu jest normalny.

Na podstawie tych tablic okazuje się, że prawdopodobieństwo otrzymania

wyniku x_i w granicach $\mu \pm \sigma$	wynosi 0,682
wyniku x_i w granicach $\mu \pm 2\sigma$	wynosi 0,954
wyniku x_i w granicach $\mu \pm 3\sigma$	wynosi 0,997

Granice liczbowe, w których zawarty jest wynik, noszą nazwę *przedziału ufności* przy danym poziomie istotności. *Poziom istotności* podaje prawdopodobieństwo, że wynik będzie się znajdował poza przedziałem ufności. Przy ustalaniu przedziału ufności, poziom istotności przyjmuje się w zależności od wymagań, jakie stawia się dla wyniku. Jeżeli na 100 wyników 5 wyników może znaleźć się poza granicami przedziału ufności przyjmuje się poziom istotności 0,05, jeżeli potrzebna jest większa gwarancja, a więc na 100 wyników tylko 1 może znaleźć się poza granicami przedziału ufności, trzeba przyjąć poziom istotności 0,01.

Ponieważ w konkretnych wypadkach nie znamy na ogół wartości prawdziwej dla zbiorowości generalnej, zastępuje się ją w wyżej podanych wzorach przez wartość średnią, najbardziej zbliżoną do wartości prawdziwej, a odchylenie standardowe dla zbiorowości generalnej przez odchylenie standardowe dla zbiorowości próbnej.

Pierwszym problemem, który można rozwiązać za pomocą wyżej podanych wzorów, jest pytanie, jaki jest przedział ufności dla wartości prawdziwej zbiorowości generalnej, jeżeli wartość średnia „próby” jest znana. Jeżeli wykona się parę serii pomiarów tej samej wielkości, to okazuje się, że średnie obliczone dla każdej serii osobno różnią się nieco od siebie, przy czym różnice między średnimi dla serii są mniejsze niż różnice między poszczególnymi wynikami serii. Można obliczyć tzw. średnie odchylenie standardowe dla średniej wyrażające się wzorem

$$\sigma = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\mu - x_i)^2}{n^2}}, \text{ gdzie } n = \text{ilość pomiarów}$$

lub dla konkretnego wypadku, gdy μ nieznanne

$$\bar{s}_x = \frac{s}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$$

posługując się wyżej podanymi wzorami znajduje się, że na poziomie istotności 0,002 przedział ufności dla wartości prawdziwej

$$\mu = \bar{x} \pm 3 \frac{s}{\sqrt{n}}$$

o ile pomiar nie jest obciążony błędem systematycznym.

Wszystkie powyższe rozważania są poprawne dla dużych serii pomiarów, w każdym razie ilość pomiarów nie może być mniejsza niż 20. W laboratoriach chemicznych z reguły nie robi się tak dużych serii analiz i na podstawie znacznie mniejszej ilości pomiarów wyznacza się wartość średniej, wariancji ew. odchylenia standardowego, odchylenie standardowe średniej i przedział ufności.

Rozwiązanie tego problemu podał w roku 1908 Gosset o pseudonimie Student. Podaje on, że w wypadku małej serii pomiarów należy wprowadzić poprawkę stanowiącą określoną wartość funkcji t , wprowadzonej przez niego w sposób ogólny i zwanej funkcją Studenta. Wartość funkcji t zależna jest od liczby stopni swobody $k = n - 1$, tj. ilość pomiarów minus jeden, oraz od przyjętego poziomu istotności. Najczęściej stosuje się poziom istotności 0,05 lub 0,01.

Wartości funkcji t dla różnych poziomów istotności i ilości stopni swobody, zwykle 1—120, podane są w każdym podręczniku statystyki.

Przy założeniu, że wyniki pomiarów są niezależne od siebie, oraz, że pomiary nie są obciążone błędem systematycznym, oblicza się przedział ufności dla wartości prawdziwej według wzoru

$$\mu = \bar{x} \pm t\bar{s} \quad \text{gdzie } \bar{s} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Przykład: Wyznaczyć przedział ufności na poziomie istotności 0,05 dla prawdziwej zawartości kwasu azotowego w oznaczanym kwasie azotowym, jeżeli pobrano 5 próbek i otrzymano dla tych próbek następujące wyniki w g/l:

41,03; 39,61; 39,91; 40,03; 39,54;

średnia z tych wartości $\bar{x}$:

40,02

suma kwadratów różnic $\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$:

4,4308

wariancja $s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$:

0,3577

odchylenie standardowe $s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$:

0,60

wartość t dla 4 stopni swobody na poziomie istotności 0,05 odczytana z tablic wynosi $t = 2,78$.

Zatem przedział ufności na poziomie istotności 0,05 dla prawdziwej zawartości kwasu azotowego wynosi

$$\mu = \bar{x} \pm t \frac{s}{\sqrt{n}} = 40,02 \pm 2,78 \frac{0,60}{\sqrt{5}} = 40,02 \pm 0,75$$

Posługując się tablicami wartości dla funkcji t można dalej rozwiązać takie zagadnienia, jak:

a) czy dwie partie materiału są jednakowe pod względem zawartości pewnego składnika, mimo pewnych różnic w wynikach. Zagadnienie to jest szczególnie ważne wtedy, gdy niewielkie różnice jakości są niedopuszczalne, a metoda oznaczeń nie jest zbyt dokładna,

b) czy jedna z serii wyników otrzymanych przez dwa laboratoria, względnie dwóch pracowników tego samego laboratorium pomimo różnic w wynikach, nie zawiera błędu systematycznego,

c) czy modyfikacja doświadczenia spowodowała istotną różnicę w otrzymanych wynikach.

Rozwiązanie tych zagadnień sprowadza się do porównania wyników dwóch serii pomiarów i rozstrzygnięcia czy obie serie charakteryzują tą samą zbiorowość generalną.

Zakłada się, że różnice pomiędzy wynikami obu serii są przypadkowe, jest to tzw. hipoteza zerowa Fishera. Niech $x_1, x_2, \dots, x_n$ będą wynikami pomiarów pierwszej serii, $y_1, y_2, \dots, y_m$ wynikami pomiarów drugiej serii, ilość pomiarów pierwszej serii n , ilość pomiarów drugiej serii m . Jeżeli istotnie obie serie pochodzą z tej samej zbiorowości generalnej, to zarówno $\bar{x}$ średnia dla pierwszej serii, jak i średnia $\bar{y}$ drugiej serii, charakteryzują tę samą wartość prawdziwą zbiorowości generalnej, jak również wariancja s_x^2 pierwszej serii, jak i wariancja s_y^2 drugiej serii, charakteryzują tę samą wariancję zbiorowości generalnej. Na tej podstawie można obliczyć wariancję dla poszczególnego pomiaru obu serii:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 + \sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y})^2}{(m-1) + (n-1)}$$

wariancja różnic średnich

$$s_{x-y}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 + \sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y})^2}{m+n-2} \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{m} \right)$$

$$\text{oraz } t = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{s} \sqrt{\frac{n+m}{nm}}$$

posługując się ostatnim wzorem można obliczyć doświadczalnie t na podstawie wyników pomiarów obu serii. Jeżeli hipoteza, że obie serie nie różnią się istotnie od siebie, była słuszna, przyjmując pewien poziom istotności, otrzymana w ten sposób wartość t (doświadczalna) powinna być mniejsza lub najwyżej równa wartości t podanej w tablicach funkcji Studenta dla przyjętego poziomu istotności i ilości stopni swobody $k = m + n - 2$.

Przykład: Oznaczano zawartość procentową chloru w dwóch partiach polimeru, wykonując po 10 analiz dla każdego polimeru. Należy rozstrzygnąć, czy partie te różnią się istotnie od siebie

Nr oznaczenia	I polimer	II polimer
1	58,59	55,71
2	58,45	56,65
3	59,64	56,72
4	58,64	57,56
5	58,00	58,27
6	57,03	56,58
7	57,33	57,08
8	57,80	57,13
9	58,04	57,92
10	58,41	56,21
średnia	58,193	56,983
różnica kwadratów	4,8768	5,4588
wariancja dla poszczególnego pomiaru		0,5742
odchylenie standardowe		0,758

$$t(\text{doświadczalne}) = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{s} \sqrt{\frac{n+m}{nm}} = \frac{1,210}{0,758} s = 3,57$$

Przyjmując poziom istotności 0,01 okazuje się, że różnice między obiema partiami polimeru są istotne, ponieważ wartość tablicowa t na tym poziomie istotności przy 18 stopniach swobody wynosi $t = 2,88$, jest zatem mniejsza od t obliczonego doświadczalnie.

Ważnym zagadnieniem przy opracowywaniu nowych metod analitycznych jest określenie ich precyzji, ponieważ jest ona miarą powtarzalności wyników. Najczęściej jako miarę precyzji metody podaje się odchylenie standardowe pojedynczego wyniku pomiaru lub odchylenie standardowe dla średniej arytmetycznej wyników.

Porównanie precyzji dwóch metod analitycznych, pracy dwóch laboratoriów czy analityków dokonuje się przy pomocy badania zgodności wariancji.

Rozkład stosunku wariancji $\frac{s_1^2}{s_2^2} = F$, gdzie s_1^2 wariancja dla jednej serii oznaczeń, s_2^2 wariancja drugiej serii oznaczeń, oraz $s_1^2 > s_2^2$ dla prób pochodzących ze zbiorowości o rozkładzie normalnym jest znany. Na podstawie tego rozkładu zostały opracowane tablice krytycznych (maksymalnych) wartości funkcji F dla różnych poziomów istotności i różnych ilości stopni swobody.

Aby porównać precyzję dwóch serii oznaczeń oblicza się stosunek

$$F' = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad s_1^2 > s_2^2$$

wariancji obu serii. Jeżeli różnice między wynikami obu serii były tylko

przypadkowe (wyniki pochodzą z tej samej zbiorowości generalnej, hipoteza zerowa Fishera), to otrzymana doświadczalnie wartość dla F' powinna być mniejsza lub najwyżej równa wartości tablicowej F dla przyjętego poziomu istotności i ilości stopni swobody $k_1 = n_1 - 1$ (n_1 ilość pomiarów serii, której wariancja znajduje się w liczniku) $k_2 = n_2 - 1$ (n_2 = ilość pomiarów serii, której wariancja znajduje się w mianowniku). Jeżeli otrzymana wartość F' jest większa od tablicowej, hipoteza, że wyniki pochodzą z tej samej zbiorowości generalnej była fałszywa, wyniki pomiarów obu serii różnią się od siebie wariancją, odchyleniem standardowym, a zatem precyzją. Stwierdzenie natomiast za pomocą testu F , że pomiędzy wariancjami serii nie ma istotnych różnic, stanowi kryterium, że wyniki obu serii można wyzyskać łącznie przy obliczaniu odchylenia standardowego mierzonej wielkości, co ma duże znaczenie, gdyż odchylenie standardowe zbiorowości próbnej jest tym lepszym przybliżeniem odchylenia standardowego zbiorowości generalnej, im większa jest seria wyników „próby“, na podstawie której wyznaczono odchylenie standardowe.

Wprowadzone w roku 1925 przez Fishera porównywanie wariancji za pomocą testu F , zwane *analizą wariancyjną*, stwarza znacznie szersze możliwości niż te, które wynikają z porównania wariancji dwóch serii oznaczeń. Ogólnie biorąc pozwala na równoczesne badanie wpływu dwóch czynników zmiennych na wyniki pomiarów.

Analiza wariancyjna została najpierw zastosowana w biologii i rolnictwie, a następnie i w innych działach nauki.

Np. w analizie chemicznej przy przeprowadzaniu analizy materiałów (próbek), co do których nie ma pewności czy są identyczne pod względem zawartości oznaczanego składnika, za pomocą paru modyfikacji tej samej metody, stosując analizę wariancyjną do otrzymanych wyników można rozstrzygnąć, czy badane materiały (próbki) różnią się od siebie oraz czy badane modyfikacje metody mają wpływ na wyniki.

Różnice w otrzymanych wynikach mogą być spowodowane:

- a) różnicami między materiałami
- b) różnicami między metodami
- c) różnicami przypadkowymi.

Ilość różnych modyfikacji metod wynosi p , ilość różnych materiałów (próbek) n . Ogólnie wszystkich oznaczeń wykonano np . Otrzymane wyniki można ułożyć w następujący schemat:

próbki	Metody			Średnia
	I	II	p	
1	x_1	x_{n+1}	$x_{(p-1)n+1}$	b_1
2	x_2	x_{n+2}	$x_{(p-1)n+2}$	b_2
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
n	x_n	x_{2n}	x_{pn}	b_n
średnia	a_1	a_2	a_p	

W tym schemacie $a_1, a_2, \dots, a_p$, to średnie wyników oznaczeń wykonanych za pomocą tej samej metody na różnych materiałach, są więc średnimi dla poszczególniej metody; $b_1, b_2, \dots, b_n$ są średnimi wyników oznaczeń wykonanych na analogicznych próbkach (materiałach) różnymi metodami, a więc są średnimi dla próbek. Na podstawie tych danych można obliczyć wariancję ogólną dla wszystkich wyników, wariancję według metod i wariancję według materiałów (próbek).

Wariancja ogólna dla wszystkich wyników będzie się równać

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{np} (x_i - \bar{x})^2}{pn - 1} = \frac{S}{pn - 1}$$

Znajdująca się w liczniku suma kwadratów różnic dla wszystkich wyników S jest równocześnie sumą: sumy kwadratów różnic według metod S_m + suma kwadratów różnic według materiałów (próbek) S_p + suma kwadratów resztowa S_e , która w tym wypadku charakteryzuje przypadkowe różnice między pomiarami.

$$S = S_m + S_p + S_e$$

Wariancja obliczona według metod

$$s_m^2 = \frac{S_m}{(p-1)}$$

gdzie

$$s_m = n \sum_{i=1}^p (a_i - \bar{x}_i)^2$$

Wariancja obliczona według próbek (materiałów)

$$s_p^2 = \frac{S_p}{(n-1)}$$

gdzie

$$S_p = p \sum_{i=1}^n (b_i - \bar{x}_i)^2$$

Wariancję resztową

$$s_e^2 = \frac{S_e}{(n-1)(p-1)}$$

gdzie

$$S_e = S - S_m - S_p$$

Jeżeli nie ma istotnych różnic między wynikami otrzymanymi za pomocą różnych metod (wyniki pochodzą z tej samej zbiorowości generalnej, hipoteza zerowa Fishera), stosunek wariancji według metod do wariancji resztowej powinien być mniejszy lub najwyżej równy wartości tablicowej F dla przyjętego poziomu istotności i stopni swobody k_1 licznika, k_2 mianownika. Jeżeli otrzymane doświadczalnie F' jest większe od tablicowego F dowodzi to, że założenie, że wyniki pochodzą z tej samej

zbiorowości generalnej było niesłuszne, metoda oznaczeń wpływa w sposób istotny na wyniki. Podobnie zakładając, że między wynikami otrzymanymi dla różnych próbek istnieją tylko różnice przypadkowe, obliczając stosunek wariancji według materiałów (próbek) do wariancji resztowej i porównując otrzymaną wartość z wartością tablicową, stwierdza się czy próbki różniły się od siebie zawartością składnika oznaczanego.

Ogólny schemat analizy wariancyjnej dla powyższego przypadku przedstawia się następująco:

Rodzaj wariancji	Suma kwadratów	Stopień swobody	Wariancja	Stosunek wariancji
wg metod	$S_m = n \sum_{i=1}^p (a_i - \bar{x}_i)^2$	$(p-1)$	$\frac{S_m}{p-1}$	$\frac{s_m^2}{s_e^2} = F'_m$
wg próbek	$S_p = p \sum_{i=1}^n (b_i - \bar{x}_i)^2$	$(n-1)$	$\frac{S_p}{(n-1)}$	$\frac{s_p^2}{s_e^2} = F'_p$
resztowa	$S_e = S - S_m - S_p$	$(p-1)(n-1)$	$\frac{S_e}{(p-1)(n-1)}$	
ogólna	$S = \sum_{i=1}^{np} (x_i - \bar{x})^2$	$pn-1$		

Przykład: 3 próbki stopu analizowano na zawartość ołowiu, wykonując po dwa oznaczenia dla każdej próbki dwoma metodami, z których jedna była modyfikacją drugiej. Otrzymano następujące wyniki w procentach ołowiu:

Próbki	Metody		Średnia
	I	II	
1	2,68	2,58	2,63
2	2,55	2,34	2,445
3	2,23	2,03	2,13
średnia	2,57	2,32	

Rodzaj wariancji	Suma kwadratów	Stopnie swobody	Wariancja	Stosunek wariancji
wg metod	0,05415	1	0,05415	$F'_m = 16,16$
wg próbek	0,22423	2	0,11212	$F'_p = 33,47$
resztowa	0,00670	2	0,00335	
ogólna	0,28503	5		

Przyjmując poziom istotności 0,05, wartość tablicowa F przy $k_1 = 1$ i $k_2 = 2$ wynosi 18,51, zatem metody nie różnią się w sposób istotny od siebie. Wartość tablicowa F dla $k_1 = 2$ i $k_2 = 2$ na tym poziomie istotności wynosi 19, próbki różnią się zatem istotnie od siebie.

Podany wyżej schemat analizy wariancyjnej jest poprawny tylko w tym przypadku, jeżeli między badanymi czynnikami nie ma współdziałania, tj. jeżeli oba czynniki wpływają w sposób niezależny na wyniki pomiarów. Nie zawsze da się przewidzieć, czy między czynnikami nie ma współdziałania, jak również stwierdzenie, że takie współdziałanie istnieje w wypadku, gdy jest ono teoretycznie nie uzasadnione, jest ważną wskazówką dla eksperymentatora, że jakiś czynnik zmienności mający wpływ na wyniki nie został jeszcze uwzględniony.

Celem stwierdzenia, czy między czynnikami nie ma współdziałania, trzeba obliczyć poza wariancją ogólną i według dwóch badanych czynników zmiennych jeszcze *wariancję współdziałania*. Wariancję współdziałania można obliczyć na podstawie resztowej sumy kwadratów różnic S_e , która jest sumą: sumy kwadratów różnic wynikających z przypadku S_s + suma kwadratów różnic wynikających ze współdziałania między czynnikami S_w .

$$S_e = S_w + S_s$$

Wykonując po dwa lub więcej oznaczeń w tych samych warunkach (np. ta sama próbka, ta sama metoda) na podstawie otrzymanych wyników można obliczyć sumę kwadratów różnic wynikających z przypadku i wariancję przypadku. Z wzoru $S_w = S_e - S_s$ można obliczyć sumę kwadratów różnic wynikających ze współdziałania, a następnie wariancję współdziałania. Obliczając stosunek wariancji współdziałania do wariancji przypadku

$F' = \frac{s_w^2}{s_s^2}$ i porównując otrzymaną wartość z wartością krytyczną (tablicową) dla przyjętego poziomu istotności i odpowiedniej ilości stopni swobody, można stwierdzić czy istnieje współdziałanie między czynnikami.

Np. w poprzednio omówionym badaniu n różnych materiałów (próbek), za pomocą p metod, chodzi o stwierdzenie, czy nie ma współdziałania między metodami i próbkami (takie współdziałanie może istnieć np. na skutek reakcji ubocznych), w tym celu każde oznaczenie powtarza się q razy. Ogólna więc ilość wyników będzie wynosić $n \cdot p \cdot q$. Otrzymane wyniki można ułożyć w pewien schemat (str. 217. y_1 jest średnią dla I serii powtórzeń pomiaru, y_2 jest średnią dla II serii powtórzeń pomiaru itd.

Suma kwadratów różnic między wynikami dla I serii powtórzeń pomiarów:

$$\sum_{i=1}^q (x_i - y_1)^2$$

Dla drugiej serii powtórzeń

$$\sum_{i=q+1}^{2q} (x_i - y_2)^2 \quad \text{itd.}$$

Sumę kwadratów różnic, wynikających z przypadku dla wszystkich pomiarów, można obliczyć jako sumę sum kwadratów różnic dla poszczególnych serii powtórzeń

M E T O D Y				Średnia
Próbki	I	II	p	
1	x_1	x_{nq+1}	$x_{(p-1)nq+1}$	b_1
	x_2	x_{nq+2}	$x_{(p-1)nq+2}$	
	.	.	.	
	.	.	.	
	.	.	.	
	x_q	$x_{(n+1)q}$	$x_{(p-1)(n+1)q}$	
średnia	y_1	y_{n+1}	$y_{(p-1)n+1}$	
2	x_{q+1}	$x_{(n+1)q+1}$	$x_{(p-1)(n+1)q+1}$	b_2
	x_{q+2}	$x_{(n+1)q+2}$	$x_{(p-1)(n+1)q+2}$	
	.	.	.	
	.	.	.	
	.	.	.	
	x_{2q}	$x_{(n+2)q}$	$x_{(p-1)(n+2)q}$	
średnia	y_2	y_{n+2}	$y_{(p-1)n+2}$	
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
n	$x_{(n-1)q+1}$	$x_{(2n-1)q+1}$	$x_{(pn-1)q+1}$	b_n
	$x_{(n-1)q+2}$	$x_{(2n-1)q+2}$	$x_{(pn-1)q+2}$	
	.	.	.	
	.	.	.	
	.	.	.	
	x_{nq}	x_{2nq}	x_{npq}	
średnia	y_n	y_{2n}	y_{np}	
średnia	a_1	a_2	a_p	

$$S_s = \sum_{k=1}^{np} \sum_{i=1}^q (x_i - y_k)^2$$

a wariancję przypadku

$$s_s^2 = \frac{\sum_{k=1}^{np} \sum_{i=1}^q (x_i - y_k)^2}{(q-1) np}$$

wariancję współdziałania oblicza się ze wzoru

$$s_w^2 = \frac{S_w}{(n-1)(p-1)} \quad \text{gdzie} \quad S_w = S - S_m - S_p - S_s$$

wariancję według metod i według próbek oblicza się podobnie jak w przypadku poprzednio omówionym uwzględniając, że a_i jest średnią z nq pomiarów, b_i jest średnią z pq pomiarów.

Ogólny schemat analizy wariancyjnej dla badanego wpływu dwóch czynników na wyniki pomiarów uwzględniając możliwość istnienia współdziałania między czynnikami przedstawia się następująco:

Rodzaj wariancji	Suma kwadratów	Stopień swobody	Wariancja	Stosunek wariancji
wg metod	$nq \sum_{i=1}^p a_i - \bar{x})^2 = S_m$	$p - 1$	$\frac{S_m}{p - 1}$	$F'_m = \frac{s_m^2}{s_s^2}$
wg próbek	$pq \sum_{i=1}^n (b_i - \bar{y})^2 = S_p$	$n - 1$	$\frac{S_p}{n - 1}$	$F'_p = \frac{s_p^2}{s_s^2}$
przypadku	$\sum_{k=1}^{pn} \sum_{i=1}^q (x_i - y_k)^2 = S_s$	$(q - 1) np$	$\frac{S_s}{(q - 1) np}$	
współdziałania	$S - S_m - S_p - S_s = S_w$	$(n-1)(p-1)$	$\frac{S_w}{(n-1)(p-1)}$	$F'_w = \frac{s_w^2}{s_s^2}$
ogólna	$\sum_{i=1}^{qpn} (x_i - \bar{x})^2 = S$	$qpn - 1$		

Przykład: W toku badania nowej metody oznaczania węgla, rozdano po 4 próbki do 11 laboratoriów z prośbą o wykonanie 3 równoległych oznaczeń przy zastosowaniu nowej metody. Badanie statystyczne wykazało, że dane 4 laboratoriów należy odrzucić, jako obarczone nieprzypadkowymi rozbieżnościami. (Patrz str. 219).

Na podstawie 84 wyników dostarczonych przez 7 laboratoriów przeprowadzono analizę wariancyjną.

Rodzaj wariancji	Suma kwadratów	Stopień swobody	Wariancja	Stosunek wariancji
wg próbek	21,0509	3	7,0170	2841
wg laboratorium	0,1053	6	0,0175	7,08
współdziałania laboratorium x próbka	0,0445	18	0,00247	2,98
przypadku	0,0462	56	0,000828	
ogólna	21,2471	83		

P	R	Ó	B	Y	Średnia
Laboratorium	I	II	III	IV	
1	1,60	0,78	0,83	0,24	0,84
	1,58	0,75	0,83	0,22	
	1,57	0,71	0,75	0,24	
średnia	1,567	0,747	0,803	0,233	
2	1,74	0,75	0,81	0,21	0,87
	1,69	0,76	0,80	0,23	
	1,65	0,81	0,79	0,22	
średnia	1,693	0,773	0,80	0,22	
3	1,70	0,76	0,84	0,26	0,89
	1,69	0,81	0,86	0,23	
	1,70	0,78	0,79	0,23	
średnia	1,697	0,783	0,83	0,24	
4	1,57	0,70	0,78	0,20	0,81
	1,53	0,67	0,74	0,20	
	1,58	0,70	0,80	0,22	
średnia	1,56	0,69	0,773	0,207	
5	1,55	0,60	0,73	0,21	0,77
	1,52	0,67	0,77	0,21	
	1,50	0,64	0,69	0,19	
średnia	1,523	0,637	0,73	0,203	
6	1,66	0,74	0,70	0,26	0,855
	1,62	0,75	0,80	0,22	
	1,64	0,76	0,76	0,23	
średnia	1,64	0,75	0,753	0,237	
7	1,62	0,72	0,81	0,21	0,83
	1,64	0,74	0,70	0,21	
	1,60	0,75	0,81	0,19	
średnia	1,62	0,737	0,773	0,203	
średnia dla próbek	1,614	0,731	0,780	0,220	

Z otrzymanych wyników dla stosunku wariancji można wyciągnąć następujące wnioski:

a) że badane próbki nie były identyczne, czego zresztą należało się z góry spodziewać;

b) że wyniki otrzymane przez różne laboratoria różnią się istotnie między sobą (wartość tablicowa dla stosunku wariancji na poziomie istotności 0,05 wynosi ok. 2,29);

c) że istnieje współdziałanie między laboratoriami i próbkami (wartość tablicowa dla stosunku wariancji na poziomie istotności 0,05 wynosi 1,8). Oznacza to, że różnice w wynikach otrzymanych przez różne laboratoria nie mają stałego charakteru i zmieniają się wraz z próbkami, co świadczy o tym, że podana metoda nie jest całkiem dokładnie opisana, pewne przepisy mogą być różnie interpretowane lub też nie wszystkie czynniki zmienności zostały wzięte pod uwagę, metoda zatem wymaga jeszcze dalszego przebadania.

Statystyka matematyczna może zatem oddać duże usługi zarówno przy opracowywaniu otrzymanych już wyników, jak i wskazać na fakt, że w przeprowadzonym doświadczeniu tkwi jakiś błąd. Dalszym krokiem na tej drodze będzie taka organizacja doświadczenia w oparciu o statystykę matematyczną, aby na podstawie możliwie małej ilości danych można było wyciągnąć jak najwięcej wniosków.

Jeżeli bada się wpływ dwóch czynników zmiennych na wyniki doświadczenia, to aby badanie to istotnie wykazało ten wpływ, należy wyeliminować wszystkie inne czynniki zmienności, które również mogłyby mieć wpływ na wyniki. Nawet wtedy, gdy jest to możliwe (a nie zawsze jest to możliwe) jest to bardzo żmudne i kosztowne. Poza tym przy błędnej organizacji doświadczenia czynniki takie, jak: zmęczenie pracownika, drobne zmiany ciśnienia, temperatury itd., których wpływ powinien się najwyżej objawić w wielkości błędu przypadkowego, mogą spowodować pozorny błąd systematyczny.

Fisher i jego współpracownicy opracowali takie schematy planu doświadczeń, które pozwalają uwypuklić wpływ badanych czynników zmienności, a zredukować do minimum wpływ czynników nieistotnych. Dzięki stosowaniu takich schematów można z jednej strony w dużym stopniu ograniczyć konieczną kontrolę wpływu otoczenia na wyniki, z drugiej strony można wykryć nowe nie znane czynniki zmienności, które mogą i muszą być kontrolowane w dalszej pracy.

Najczęściej stosowanymi schematami doświadczeń jest tzw. *metoda bloków losowych* i *metoda kwadratu łacińskiego*.

Metoda bloku losowego jest schematem doświadczenia, w którym bada się wpływ dwóch czynników na wyniki oznaczenia i w którym, aby uwolnić się od przypisywania czynnikom przypadkowym istotnego wpływu na wyniki oznaczeń, kolejność robienia doświadczeń jest jak najbardziej przypadkowa (losowa), stąd nazwa *bloku losowego*.

Np. w wypadku uprzednio omawianym badania wpływu używanej metody oznaczeń na wyniki, jeżeli nie ma pewności czy próbki (oznaczone tu jako *a*, *b*, *c*, *d*) są identyczne, liczby 1, 2, 3, 4 oznaczają kolejność przygotowywania prób do analizy, jeden ze schematów takiego doświadczenia może wyglądać następująco:

Metoda (porcja)	Próbki (bloki)			
	<i>a</i>	<i>d</i>	<i>c</i>	<i>b</i>
I	4	4	1	2
II	1	1	2	4
III	2	3	4	3
IV	3	2	3	1

To znaczy, że np. z próbki (materiału) *a*, metodą I oznaczono próbę przygotowaną do analizy jako 4, metodą II próbę przygotowaną jako 1, metodą III próbę przygotowaną jako 2, a metodą IV próbę przygotowaną jako 3 do analizy. Przypadkową kolejność brania próbek do oznaczeń otrzymuje się za pomocą specjalnych tablic, tzw. *liczb losowych*, lub też można oznaczyć na kartkach numery 1, 2, 3, 4 przetasować kartki i wyciągać kartkę z numerem po kolei. Do analizy bierze się tę próbkę, której numer znajduje się na kartce. Podany wyżej schemat składa się z 4 bloków, każdy z 4 analiz wykonanych 4 różnymi metodami. Na skutek losowego (przypadkowego) porządku wewnątrz bloku został wyeliminowany wpływ otoczenia, związany z porządkiem przygotowywania porcji i wykonywania analiz.

Na podstawie otrzymanych wyników przeprowadza się analizę wariancyjną. Posługiwanie się powyższym schematem przy przeprowadzaniu doświadczeń gwarantuje, że każda próbka została przeanalizowana każdą metodą jak również znacznie zmniejsza ilość koniecznych analiz do wyciągnięcia wniosków, bowiem każda próbka jest analizowana 4-krotnie 4 metodami, efekt jest taki jak gdyby oznaczenie próbki było powtórzone 4-krotnie tą samą metodą.

P r z y k ł a d: Analizowano 5 próbek niklu (*a, b, c, d, e*) metodą spektrograficzną, oznaczenia wykonano na 5 kliszach. W badaniu chodziło o stwierdzenie, czy próbki były identyczne oraz czy oznaczenia na różnych kliszach różnią się od siebie.

Porządek wykonania oznaczeń na próbkach był przypadkowy, schemat oznaczenia wyglądał następująco:

Klisze					
Porządek oznaczenia	I	II	III	IV	V
1	b	a	a	a	c
2	a	c	b	e	d
3	e	b	e	b	b
4	d	d	c	c	a
5	c	e	d	d	e

otrzymane wyniki zebrano w następującej tabeli:

Próbki	K l i s z e					
	I	II	III	IV	V	Średnia
a	2,05	1,80	2,08	1,94	2,00	1,854
b	2,02	1,79	2,19	1,98	2,02	2,000
c	2,06	1,79	2,08	2,03	2,01	1,994
d	2,04	1,77	2,15	2,03	2,02	2,002
e	2,11	1,86	2,11	1,99	2,02	2,018
średnia	2,056	1,802	2,122	1,994	2,014	

Na podstawie tych wyników przeprowadzono analizę wariancyjną według schematu badania wpływu dwóch czynników zmiennych na wyniki:

Rodzaj wariancji	Suma kwadratów	Stopnie swobody	Wariancja	Stosunek wariancji
wg próbek	0,005056	4	0,001264	1,05
wg klisz	0,287136	4	0,071784	59,62
resztowa	0,019264	16	0,001204	
ogólna	0,311456	24		

Analiza wariancyjna wykazała więc, że próbki nie różnią się między sobą (wartość tablicowa F na poziomie istotności $0,05 = 3,01$), natomiast bardzo istotny wpływ na wyniki ma kłisza, z czego należy wyciągnąć wniosek, że nie należy porównywać wyników otrzymanych na różnych kłiszach.

Drugim klasycznym schematem planu doświadczenia jest tzw. *kwadrat łaciński*. Stosując tego rodzaju schemat doświadczenia można badać wpływ trzech czynników zmiennych na wyniki doświadczenia. Przypomina on schemat dla bloków losowych, w którym ilość bloków i porcji jest sobie równa.

Np. przy badaniu nowej metody analitycznej chciano zbadać wpływ na wyniki, wielkości próbek, różnych metod i laboratorium. Jeżeli badanych modyfikacji metody jest 5, można rozesłać 5 próbek do 5 laboratoriów, aby wykonano oznaczenie każdą metodą na każdej próbce. W ten sposób ogólna liczba oznaczeń wynosiłaby $5 \times 5 \times 5 = 125$. Nie jest to jednak konieczne, można ocenić wpływ tych trzech zmiennych czynników, jeżeli każde laboratorium wykona tylko 5 oznaczeń, pod warunkiem, że każda próbka i każda metoda będzie użyta w każdym laboratorium z zachowaniem postulatów losowości. Jeżeli laboratoria oznaczy się literami łacińskimi A, B, C, D, E , to jeden ze schematów doświadczenia może wyglądać następująco:

Próbka	Metoda					
	I	II	III	IV	V	średnia
1	B	D	E	A	C	r_1
2	C	A	B	E	D	r_2
3	D	C	A	B	E	r_3
4	E	B	C	D	A	r_4
5	A	E	D	C	B	r_5
średnia	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	

Schemat ten jest tak ułożony, że w każdym rzędzie i w każdej kolumnie każda litera powtarza się tylko raz. Kolejność ich występowania jest losowa, można ją otrzymać posługując się tablicami liczb losowych.

Jeżeli doświadczenie przeprowadzone zostało według podanego schematu kwadratu łacińskiego, laboratorium A wykonało tylko 5 oznaczeń,

a to: próbka 1 została oznaczona metodą IV, próbka 2, metodą II, próbka 3 metodą III, próbka 4 metodą V i próbka 5 metodą I. Średnia z tych oznaczeń będzie stanowiła średnią dla laboratorium A. Podobnie można obliczyć średnią dla laboratorium B, C, D, E. Do schematu wyników ułożonych według próbek i metod dojdą jeszcze wyniki ułożone według laboratorium. Jeżeli średnie dla laboratorium oznaczy się odpowiednio $a_1, a_2, a_3, \dots, a_p$; średnie metody $c_1, c_2, \dots, c_p$; średnie próbki $r_1, r_2, \dots, r_p$ (kwadrat łaciński charakteryzuje się tym, że ilość metod p = ilości próbek p = ilości laboratorium p), wówczas ogólny schemat analizy wariacyjnej dla kwadratu łacińskiego będzie się przedstawiał następująco:

Rodzaj wariacji	Suma kwadratów	Stopień swobody	Wariancja	Stosunek wariacji
wg rzędów	$S_r = p \sum_{i=1}^p (r_i - \bar{x})^2$	$p - 1$	$s_r^2 = \frac{S_r}{p - 1}$	$\frac{s_r^2}{s_e^2} = F'_r$
wg kolumn	$S_c = p \sum_{i=1}^p (c_i - \bar{x})^2$	$p - 1$	$s_c^2 = \frac{S_c}{p - 1}$	$\frac{s_c^2}{s_e^2} = F'_c$
wg wariantów (laborator.)	$S_p = p \sum_{i=1}^p (a_i - \bar{x})^2$	$p - 1$	$s_f^2 = \frac{S_f}{p - 1}$	$\frac{s_f^2}{s_e^2} = F'_f$
resztowa	$S_e = S - S_r - S_c$	$(p - 1)(p - 2)$	$s_e^2 = \frac{S_e}{(p - 1)(p - 2)}$	
ogólna	$S = \sum_{i=1}^{p^2} (x_i - \bar{x})^2$	$p^2 - 1$	$s^2 = \frac{S}{p^2 - 1}$	

przy założeniu, że nie ma współdziałania między czynnikami obliczenie stosunku wariacji według danego czynnika do wariacji resztowej i porównanie z wartością tablicową F na przyjętym poziomie istotności daje odpowiedź na pytanie, czy dany czynnik ma istotny wpływ na wyniki (w wypadku wyżej omawianym, czy istnieją różnice między laboratoriami, metodami i próbkami).

W wypadku istnienia współdziałania między czynnikami sprawa się komplikuje i celem wykrycia tego współdziałania trzeba znacznie zwiększyć ilość wykonanych analiz.

Podane tutaj zastosowania statystyki matematycznej w chemii nie wyczerpują bynajmniej tematu, wskazują tylko na pewne możliwości, jakie stwarza zastosowanie statystyki matematycznej do pełniejszego i racjonalniejszego wyzyskania otrzymanych wyników, jak również takiego projektowania doświadczenia, by przy możliwie małej ilości wykonanych oznaczeń można było wyciągnąć maksymalną ilość wniosków.

Nie należy jednak sądzić, że zastosowanie statystyki matematycznej może zastąpić staranność i rzetelność pracy analitycznej, wręcz przeciwnie, tylko wtedy obliczenia statystyczne posiadają wartość, jeżeli oparte są na wynikach pewnych i rzetelnych. Dalej statystyka matematyczna może tylko wskazywać, że wyniki obarczone są błędami nie przy-

padkowymi, wykrycie jednak źródła tych błędów jest zadaniem eksperymentatora. Statystyka matematyczna jest więc tylko jednym z narzędzi, jakie daje nauka do ręki eksperymentatora, pozwalając mu na bardziej obiektywne ocenienie wyników jego pracy, pracy jego jednak zastąpić nie może.

Adam Bielański

CHEMISORPCJA I KATALIZA NA PÓLPRZEWODNIKACH

Poglądy na mechanizm katalizy na ciałach stałych w ciągu przeszło stu lat, jakie upływały od wykrycia tego zjawiska, ulegały stopniowej ewolucji. W ciągu XIX wieku wyjaśniano katalizę heterogeniczną przede wszystkim zagęszczaniem cząsteczek substratów na powierzchni katalizatora, czyli ich adsorpcją. Sądono mianowicie, że zwiększanie ich stężenia na granicy faz tłumaczy w dostateczny sposób zwiększanie szybkości reakcji przez katalizator. Znacznie później, bo dopiero w latach dwudziestych naszego stulecia stwierdzono, że wprawdzie adsorpcja pewnego szczególnego rodzaju, a mianowicie chemisorpcja (adsorpcja połączona z wytworzeniem wiązań chemicznych pomiędzy powierzchnią katalizatora a cząsteczkami zaadsorbowanymi) jest koniecznym i nieuniknionym etapem reakcji katalitycznej, to jednak istotną rolę w tym procesie odgrywają także pewne ośrodki na powierzchni katalizatora, zajmujące tylko bardzo małą jej część, zwane centrami aktywnymi. Twórca pojęcia centrów aktywnych H. Taylor sądził, że rolę ich obejmują atomy zajmujące niektóre szczególne pozycje na nierównej powierzchni katalizatora np. atomy położone na narożach krystalitów, na krawędziach szczelin i pęknięć katalizatora itp. W późniejszych pracach pojawiała się raczej tendencja do wiązania centrów aktywnych z niejednorodnościami powierzchni katalizatora, obecnością w jego sieci obcych atomów i różnych jej zdefektowań. Polski uczone A. Krause wskazał, że centrami aktywnymi mogą być wolne rodniki na powierzchni katalizatora zawierające atomy o niewysyconych wartościowościach. W dalszym ciągu zwrócono uwagę na rolę tzw. czynnika geometrycznego w katalizie. Podkreśla się mianowicie, że w wielu przypadkach chemisorpcja dopiero wówczas prowadzi do reakcji, gdy cząsteczka substratu zostaje zaadsorbowana różnymi swymi częściami na kilku sąsiednich centrach adsorpcyjnych w odpowiedni sposób ułożonych obok siebie. W cząsteczce zaadsorbowanej w ten sposób dochodzi do całkowitego zerwania niektórych wiązań chemicznych lub do ich rozluźnienia i to staje się właściwym powodem zwiększenia jej reaktywności i przyspieszenia reakcji katalitycznej. Role czynnika geometrycznego podkreślają szczególnie mocno prace Baładina i jego szkoły.

W ostatnich dziesięciu latach coraz więcej uwagi poświęca się jeszcze jednemu czynnikowi w katalizie, a mianowicie czynnikowi elektronowemu, roli procesów elektronowych w chemisorpcji i katalizie. Uwzględnienie tego czynnika pozwala w wielu przypadkach na znacznie głębsze niż dotąd wnikięcie w naturę wiązań chemicznych wytwarzających się pomiędzy

reagującymi cząsteczkami a powierzchnią katalizatora, w naturę i sposób działania centrów aktywnych oraz na lepsze wyjaśnienie wpływu, jaki wywierają na aktywność katalityczną nieraz bardzo małe ilości domieszek wprowadzonych do katalizatora. Tego rodzaju pogłębienie poglądów na przebieg katalizy zaznacza się, być może, najsilniej w przypadku badań nad chemisorpcją i katalizą, na powierzchni półprzewodników, którymi mamy zająć się nieco bliżej w niniejszym artykule.

Półprzewodniki, ciała stałe o przewodnictwie elektrycznym pośrednim pomiędzy przewodnictwem metali (10^{-4} – 10^{-5} $\text{om}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$), a dielektryków (10^{-14} – 10^{-15} $\text{om}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$) były od szeregu lat i pozostają nadal przedmiotem intensywnych badań zarówno eksperymentalnych, jak i teoretycznych ze strony fizyków. W wyniku tych badań znalazły one liczne zastosowania; ich własności elektryczne wykorzystuje się przy budowie prostowników, fotokomórek, tranzystorów, fotopowielaczy i wielu innych przyrządów coraz częściej używanych w różnych działach współczesnej techniki. Półprzewodnikami są liczne substancje fluoryzujące, ferromagnetyki i piezoelektryki. Stosunkowo jednak niedawno, bo właściwie dopiero z końcem lat trzydziestych, zaczęto sobie zdawać sprawę z tego, że z własnościami półprzewodnikowymi wiąże się także cały szereg określonych własności fizyko-chemicznych. Uświadomienie sobie tego faktu przez chemików porównał dowcipnie prof. Rogiński do owego momentu niespodziewanego olśnienia, jakiego doznał molierowski bohater dowiedziawszy się, że począwszy od dzieciństwa zawsze mówi prozą. Do półprzewodników należą bowiem substancje, z którymi chemik ma bardzo często do czynienia, przede wszystkim liczne tlenki i siarczki metali ciężkich, jak ZnO , NiO , CuO , Cu_2O , Cr_2O_3 , ZnS , PdS , CdS itd. Należą do nich także niektóre azotki, selenki i tellurki, niektóre pierwiastki, jak np. german, krzem i bor, a nawet liczne substancje organiczne w stanie stałym. Za wspólną cechę półprzewodników uważa się to, że ich przewodnictwo elektryczne przyjmujące wartości zawarte w szerokich granicach od 10^{-10} do 10^2 $\text{om}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ w przeciwieństwie do przewodnictwa metali na ogół wzrasta z podwyższeniem temperatury. Przewodzenie natomiast prądu elektrycznego przez te substancje polega podobnie jak w metalach na przepływie elektronów, a nie jonów (jak np. w stopionych elektrolitach i w kryształach licznych dielektryków). Półprzewodniki wykazują wielokrotnie niższe stężenie nośników prądu (swobodnych elektronów i dziur, o których będzie mowa w dalszej części artykułu) niż metale.

Większość stosowanych w technice katalizatorów niemetalicznych to półprzewodniki. Jeżeli ponadto uprzytomnimy sobie fakt, że w warunkach prowadzenia procesów katalitycznych na katalizatorach metalicznych wiele spośród nich pokrywać się może na swej powierzchni szczelną warstewką tlenku, siarczku czy azotku również będącego półprzewodnikiem, to dojść możemy do wniosku, że dokładne poznanie związków pomiędzy własnościami adsorpcyjnymi i katalitycznymi a własnościami półprzewodnikowymi ma poważne znaczenie nie tylko dla teorii, lecz również bardzo blisko wiąże się z problemami praktycznymi.

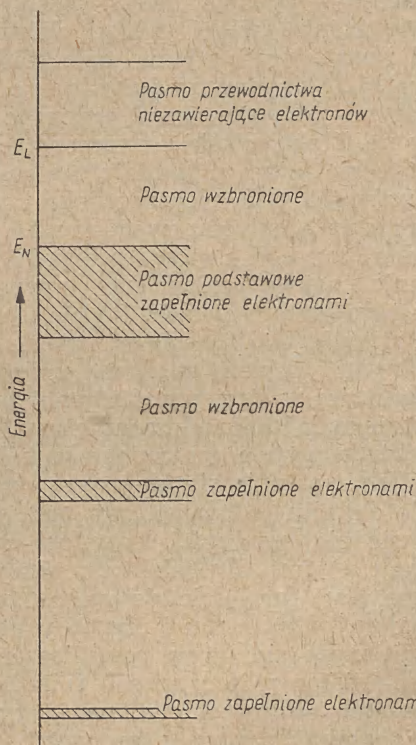
Wyjaśnienie, na czym polegają związki, jakie zachodzą pomiędzy własnościami adsorpcyjnymi i katalitycznymi a własnościami przewodnikowymi, musimy poprzedzić przypomnieniem niektórych pojęć podstawowych z zakresu nauki o półprzewodnikach (1).

Wyobraźmy sobie, że atomy, które mają utworzyć sieć przestrzenną półprzewodnika znajdują się najpierw w tak dużych odstępach, że nie wywierają na siebie nawzajem żadnych oddziaływań. Poziomy energetyczne, jakie mogą zajmować elektrony w izolowanych atomach tego samego rodzaju są jednakowe. W miarę jak zaczynamy atomy te ku sobie przybliżać i w miarę jak rozpoczyna się oddziaływanie pomiędzy nimi, poziomy energetyczne elektronów ulegają pewnym zmianom. Zespół elektronów i jąder atomowych oddziaływających na siebie stanowi z punktu widzenia mechaniki kwantowej jeden wspólny układ, do którego stosuje się zakaz Pauliego. W rezultacie można wykazać, że elektrony, które zajmowały jednakowe poziomy energetyczne w N atomach, znajdują się w sieci przestrzennej na N różnych poziomach energetycznych, położonych tak blisko siebie (odstęp dwóch sąsiednich poziomów jest rzędu 10^{-22} eV), iż praktycznie tworzą one ciągłe pasmo energetyczne. W półprzewodnikach i dielektrykach poszczególne pasma energetyczne są oddzielone od siebie pasmami wzbronionymi (o szerokości rzędu 1—3 eV w półprzewodnikach i powyżej 3 eV w dielektrykach), zakresami stanów energetycznych, których elektrony nie mogą w kryształach przyjmować. W metalach natomiast pasma energetyczne są tak szerokie, że często na siebie zachodzą.

Rozszczepieniu na pasma ulegają zarówno te poziomy energetyczne, które w izolowanych atomach były całkowicie lub częściowo obsadzone przez elektrony, jak również i te dopuszczalne poziomy energetyczne, na których nie znajdował się żaden elektron. W temperaturze zera absolutnego w półprzewodniku panują z reguły takie stosunki, że pewna liczba najniższych położonych pasm energetycznych jest całkowicie obsadzona elektronami, zaś ponad nimi znajduje się pasmo całkowicie puste, nie zawierające w ogóle elektronów, tak jak to schematycznie przedstawia rys. 1.

1. Najwyższe pasmo wypełnione nazywamy pasmem podstawowym, zaś położone nad nim pasmo puste pasmem przewodnictwa. Pasma położone poniżej pasma podstawowego, jak wynika z rysunku, są znacznie węższe. Odpowiadają one elektronom zawartym w głębszych powłokach elektronowych. Przyjmuje się, że nie mają one wpływu na własności półprzewodnikowe i z tego względu nie będziemy się nimi więcej zajmować.

Jak już wspomniano, poziomy energetyczne w kryształach powstałe przez



Rys. 1. Schemat pasm energetycznych półprzewodnika

rozszczerpienie poziomów energetycznych wolnych atomów leżą bardzo blisko siebie. Nie oznacza to jednak, że we wszystkich częściach pasma odstępy ich są jednakowe. Zależnie od energii E , jaką bierzemy pod uwagę, liczba stanów elektrycznych $n(E)$ zawartych pomiędzy E a $E+dE$ może się zmieniać, tak jak to schematycznie wykazuje wykres na rys. 2 (c). Funkcja $n(E)$ wyraża tzw. gęstość stanów kwantowych. Jak widzimy, osiąga ona maksimum w głębi pasma, zaś w miarę zbliżania się ku jego granicom gwałtownie spada; w zakresie energii odpowiadających pasmu wzbronionemu przyjmuje wartości $n(E) = 0$.

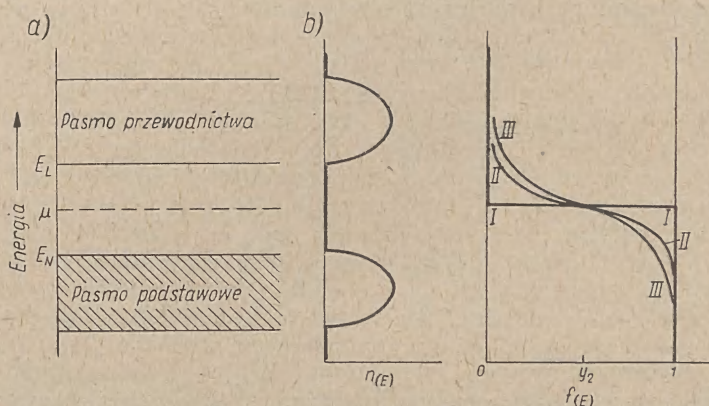
Dowolny proces, w którym biorą udział elektrony ciała stałego, np. przepływ ich pod działaniem przyłożonego z zewnątrz pola elektrycznego wymaga zmiany wielkości i kierunku ich pędu, a więc zmiany ich energii, tj. przeniesienia ich na inny poziom energetyczny. Wobec tego, że w pasmie podstawowym półprzewodnika wszystkie stany elektronowe są zajęte, żaden z elektronów nie może przybrać energii równej energii jakiegokolwiek innego stanu tego samego pasma, nie może również — jak już wiemy — przyjąć energii leżącej w zakresie pasma wzbronionego. Dla zwiększenia swojej energii elektron pasma podstawowego musi przyjąć od razu energię równą co najmniej dolnej granicy pasma przewodnictwa E_L . Osiągnąwszy już raz tę energię może ją dalej zwiększać dowolnie małymi porcjami, gdyż położone powyżej E_L poziomy energetyczne są wolne. Elektron taki zaznaczony schematycznie czarnym kółkiem na rys. 2a może się łatwo przemieszczać w kryształ pod wpływem przyłożonego z zewnątrz pola elektrycznego i przenosić w nim prąd elektryczny. Nosi on nazwę elektronu swobodnego¹. Na pasmie podstawowym pozostaje teraz jeden stan elektronowy nieobsadzony, zaistniała więc możliwość przeniesienia na jego poziom energetyczny jakiegoś innego elektronu należącego do tego samego pasma. Będzie się to wiązać z pozostawieniem innego poziomu nieobsadzonego w pasmie podstawowym itd. Brak elektronu na jednym z poziomów pasma podstawowego nazywamy dziurą, przemieszczanie jej w sieci przestrzennej jest równoważne przemieszczaniu się dodatniego ładunku elementarnego. Możemy więc mówić o przewodnictwie elektronowym i dziurowym w półprzewodnikach.

Wytworzenie się elektronu swobodnego i dziury nastąpi np. w kryształ chloru sodowego, gdy pod wpływem oświetlenia promieniami o odpowiedniej wielkości kwantów energetycznych nastąpi oderwanie elektronu z jonu Cl^- (elektron pasma podstawowego) i przyłączenie go do jonu Na^+ (przejście do pasma przewodnictwa). Wytworzył się obecnie obojętny atom sodu i obojętny atom chloru. Elektron walencyjny atomu sodu może się łatwo przemieszczać przechodząc do innych jonów sodu i spełniając w ten sposób funkcje elektronu swobodnego. Podobnie na obojętne atomy chloru, na których brakuje elektronów w porównaniu z jonami Cl^- mogą przechodzić elektrony ze sąsiednich jonów chlorkowych. Przesuwanie się braku elektronu jest właśnie przemieszczaniem się dziury elektronowej.

¹ Elektrony swobodne występują również w metalach. Istotna różnica jednak pomiędzy metalem a półprzewodnikiem polega na tym, że w metalu pasmo podstawowe i pasmo przewodnictwa nie są rozdzielone pasmem wzbronionym i nawet na siebie zachodzą. Powoduje to, że liczba elektronów swobodnych w metalu wielokrotnie przewyższa ich liczbę w półprzewodniku.

Przeniesienie elektronu z pasma podstawowego do pasma przewodnictwa wymaga dostarczenia odpowiedniej porcji energii równej co najmniej szerokości pasma wzbronionego. Jak już powiedziano może być ona dostarczona w postaci odpowiedniego kwantu świetlnego, lecz najczęściej źródłem jej są drgania termiczne atomów w kryształach. W temperaturze 0°K pasmo podstawowe jest całkowicie zapełnione, pasmo przewodnictwa całkowicie puste. W miarę podgrzewania stopniowo coraz więcej elektronów przechodzi do pasma przewodnictwa z pasma podstawowego z pozostawieniem dziur w tym ostatnim.

Każdej temperaturze odpowiada inny stan równowagi charakteryzujący się określonymi ilościami swobodnych elektronów i dziur oraz rozmieszczeniem ich na określonych poziomach energetycznych. Pragnąc



Rys. 2.(a) Schemat pasm energetycznych, (b) wykres funkcji $n(E)$ wyrażającej gęstość stanów kwantowych, (c) wykresy funkcji Fermiego—Diraca

opisać rozkład elektronów na poszczególnych stanach kwantowych odpowiadający równowadze w temperaturze $T^\circ \text{K}$ posługujemy się funkcją Fermiego—Diraca, która określa, jaka część spośród $n(E)$ możliwych stanów kwantowych o energii zawartej pomiędzy E a $E+dE$ obsadzona jest w tych warunkach elektronami. Mnożąc gęstość stanów elektronowych $n(E)$ przez ułamek $f(E)$ określony tą funkcją otrzymujemy liczbę elektronów zajmujących stany kwantowe o energii od E do $E+dE$. Funkcja ta ma postać:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{KT}} + 1} \quad (1)$$

k — oznacza w niej stałą Boltzmanna, T — temperaturę bezwzględną oraz μ — stały parametr o wymiarze energii zwany poziomem Fermiego charakteryzujący się tym, że gdy $E = \mu$, to $f(E) = \frac{1}{2}$. Jeżeli temperatura dąży do zera, to dla wartości $E > \mu$ $f(E)$ dąży także do zera, zaś dla war-

tości $E < \mu_{f(E)}$ dąży do 1. Oznacza to, że w temperaturze zera absolutnego — zgodnie z tym, co było już powiedziane — wszystkie poziomy energetyczne leżące poniżej μ (poziomy pasma podstawowego) są zajęte, zaś leżące powyżej μ (poziomy pasma przewodnictwa) wolne. Przebieg funkcji $f_{(E)}$ dany jest wówczas krzywą I na rys. 2 (c) złożoną z trzech odcinków prostoliniowych. W miarę podwyższania temperatury kształt krzywej ulega zmianom; przedstawiają go teraz krzywe II i III na tym samym rysunku.

Poziom Fermiego jest wielkością odgrywającą dużą rolę w teorii półprzewodników, a także w teorii chemisorpcji i katalizy na półprzewodnikach. Wynika to z dwóch przyczyn. Po pierwsze stąd, że położenie jego w stosunku do dolnej granicy pasma przewodnictwa E_L oraz górnej granicy pasma podstawowego E_N określa w kryształach stężenie swobodnych elektronów $n_{\ominus}$ oraz stężenie dziur elektronowych $n_{\oplus}$. Można mianowicie wykazać, iż

$$n_{\ominus} = A_1 e^{-\frac{E_L - \mu}{kT}} \quad (2)$$

oraz

$$n_{\oplus} = A_2 e^{-\frac{\mu - E_N}{kT}} \quad (3)$$

gdzie A_1 i A_2 są stałymi.

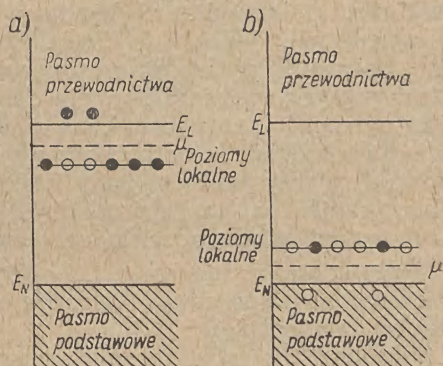
Po drugie: rozważania termodynamiczne, których tutaj przytaczać nie możemy, prowadzą do wniosku, że wartość μ podawana zazwyczaj w elektronowoltach wyraża energię swobodną elektronów zawartych w półprzewodniku przeliczoną na jeden elektron. Przyjmijmy teraz energię swobodną elektronu położonego w danej odległości od półprzewodnika za równą zero. Praca φ , jaką musimy dostarczyć półprzewodnikowi, by wyrwać z niego elektron i przenieść go na nieskończenie dużą odległość, zwana pracą wyjścia, będzie się oczywiście równać $\varphi = 0 - \mu = -\mu$. Mierzając pracę wyjścia możemy więc określić położenie poziomu Fermiego względem dowolnie przyjętego poziomu zerowego energii swobodnej.

Omawiając równowagę elektronową w kryształach przyjmowaliśmy do tej pory, że liczba swobodnych elektronów i liczba dziur są sobie równe. Stan taki jest realizowany jednak tylko w przypadku nielicznych półprzewodników zwanych półprzewodnikami samoistnymi. Ze względu na dużą energię wymaganą na przeniesienie elektronu z pasma podstawowego do pasma przewodnictwa, a więc na wytworzenie pary: swobodny elektron — dziura, liczba nośników prądu jest tutaj z reguły bardzo mała i odpowiednio do tego półprzewodniki samoistne wykazują w niezbyt wysokich temperaturach małe przewodnictwo elektryczne.

Znacznie lepsze przewodnictwo elektryczne wykazują półprzewodniki zawierające różnego rodzaju zanieczyszczenia w sieci przestrzennej i odchylenia od ściśle stechiometrycznego składu chemicznego. Nie wchodząc w bliższe szczegóły dotyczące różnych możliwych defektów sieci prze-

strzennej ograniczymy się tutaj do omówienia tlenków metalicznych z nadmiarem i niedomiarem metalu. Jako przykład tlenku pierwszego rodzaju może nam posłużyć tlenek cynku zawierający nadmiar atomów Zn w stosunku do wzoru ZnO. Nadmiarowe atomy metalu zajmują w sieci przestrzennej pozycje pomiędzy węzłami sieciowymi obsadzonymi w normalny sposób. Międzywęzłowe atomy cynku mogą stosunkowo łatwo oddawać swoje elektrony i z tego względu noszą nazwę centrów donorowych. Elektron oddany przez taki atom może się teraz przyłączyć do jednego z jonów Zn^{2+} zajmujących normalne pozycje w węzłach sieci i przemienić go w jon Zn^+ ; przenoszenie tego elektronu od jednego do drugiego jonu Zn^{2+} jest już bardzo łatwe. Elektron oddany przez centrum donorowe stał się teraz elektronem swobodnym. Wyrażając się językiem teorii pasmowej powiemy, że pojawienie się międzywęzłowych atomów cynku jest równoznaczne z pojawieniem się w widmie energetycznym kryształu nowych poziomów energetycznych położonych w pasmie wzbronionym, tak jak to przedstawia rys. 3(a). Dysocjacja centrum donorowego, czyli oddanie elektronu oznacza przejście elektronu z poziomu defektu (z tzw. poziomu lokalnego) do pasma przewodnictwa. Wprowadzenie centrów donorowych powoduje podwyższenie poziomu Fermiego, a w rezultacie znaczne zmniejszenie liczby swobodnych dziur oraz zwiększenie liczby swobodnych elektronów. Ogólna liczba nośników prądu, a co zatem idzie także i przewodnictwo elektryczne wzrasta przy tym bardzo silnie. Prąd elektryczny przewodzony jest z tego powodu niemal wyłącznie przez swobodne elektrony. Półprzewodnik tego rodzaju określamy nazwą półprzewodnika elektronowego lub półprzewodnika *n*.

Jako przykład tlenku z niedomiarem metalu, a więc z nadmiarem tlenu posłużymy nam tlenek niklu. W tym przypadku odstępstwa od stechiometrii dochodzą do skutku w ten sposób, że pewna liczba węzłów kationowych pozostaje w sieci nie obsadzona, brakuje pewnej liczby kationów Ni^{2+} . Dla zachowania warunku elektroobojętności sieci przestrzennej w sąsiedztwie takiego defektu pojawiają się dwa jony Ni^{3+} , a więc jony, które wykazują deficyt elektronów w porównaniu z jonami Ni^{2+} przeważającymi w kryształach. Na jony Ni^{3+} mogą się przesuwać elektrony z jonów Ni^{2+} . Taki brak elektronu może się łatwo przemieszczać w kryształach; pojawienie się jonu Ni^{3+} jest więc równoważne z wytworzeniem się swobodnej dziury. Jon Ni^{3+} umieszczony w pobliżu nie obsadzonego węzła kationowego stanowi defekt zdolny do przyjmowania elektronów, czyli centrum akceptorowe. Pojawieniu się centrum akceptorowego towarzyszy pojawienie się nowego poziomu lokalnego w widmie energetycznym kryształu. Podobnie jak i poziom donorowy, poziom akceptorowy leży w pasmie wzbronionym,



Rys. 3. Poziomy lokalne (domieszkowe) w schemacie energetycznym półprzewodnika: (a) poziom donorowy, (b) poziom akceptorowy

jednak nie w górnej jego części, lecz w dolnej, tak jak to wskazuje rys. 3(b). W miarę przybywania poziomów akceptorowych poziom Fermiego przesuwają się ku dołowi, to znaczy, że zmniejsza się znacznie liczba swobodnych elektronów w pasmie przewodnictwa, a równocześnie wzrasta liczba dziur w pasmie podstawowym. Łączna liczba nośników prądu powiększa się w porównaniu z kryształem nie zawierającym defektów. Prąd przenoszony jest teraz praktycznie tylko przez dziury, a półprzewodnik tego rodzaju określamy jako półprzewodnik dziurowy (typ p).

Rolę centrów donorowych i akceptorowych mogą spełniać także obce atomy wprowadzane do sieci przestrzennej. Jony Li^+ wprowadzone do sieci NiO zawierającej nadmiar tlenu na miejsce kationów Ni^{2+} zachowują się jak centra akceptorowe; dla zachowania warunku elektroobojętności sieci mianowicie na każdy wprowadzony jon Li^+ utworzyć się musi w sąsiedztwie jeden jon Ni^{3+} . Jony metali trójwartościowych jak np. Cr^{3+} powodują w analogiczny sposób zmniejszenie się liczby jonów Ni^{3+} i tym samym spełniają funkcję donorów. W sieci ZnO zawierającej nadmiar cynku, te same jony będą spełniać odwrotne funkcje, wprowadzenie jonu Li^+ będzie równoważne z wprowadzeniem centrów donorowych (na każde dwa wprowadzone jony Li^+ na pozycje węzłowe jeden atom cynku musi przejść na pozycję międzywęzłową), zaś wprowadzenie jonu Cr^{3+} równoważne wprowadzeniu centrów akceptorowych.

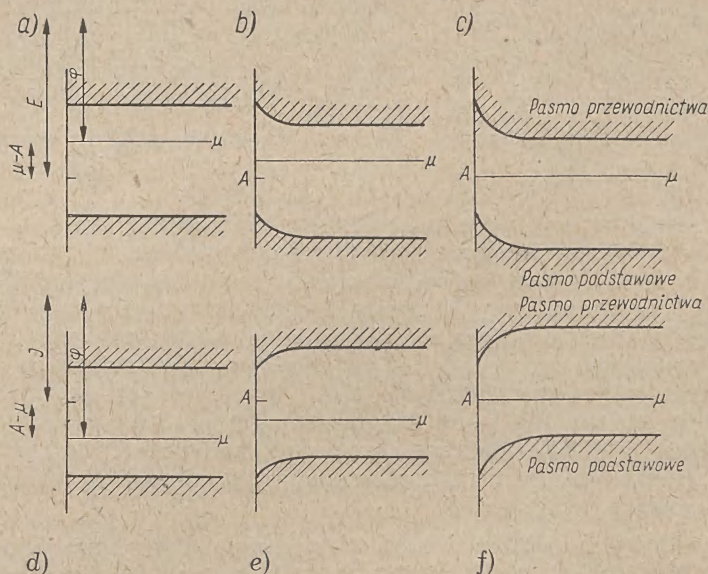
Rolę centrów donorowych i akceptorowych, lecz działających tylko na powierzchni półprzewodnika mogą objąć także atomy czy cząsteczki, które uległy chemisorpcji.

Wyobraźmy sobie teraz, że mamy do czynienia z półprzewodnikiem elektronowym, na powierzchni którego ulega chemisorpcji atom (lub cząsteczka). Jest to równoważne z pojawieniem się nowego, powierzchniowego poziomu lokalnego A w widmie energetycznym półprzewodnika (rys. 4b). Jeżeli poziom ten jest położony poniżej poziomu Fermiego, to wówczas będzie on przyjmować elektrony z pasma przewodnictwa czy też z położonych powyżej niego poziomów donorowych (np. z międzywęzłowych atomów cynku w ZnO). W takim ujęciu chemisorpcja sprowadza się do przejścia elektronu z półprzewodnika na zaadsorbowany atom, który staje się ujemnym jonem A^- . Energia wyzwolona w czasie tego procesu, a więc ciepło chemisorpcji, równa się różnicy pomiędzy pracą wyjścia φ a powinowactwem elektronowym E atomu A, która jak wskazuje rys. 4a równa się odległości poziomu μ i poziomu A.

Gdyby poziom energetyczny zaadsorbowanego atomu A był położony powyżej poziomu Fermiego, to w przypadku półprzewodnika dziurowego (np. NiO) kierunek przechodzenia elektronów byłby przeciwny. Atomy A oddając elektrony, które będą wypełniać dziury w pasmie podstawowym oraz poziomy akceptorowe domieszek przemieniają się w tym przypadku w zaadsorbowane jony A^+ . Energia wyzwolona w czasie adsorpcji atomu A będzie teraz stanowić różnicę pomiędzy pracą wyjścia elektronu z półprzewodnika φ a energią jonizacji I atomu A. Jak wynika z rys. 4d energia ta wyznaczona jest różnicą położenia poziomu A i poziomu μ .

Przepływ elektronów z półprzewodnika na zaadsorbowane atomy lub w kierunku przeciwnym nie może trwać bez ograniczeń. W miarę, jak na powierzchni gromadzi się coraz więcej zaadsorbowanych jonów, w warstwie półprzewodnika przylegającej do powierzchni o grubości rzędu

10^{-4} cm, którą będziemy nazywać warstwą brzegową, pozbawianej coraz bardziej swobodnych elektronów (gdy na powierzchni w czasie adsorpcji wytwarzają się jony ujemne) lub swobodnych dziur (gdy na powierzchni wytwarzają się w czasie adsorpcji jony dodatnie) wytwarza się tzw.



Rys. 4. Schematy energetyczne półprzewodnika (a) i (d) na początku chemisorpcji, (b) i (e) w toku chemisorpcji, (c) i (f) po ustaleniu się równowagi chemisorpcyjnej. Diagramy (a), (b) i (c) odnoszą się do przypadku, gdy zaadsorbowany atom tworzący powierzchniowy poziom lokalny A spełnia rolę akceptora, zaś diagramy (d), (e) i (f) do przypadku, gdy zaadsorbowany atom spełnia rolę donora. Na osi poziomej odcina się odległość od powierzchni półprzewodnika.

ładunek przestrzenny o przeciwnym znaku niż znak ładunku cząsteczek zaadsorbowanych. Powstała w ten sposób różnica potencjałów elektrycznych coraz bardziej utrudnia przepływ elektronów. Teoria pasmowa półprzewodników wykazuje, że wystąpienie różnic potencjału elektrycznego powoduje w warstwie brzegowej zakrzywienie pasm energetycznych, tak jak to widzimy na rys. 4b i 4e. Zakrzywienie takie powoduje, że wzajemne położenie poziomu Fermiego μ i poziomu energetycznego atomu A zaczynają się ku sobie zbliżać, co oznacza, że ciepło adsorpcji kolejno po sobie adsorbowanych atomów stale się zmniejsza². Przepływ elektronów ustaje, gdy obydwa poziomy ze sobą się zderzają, tak jak to przedstawia rys. 4c i 4f. Liczba atomów zaadsorbowanych w stanie równowagi dana jest równaniem (3)

$$N = \left[\frac{n}{2\pi e} n_0 V_D \right]^{1/2} \quad (4)$$

² Zjawisko obniżania się ciepła chemisorpcji w miarę postępującego pokrycia powierzchni zaadsorbowanymi cząsteczkami jest znane od szeregu lat. Było ono interpretowane jako wynik niejednorodności powierzchni adsorbenta. Omawiana tu teoria elektronowa chemisorpcji nie przecząc zresztą dawnej interpretacji wskazuje, że zjawiska takiego można oczekiwać także w przypadku powierzchni jednorodnych.

gdzie κ oznacza stałą dielektryczną ośrodka, e — ładunek elektronu, n_0 — stężenie defektów wewnątrz sieci oraz V_D — wysokość bariery potencjału.

Podstawienie we wzorze (4) prawdopodobnych wartości na n_0 i V_D prowadzi do wniosku, że w podobnych przypadkach, jak opisane powyżej, należy oczekiwać, że w stanie równowagi tylko drobna część powierzchni będzie pokryta zaadsorbowanymi cząsteczkami. Materiał eksperymentalny dotyczący chemisorpcji na warstwach zubożonych w nośniki prądu jest dość ubogi, lecz w istocie zdaje się ten wniosek potwierdzać.

Podana tu w zarysie teoria warstwy brzegowej została opublikowana w r. 1952 niezależnie od siebie przez Hauffego i Engella (4), Agrain i Dugas (5) oraz przez Weisza (6). Teoria ta pozwalająca na wyciągnięcie całego szeregu wniosków dotyczących ciepła i kinetyki adsorpcji, a także dotyczących wpływu stanu elektronowego adsorbenta na własności katalityczne jego powierzchni, posługuje się jednak modelem nadmiernie uproszczonym. W szczególności autorzy jej przyjmują, jak widzieliśmy, że wytwarzające się wiązanie pomiędzy zaadsorbowaną cząsteczką a powierzchnią może mieć jedynie charakter wiązania jonowego. Rozważa ona zatem tzw. jonosorpcję. Jednakowoż jak wskazuje szereg wcześniej, bo już w 1948 r. zapoczątkowanych prac teoretycznych Wolkensteina, w istocie możliwe jest wytworzenie się co najmniej trzech rodzajów wiązań pomiędzy zaadsorbowaną chemicznie cząsteczką a powierzchnią półprzewodnika (7).

Punktem wyjścia dla rozważań tego autora była adsorpcja wodoropodobnego elektrododatniego atomu A, zawierającego jeden elektron walencyjny na powierzchni kryształu jonowego. Z punktu widzenia mechaniki kwantowej rozpatrywanie takiego układu daje się sprowadzić do rozpatrywania tzw. problemu jednoelektronowego. Obliczenia wskazują, że gdy atom A ulega zaadsorbowaniu na dodatnim jonie M^+ , jego elektron w pewnym stopniu zostaje wciągnięty w sieć. Opisując to zjawisko językiem często używanym przy podawaniu rezultatów obliczeń kwantowo-mechanicznych powiemy, że chmura elektronowa otaczająca atom A, która przed adsorpcją wykazywała symetrię kulistą, w czasie adsorpcji uległa deformacji, częściowo została wciągnięta w sieć przestrzenną kryształu. W przypadku adsorpcji elektroujemnego atomu B, np. atomu chloru, któremu brakuje jednego elektronu do pełnego oktetu, następuje zjawisko podobne z tą jednak różnicą, że jako centrum adsorpcyjne służy tutaj jon ujemny R^- , którego chmura elektronowa jest przesuwana w kierunku atomu B. Wiązanie, jakie się wytwarza w obu przypadkach, jest wiązaniem analogicznym do jednoelektronowego wiązania w cząsteczce H^+ . W wytworzeniu się takiego wiązania nie biorą udziału ani swobodne elektrony, ani swobodne dziury występujące w kryształach.

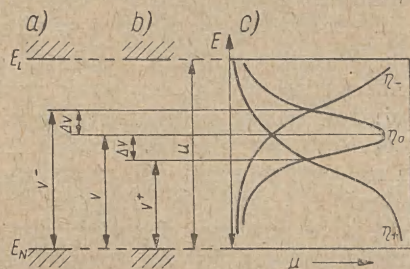
Dalsze rozważania wskazują, że zaadsorbowany słabą więzią jednoelektronową atom A może zarówno oddać swój elektron i zwiększyć w ten sposób liczbę elektronów swobodnych (lub zmniejszyć ilość dziur), jak i związać jeden z elektronów swobodnych sieci przestrzennej (lub wytworzyć dodatkowo dziurę elektronową). Może się zachować zarówno jako donator i jako akceptor elektronów. Pojawienie się atomu A na powierzchni kryształu powoduje więc powstanie w widmie energetycznym powierzchni dwóch nowych poziomów lokalnych: poziomu donorowego (po-

ziom elektronu walencyjnego atomu A) oddalonego od dolnej granicy pasma wzbronionego o v^- oraz poziomu akceptorowego oddalonego od dolnej granicy pasma wzbronionego o v^+ , który może być zajęty przez jeden z elektronów dostarczonych przez sieć (rys. 5a i b). Przeniesienie elektronu z poziomu donorowego do pasma przewodnictwa (wytworzenie swobodnego elektronu) lub zapelnienie nim dziury w pasmie podstawowym (zniknięcie swobodnej dziury) jest równoznaczne ze zjonizowaniem atomu A, który teraz będzie przyciągany siłami kulombowskimi przez jon ujemny R^- . Do tego właśnie przypadku ogranicza chemisorpcję omawiana poprzednio teoria warstwy brzegowej. Wytworzenie wiązania jonowego analogicznego do wiązań czynnych w kryształe NaCl, jak widzimy, wiąże się ze zmianą liczby nośników prądu (swobodnych elektronów lub dziur) w warstwie powierzchniowej i z naładowaniem w stosunku do niej warstwy cząsteczek zaadsorbowanych, co w konsekwencji prowadzi do omawianego w teorii warstwy brzegowej zakrzywienia pasm energetycznych w pobliżu powierzchni i wytworzenia się bariery potencjału.

Podobny rezultat, lecz połączony z wytworzeniem nabojów o przeciwnym znaku uzyskuje się, jeżeli zajęty zostaje przez elektron poziom akceptorowy wytworzony przez adsorpcję atomu A więzią jednoelektronową. Zajęcie tego poziomu przez elektron dostarczony z pasma przewodnictwa (lokalizacja elektronu swobodnego na poziomie akceptorowym) lub z pasma podstawowego (powstanie — delokalizacja swobodnej dziury) prowadzi do wytworzenia wiązania dwuelektronowego, homeopolarnego, analogicznego do wiązania w cząsteczce H_2 .

Teoria Wolkensteina wskazuje, jak widzimy, na możliwość znacznie większego bogactwa form chemisorpcji, niż to przyjmuje teoria Hauffego.

Rozważania Wolkensteina odnoszą się zarówno do przypadku adsorpcji wolnych rodników, a więc grup atomów rozporządzających swobodnymi wartościami. Jeżeli idzie o przebieg adsorpcji cząsteczek o wysyconych wartościowościach, to obliczenia Wolkensteina zgodnie z licznymi i przekonującymi sugestiami wynikającymi z eksperymentalnych badań nad przebiegiem chemisorpcji [8] wskazują, że cząsteczka w chwili adsorpcji ulega dysocjacji na dwa nienasycone rodniki, które zostają związane z powierzchnią przy pomocy wiązań chemicznych opisanych już rodzajów. Uważa on, że np. cząsteczka H_2O ulega chemisorpcji w postaci rodnika $\cdot OH$ i wolnego atomu H. Jeżeli cząsteczka zawiera wiązania podwójne, to zdaniem Wolkensteina wystarczy zerwanie tylko jednego z wiązań. Jeden z elektronów rozdzielonej pary elektronowej posłuży do wytworzenia wiązania z powierzchnią kryształu, drugi pozostanie niesparowany, co znacznie wzmoże reaktywność cząsteczki.



Rys. 5. (a) położenie poziomu akceptorowego v^- atomu A wg teorii Wolkensteina, (b) położenie poziomu donorowego v^+ atomu A, (c) wykresy n_0 , n_+ oraz n_- w zależności od położenia poziomu Fermiego w stosunku do granic pasma wzbronionego

Należy tutaj zaznaczyć, że tego rodzaju przemiana reagujących cząsteczek na zaadsorbowane rodniki biorące następnie udział w reakcji powierzchniowej była rozpatrywana znacznie wcześniej, bo jeszcze w latach trzydziestych przez wspomnianego już prof. A. K r a u s e g o w jego rodnikowej teorii katalizy opartej między innymi na badaniach nad katalitycznymi własnościami wodorotlenków żelaza (9).

Wszyscy autorzy zgodni są co do tego, że cząsteczki, które uległy chemisorpcji, w ten czy w inny sposób ulegają deformacji i rozluźnieniu wiązań łączących zawarte w nich atomy. W stanie tym wstępują one łatwiej w reakcję niż cząsteczki występujące w fazie gazowej lub ciekłej i na tym właśnie polega działanie katalizatora przyspieszającego reakcję. Według poglądów Wolkensteina, jak widzieliśmy, deformacja cząsteczki chemisorbowanej i zwiększenie jej aktywności chemicznej polega bądź na dysocjacji jej na rodniki, bądź też na wytworzeniu w niej wolnych wartościowości. Aktywność chemisorbowanych cząsteczek czy rodników zależy w znacznym stopniu od typu wiązania, które wytwarza się pomiędzy nimi a powierzchnią. Z tego względu ważnym z punktu widzenia teoretycznego staje się rozpatrzenie równowagi pomiędzy różnymi formami chemisorpcji. W zasadzie istnieje bowiem możliwość występowania wszystkich trzech typów wiązań obok siebie. Powróćmy jeszcze raz do chemisorpcji jednowartościowego, elektrododatniego atomu A. Niechaj na pewnej powierzchni będzie zaadsorbowanych N takich atomów, przy czym N_0 związanych jest wiązaniem jednoelektronowym, N^+ wiązaniem donorowym (tutaj wiązania jonowe) oraz N^- wiązaniem akceptorowym (tutaj wiązania homeopolarne).

Wprowadźmy oznaczenia:

$$\eta_0 = \frac{N_0}{N}, \quad \eta_+ = \frac{N^+}{N}, \quad \text{oraz} \quad \eta_- = \frac{N^-}{N}$$

na ułamki oznaczające ilości atomów związane określonym typem wiązania z powierzchnią. Obliczenia wskazują, że przy stałym pokryciu powierzchni ($N = \text{const}$) stosunek wartości $\eta_0 : \eta_+ : \eta_-$ zależy od położenia poziomu Fermiego w warstwie powierzchniowej. Zależność tę obrazuje rys. 6 zaczerpnięty z jednej z prac Wolkensteina (10). Jak wynika z niego, gdy poziom Fermiego jest położony bardzo nisko, zaadsorbowane atomy A są związane niemal wyłącznie przy pomocy więzi jonowej. Przypadek ten jest bardzo bliski przypadkowi całkowitej jonizacji rozważanej przez teorię warstwy brzegowej. Przy wyższych wartościach poziomu Fermiego udział atomów związanych wiązaniami innych typów stale wzrasta. Gdy μ osiągnie wartość v^+ , tj. zrówna się z wartością poziomu donorowego zaadsorbowanego atomu A, ułamek atomów związanych więzią jonową η_+ i ułamek atomów związanych więzią elektronową η_- stają się sobie równe.

Dla $\mu = \frac{1}{2}(v^+ + v^-)$ ułamek η_0 osiąga swoją wartość maksymalną; przy

dalszym zaś przesuwaniu się poziomu Fermiego w górę ulega stałemu obniżaniu. Wzrasta teraz silnie wartość η_- , która dla $\mu = v^-$ zrównuje się z η_0 , a przy wartościach μ bliskich v^+ zbliża się do jedności, co oznacza, że w tych warunkach niemal wszystkie atomy A związane są przy pomocy wiązania homeopolarnego.

Gdy $\mu = \frac{1}{2}(v^- + v^+)$, na powierzchni mamy maksymalną ilość atomów

związanych więzią jednoelektronową, wytworzeniu której nie towarzyszy przeniesienie żadnego ładunku elektrycznego z adsorbatu na adsorbent lub odwrotnie oraz równe ilości cząsteczek związanych wiązaniem jonowym, a więc naładowanych dodatnio i cząsteczek związanych wiązaniem homeopolarnym, a więc naładowanych ujemnie. W rezultacie pokrywająca powierzchnię warstwa adsorbatu wykazuje taki sam potencjał elektryczny, jak warstwa brzegowa kryształu. Jeżeli μ przesunie się poniżej

$\frac{1}{2}(v^- + v^+)$ i przeważa wiązanie jonowe, warstwa cząsteczek zaadsorbowanych jest naładowana dodatnio — w stosunku do wnętrza kryształu,

jeżeli μ znajdzie się powyżej $\frac{1}{2}(v^- + v^+)$ i przeważa wiązanie homeo-

polarne, warstwa cząsteczek zaadsorbowanych jest naładowana ujemnie. W obu przypadkach dochodzi do charakterystycznego zakrzywienia energetycznych pasm w pobliżu powierzchni, o których była mowa w związku z teorią warstwy brzegowej.

Przytoczone tutaj rozważania dotyczące wpływu położenia poziomu Fermiego na rodzaj wiązań, a także na ich energie, wskazują na ogromne znaczenie tej wielkości dla teorii procesów katalitycznych, nie ulega bowiem wątpliwości, że zarówno sposób wiązania chemisorbowanych cząsteczek, jak i energia wiązania odgrywają decydującą rolę w katalizie. Sądzi się więc, że wszelkie zmiany położenia poziomu Fermiego odbijają się na własnościach katalitycznych ciał stałych. Wniosek ten jakościowo potwierdzają liczne doświadczenia. Wiadomo mianowicie, że aktywność półprzewodnikowych katalizatorów w wysokim stopniu zależy od domieszek wprowadzanych do sieci niekiedy nawet w bardzo małych ilościach. Z punktu widzenia pasmowej teorii ciała stałego wprowadzenie domieszek zwiększających ilość swobodnych elektronów (np. wprowadzenie nadmiaru atomów Zn do ZnO) lub zmniejszających ilości dziur (np. zastąpienie pewnej liczby jonów Ni^{2+} jonami Cr^{3+} w sieci NiO) jest równoznaczne z przesunięciem poziomu Fermiego ku górze. Odwrotnie wprowadzenie domieszek zwiększających ilość swobodnych dziur lub zmniejszających liczbę swobodnych elektronów jest równoznaczne z przesunięciem poziomu Fermiego ku dołowi.

Jako przykład tego rodzaju badań można wspomnieć o pracach J. Parravano (11) oraz Kejer, Rogińskiego i Sazonowej (12). Autorzy ci badali kinetykę utleniania CO tlenem do CO_2 , używając jako katalizatorów preparatów NiO zawierających domieszki jonów metali jedno- i trójwartościowych. Wprowadzanie coraz większych ilości litu do NiO (aż do 8% w pracy Rogińskiego i wsp.) faktycznie zmniejszało ilość swobodnych dziur w tym półprzewodniku typu *p*, co się przejawiało stopniowym obniżeniem jego przewodnictwa elektrycznego, przeciwny wpływ wykazywały dodatki tlenków metali trójwartościowych Cr_2O_3 i Fe_2O_3 . Równoległe z tymi zmianami zmieniały się własności katalityczne próbek: najmniejszą energię aktywacji i największą aktywność katalityczną w temperaturze do 350° wykazywały próbki zawierające naj-

większy dodatek Fe_2O_3 , największą energię aktywacji i najmniejszą aktywność katalityczną natomiast próbki zawierające największą ilość Li_2O . W przypadku badań Parravano i Rogińskiego utlenianiu CO do CO_2 sprzyjało możliwie niskie położenie poziomu Fermiego.

Nakreślone tutaj uwagi nie mogą pretendować nawet do szkicowego przedstawienia wszystkich głównych zagadnień związanych z procesami elektronowymi towarzyszącymi chemisorpcji i katalizie. Celem ich było przede wszystkim wskazanie w możliwie prostej formie, na czym polegają związki pomiędzy stanem elektronowym półprzewodnika a jego własnościami chemisorpcyjnymi i katalitycznymi. Badania nad tego rodzaju związkami stanowią w chwili obecnej jeden z ważniejszych kierunków, w których rozwijają się badania nad katalizą i chemisorpcją.

ZMARSZCZKI I PRĘGI JAKO WSKAŹNIK ŚRODOWISKA SEDYMENTACJI

Zmarszczki i pręgi falowe i prądowe¹ są znane w osadach różnych wieków od dawna. Próby porównywania form współczesnych z kopalnymi czynione były po raz pierwszy około stu lat temu. Jednak dokładniejsze opracowania ujmujące zagadnienie od strony genetycznej spotykamy dopiero w latach dwudziestych, głównie w literaturze anglosaskiej.

Bieżąca literatura sedymentologiczna dostarcza coraz to nowych danych dotyczących szczególnie mechanizmu powstawania pręg z odniesieniem poszczególnych ich typów do określonych środowisk. Ma to oczywiście na celu znalezienie jeszcze jednego kryterium pozwalającego na ustalenie stosunków hydrodynamicznych, batymetrycznych i paleogeograficznych towarzyszących powstaniu osadów klastycznych. Trzeba przyznać, że w miarę coraz dokładniejszego opracowywania tego tematu cel ten jest osiągany z coraz to większym skutkiem.

Warunkiem koniecznym dla powstania pręg i zmarszczek są: obecność luźnego osadu (piasku lub mułu) oraz przepływu; wody w przypadku form wodnych lub powietrza przy formach eolicznych, który uruchamiając osad nadaje mu charakterystyczną teksturę.

W przypadku środowiska wodnego ruch ten może być dwojakiego rodzaju. Przepływ w jednym kierunku, który daje formy prądowe oraz ruch falowy dający formy oscylacyjne, obserwowane w każdym większym zbiorniku wodnym. Z tej przyczyny najstarszy i najogólniejszy podział uwzględnia dwa typy pręg i zmarszczek: prądowe, do których należą także formy eoliczne (*current ripple mark*), i oscylacyjne (*wave ripple mark*).

ZMARSZCZKI I PRĘGI FALOWE

Pręgi i zmarszczki falowe powstają w zbiornikach wody stojącej lub niekiedy w obszarach zastoiskowych wielkich rzek. Cechuje je zwykle rozległość występowania. W przypadku, gdy ruch falowy wody w trakcie ich powstawania nie ulegał żadnym zakłóceniom, przez lokalne prądy czy zmiany kierunku falowania, tworzą one równoległe grzbiety o ostrym szczycie rozciągające się prostolinijnie i przedzielone półkolistymi w prze-

¹ Termin pręgi falowe (faliste), prądowe i zmarszczki faliste (prądowe) mają w literaturze polskiej równorzędne znaczenie. Ze swej strony proponuję stosowanie określenia pręgi do form dużych (giant ripple), zmarszczkami zaś lepiej będzie nazywać formy małe.

roku bruzdami. Materiał grubszy tworzy przy tym zwykle grzbiety, drobny zaś wypełnia bruzdy. Amplituda i wysokość pręg (zmarszczek) w pewnym stopniu zależy od długości fali w zbiorniku i grubości pokrywy



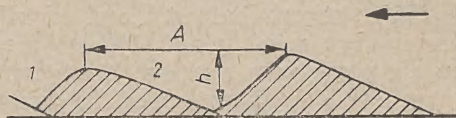
Rys. 1. Przekrój przez zmarszczki oscylacyjne

A — amplituda, h — wysokość, A/h — wskaźnik zmarszczki (ripple index)

wodnej. Jednak zależność ta ogranicza się do strefy wód płytkich i nie może być w sposób prosty rozciągana na wszystkie formy oscylacyjne.

ZMARSZCZKI I PRĘGI PRĄDOWE

Formy te powstają dzięki przypiływowi wody lub powietrza ponad osadem nie scementowanym. Obserwować to można w każdym płytkim strumieniu o dostatecznie czystej wodzie. Na pierwotnie gładkim dnie zaznaczają się w pewnych od siebie odległościach niezbyt równe wałki. Od tego momentu wzrost zmarszczki odbywa się szybko przez wymywanie



Rys. 2. Przekrój przez zmarszczki prądowe

A — amplituda, h — wysokość, A/h — wskaźnik zmarszczki.

1 stok zaprądowy (lee side), 2 stok doprądowy (prądowany) (stoss side).

Strzałka oznacza kierunek przepływu

osadu po stronie doprądowej i osadzanie po zaprądowej¹, w polu tracenia energii prądu. Ten mechanizm powstawania zmarszczek powoduje rzecz jasna ich wędrówkę z prądem połączoną ze wzrostem wielkości, jak też i jest przyczyną powstawania w osadzie warstwowania przekątnego. W swoim ruchu ku przodowi zmarszczki drobniejsze są szybsze od większych i mogą niejako przeskakiwać przez nie aż do momentu, kiedy zostaną przez większe formy pochłonięte, przyczyniając się swoją masą do ich jeszcze większego wzrostu.

Tak więc obserwując zmarszczki wzdłuż kierunku przepływu zauważymy zwiększanie się ich amplitudy i wysokości. Zjawisko to opisał Miller; stąd opisany mechanizm znany jest jako prawo Millera.

Typ zmarszczek prądowych uwarunkowany jest szybkością prądu tworzącego, charakterystyką granulometryczną osadu i w pewnej mierze grubością pokrywy wodnej. W zależności od proporcji wzajemnej tych wartości można uchwycić kilka zasadniczych punktów krytycznych, w których mamy do czynienia z pewnymi przemianami jakościowymi.

¹ Określenie strona doprądowa (prądowana) i zaprądowa użyte są tu po raz pierwszy. Odpowiadają one angielskim terminom *lee side*, *stoss side*.

Uproszczone zestawienie odmian zmarszczek i pręg

NAZWA FORMY	A	H lub h/A	Typ siły tworzącej Typ osadu w którym powstaje	BUDOWA		Typowe środowisko występowania
				przekrój	ułożenie materiału	
I. Zmarszczki prostopadłe względem siły tworzącej						
Zwykłe zmarszczki prądowe	do 1 m	0,1	stały prąd wodny pomię- dzy 1 i 2 punktem kryty- cznym w piaskach	asymetryczny	warstewki nachy- lone z prądem	rzeki, strumienie, kanały odprowadzające wody przyływowe
Pręgi prądowe	> 1 m	0,1	„ „	„	„	kanały odprowadzające wo- dy przyływowe w strefie litoralnej
Pręgi wsteczne	0,15 — 1m	0,2—0,3	stały prąd powyżej 3 punktu krytycznego w piaskach	prawie symet- ryczne	warstewki nachy- lone pod prąd	rzeki o wartkim nurcie, pobrzeże niższe
Zmarszczki falowe symetryczne	około 10 cm	„	ruch falowy piaski i muły	symetryczne o ostrym grzbiecie	drobniejszy ma- teriał w bruzdach	morza, jeziora, rozlewiska rzek
Zmarszczki falowe asymetryczne	>10 cm	„	ruch falowy asymetryczny piaski	asymetryczny	warstewki nachy- lone w kierunku działania więk- szej siły	strefa załamywania się fal
II. Zmarszczki skośne względem siły tworzącej						
Zmarszczki językowate	do 1 m	h małe	przepływ sinusoidalny piaski, muły	—	warstewki nachy- lone z prądem	tarasy rzeczne, strefa pobrzeża
Pręgi językowate	1 m	—	„ „		„	strefa litoralna
Zmarszczki rombów			przybój piaski	powierzchnia rombu lekko pobrużdżona		pobrzeże wyższe
Pręgi rombów			„ „	„	„	„
Pręgi przekątne	<1m	h małe	przepływ prostoliniżny zmienny piaski	symetryczny		plytkie strumienie, delty o cienkiej pokrywie wodnej
III. Pręgi równoległe do działania siły tworzącej						
Podłużne zmarszczki pra- dowe	1 — 2 cm	h małe	stały prąd nie zmieniający kierunku muły, piaski	symetryczny	—	pobrzeże i obszary deltowe
IV. Zespoły złożone						
Zmarszczki i pręgi interfe- rencyjne			nakładanie się fal przycho- dzących z różnych kierun- ków			wody stojące
Pręgi i zmarszczki przetwo- rzone	—	—	związane ze zmianą warun- ków hydrodynamicznych	złożony (często grzbiety ustawione w szachownicę)		wszystkie zbiorniki wodne

Przy pewnej niewielkiej prędkości prądu dno jest zupełnie gładkie. Energia płynącej wody (powietrza) jest za mała, aby poruszyć z miejsca ziarno piasku, wobec czego znajdują się one w stanie całkowitego spoczynku.

Niewielki jednak przyrost prędkości powoduje przekroczenie pierwszego punktu krytycznego. Od tego momentu powstają na dnie koryta zwykle zmarszczki prądowe. Przy dalszym wzroście prędkości po przekroczeniu drugiego punktu krytycznego wszelkie nierówności dna zostają zniwelowane. Wszystkie dotychczas istniejące pręgi i zmarszczki ulegają rozmyciu. Jest to tzw. stadium antywydumowe.

Przy przekroczeniu przez prąd trzeciego punktu krytycznego na dnie na nowo poczynają formować się wałki piasku. Mechanizm ich rozwoju jest jednak inny niż w przypadku zwykłych zmarszczek prądowych. Przyrost zmarszczki odbywa się tu przez sedymentację po stronie doprądowej, a równoważony jest przez erozję po stronie zaprądowej. W wyniku takiego mechanizmu cały zespół pręg wędruje pod prąd. Formy tego typu winny chyba nosić nazwę polską pręg wstecznych (*regressiv sand waves*). Są one zasadniczą przyczyną powstawania warstwowań typu jodełkowego (*herring bone structure*) tak bardzo rozpowszechnionych w osadach rzecznych i morskich w strefie pobraża niższego.

Powstawanie pręg wstecznych w szybko płynących wodach objawia się na powierzchni wody powstawaniem fal stojących, które przesuwają się pod prąd z taką samą prędkością jak powodujące ich powstawanie pręgi wsteczne na dnie koryta.

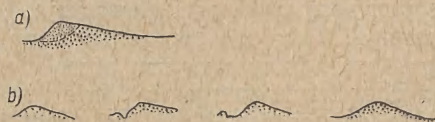
Załamanie się fali stojącej oznacza, że nastąpiło przekroczenie trzeciego punktu krytycznego. Wtedy to wszystkie formy powstałe na dnie ulegają zniszczeniu, a materiał piaszczysty jest niesiony z prądem i osadzany w postaci wałów piasku bez wyraźnej tekstury wewnętrznej (*progressiv sand waves*).

Opisany mechanizm nie działa prawie nigdy w swojej czystej formie. W jednym i tym samym korycie można w wielu przypadkach natrafić na wszystkie opisane typy zmarszczek występujące obok siebie. W innych przypadkach opisane stadia mogą się wzajemnie pokrywać.

Badania laboratoryjne H. W. Menarda potwierdziły prawo Millera mówiące o stałym wzroście rozmiarów zmarszczek przy stałej prędkości prądu. Okazało się przy tym, że zupełnie inne zjawiska zachodzą z chwilą, gdy prędkość przyływu zaczyna opadać. Otóż w obrębie zmarszczek prądowych zaczynały powstawać małe zagłębienia. Przy czym powstawały one w obrębie grzbietów, gdy piasek był dobrze wysortowany, a w bruzdach, gdy użyto na doświadczenia piasku o złej selekcji ziaren. W jednym i drugim przypadku zagłębienia te wędrowały ku grzbietowi powodując jego zaokrąglenie, przez zsypanie drobniejszych ziaren piasku po stoku zaprądowym (rys. 3).

Pomiędzy zmarszczkami pochodzenia czysto prądowego i czysto oscylacyjnego istnieje cała gama form pośrednich, powstałych w wyniku współdziałania tych dwu czynników zmarszczkotwórczych. Główne obszary ich występowania — to strefa pobraża niższego oraz obszary rozlewiskowe rzek nizinnych. Mnogość i różnorodność tych form pośrednich czyni podział zmarszczek na oscylacyjne i prądowe za mało precyzyjnym i czysto formalnym.

Inne kryterium podziału przydatniejsze dla celów sedimentologicznych zaproponował Van Straaten (1953). Kłasyfikuje on zmarszczki w zależności od ich orientacji względem siły tworzącej.



Rys. 3. Kolejne stadia przetwarzania zmarszczek prądowych przez prąd o słabnącej sile przepływu (według H. W. Menarda). (a) zmarszczka, (b) pokazuje zmarszczkę przetworzoną tą drogą

Do pierwszej grupy pręg i zmarszczek poprzecznych (*transverse ripple mark*) należą odmiany, których grzbiety rozprzestrzeniają się prostopadle od kierunku falowania czy prądu. Są to:

1. Zwykle zmarszczki prądowe (rys. 2, fot. 1). Typ najbardziej współcześnie rozpowszechniony na tarasach zalewowych rzek. Geologicznie rzecz biorąc charakteryzować będą one osady rzeczne tarasowe (*flood-plain deposits*) oraz osady morskie w strefach działania silnych prądów.

2. Pręgi poprzeczne (*transverse megaripple*) po raz pierwszy opisane przez Van Straatena w 1950 roku. W wewnętrznej budowie niczym się nie różnią od zwykłych zmarszczek prądowych. Różnica polega jedynie na wielkości samej formy. Pręgi tego typu powstają gdy przypływ przez dłuższy czas utrzymuje się pomiędzy pierwszym i drugim punktem krytycznym. Formy te opisywane są najczęściej w strefie litoralnej, gdzie działają silne prądy przypływowe.

3. Pręgi wsteczne po raz pierwszy opisane przez Buchera w 1919 r., które zwykle nie zachowują się kopalnie. Można jedynie często obserwować warstwowania jodełkowe, które powstały w wyniku chwilowego istnienia pręg wstecznych. Jest to zwykle cienki zespół warstewek nachylony w stronę przeciwną niż pozostałe warstewki w warstwie krzyżowo uwarstwionej, mający tendencję do szybkiego zanikania po rozciągnięciu.

4. Pręgi progresywne, które nie mają jakiegokolwiek wyraźnej struktury wewnętrznej. Praktycznie biorąc są nie do zidentyfikowania w stanie kopalnym, gdy nie towarzyszą im inne bardziej typowe struktury. Współcześnie powstają w korytach o bardzo wartkim przepływie wody.

5. Symetryczne zmarszczki falowe (rys. 1 i 5) określają środowisko wody stojącej i jako wskaźnik środowiska kopalnego w przeważającej ilości przypadków cechują środowisko morskie. Nie świadczą jednak bynajmniej o jego płytkowości.

6. Pręgi falowe asymetryczne opisane po raz pierwszy przez O. F. Evansa w roku 1949. Budową wewnętrzną przypominają zmarszczki prądowe. Powstają w strefie łamania się fal, gdzie ruch cząsteczek wody staje się asymetryczny. W przekroju zmarszczki te są także asymetryczne, przy czym stok zaprądowy odpowiada kierunkowi działania mniejszej składowej w rozkładzie sił ruchu falowego asymetrycznego. Formy tego typu — podobnie jak prądowe — wędrują, co się łączy z powstawaniem warstwowań przekątnych i wzrostem ich wielkości zgodnie z prawem Millera.



Zmarszczki prądowe z tarasu Wisły

Fot. 1 (foto autor)



Fot. 2 (foto autor)

Zmarszczki prądowe przekształcone częściowo w językowate. Kolejne stadia opadania poziomu wody zaznaczone przez smugi mułu. Taras zalewowy Wisły w Błotach



Pręga podłużna. Piasek osadzony za przeszkodą przez płynącą wodę Fot. 5 (foto autor)



Fot. 4 (foto autor)

Ślad wiru wodnego wśród przetworzonych zmarszczek falowych. Błota nad Wisłą



Fot. 5 (foto autor)



Fot. 6 (foto autor)

Pręgi podłużne pokryte zmarszczkami falowymi — zespół złożony

Jako wskaźnik kopalny mogą dobrze określać środowisko pod warunkiem, że potrafimy je odróżnić od zmarszczek prądowych. Kierować się przy tym należy przede wszystkim rozległością ich występowania i tym, że zmiany w budowie (głównie zmiany symetrii) pojawiać będą się w strefach równoległych do grzbietów. U form prądowych zmiany w budowie zaznaczają się w strefach prostopadłych do rozciągłości, tak jak w korycie przepływu układają się strefy różnych warunków hydrodynamicznych.

Do drugiej grupy należą zmarszczki i pręgi, które powstają skośnie do działania siły tworzącej. Należą tu:

1. Zmarszczki językowate (fot. 2) typowe dla wód płytkich płynących z umiarkowaną szybkością. Mogą powstawać pierwotnie na gładkim dnie, lecz częściej są wynikiem przetworzenia zmarszczek prądowych. Dzieje się to przy gwałtownym obniżeniu zwierciadła wody płynącej. Wtedy to przypływ zaczyna wybierać sobie strefy obniżen w grzbietach i bruzdy między grzbietami, stopniowo je erodując. U wylotu tych stref obniżen poczynają powstawać małe delty, które stopniowo wzrastają. Prąd intensywniejszy w obniżeniach rozdziela się i słabnie w obszarze delt, aby znowu koncentrować się w następnej bruzdzie. W ten sposób stopniowo linia przepływu nabiera charakteru sinusoidalnego, przy czym cząstki wody w bruzdach poruszają się ruchem śrubowym dookoła głównej osi przepływu.

Zmarszczki językowate masowo występowały na tarasach zalewowych Wisły i Świdra po opadnięciu fali powodziowej w 1958 r.

Udało mi się wtedy dokładnie prześledzić proces ich powstawania w trakcie kilku godzin, gdy woda ustępowała z zalanych wyższych tarasów.

2. Pręgi językowate powstają ze zmarszczek językowatych przy sprzyjających warunkach hydrodynamicznych. Van Straaten podaje opis takich form z basenu Arcachon we Francji. Osiągają one tam wymiary stu metrów licząc wzdłuż języka. Jeszcze większe formy podaje tenże autor z obszaru Morza Północnego. Są to pręgi o długości do jednego kilometra, które rozdzielają wody przypływu na szereg oddzielnych kanałów. Mimo tak znacznych różnic wielkości mechanizm powstawania zmarszczek kilkunastocentymetrowych i pręg liczących kilkaset metrów jest ten sam. Z punktu widzenia geologii zmarszczki językowate będą dość jednoznacznie wskazywać na środowisko płytkowodne.

3. Zmarszczki rombowe z kształtu przypominają ganoidalne łuski ryb. Opisał je z podaniem genezy W o o d f o r d w roku 1935. Przywiązane są one do strefy pobraża wyższego, lecz mogą pojawiać się sporadycznie w strefach brzegowych dużych rzek płynących z umiarkowaną prędkością. W strefie brzegowej przy sprzyjających warunkach zmarszczki rombowe mogą przekształcić się w pręgi rombowe. Obie odmiany mimo ścisłego przywiązania do środowiska nie mogą odgrywać większej roli jako jego wskaźniki, ze względu na małe prawdopodobieństwo zachowania się ich w stanie kopalnym.

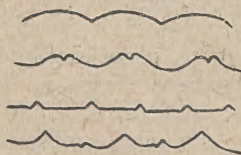
4. Pręgi przekątne powstają gdy prąd szybko zmieniający kierunek wlecze luźny materiał po twardym, zwięzłym dnie. U Van Straatena są to pasma śniegu na zamrażniętej powierzchni zatoki. Podobne zjawisko obserwowałem w korycie Świdra koło mostu drogowego na szosie Warszawa—Lublin. Nieregularne wałki piasku układane tu były przez prąd

wody skośnie względem siebie na dnie zbudowanym w tym miejscu z kryłłów poznańskich.

Pręgi powstające równoległe do siły tworzącej (*longitudinal ripple mark* (fot. 3).

Są to przeważnie podłużne grzbiety symetryczne w przekroju o niewielkiej wysokości. Dość często powstają w osadach mulastych. Opisane po raz pierwszy zostały przez Van Straatena w roku 1951. Powstają głównie w strefie pobraża niższego. Łatwo je pomylić z innymi formami, dlatego przy ich identyfikacji w stanie kopalnym należy opierać się na innych cechach kierunkowych osadu, głównie warstwowaniu.

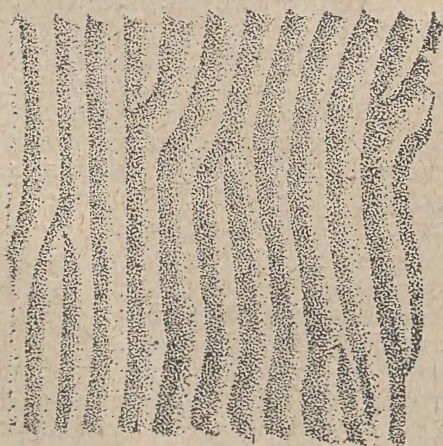
Do ostatniej grupy należą zmarszczki interferencyjne, zmarszczki przetworzone (*metaripple mark*) oraz duże formy związane genetycznie z linią brzegową jak sierpy plażowe (*beach cusps*), *low and ball* — podłużne wały piaszczyste równoległe do linii brzegowej.



Rys. 4. Różne typy zmarszczek przetworzonych (według Van Straatena)

Wydaje się w tym miejscu konieczne podkreślić różnicę między tym co zwykle się nazywać zmarszczkami interferencyjnymi i zmarszczkami przetworzonymi. Zmarszczki interferencyjne, to takie, które powstają w wyniku nakładania się dwu czynników tworzących je, działających jednocześnie lub prawie jednocześnie. Proces nakładania się sił odbywa się w ośrodku tworzącym — np. wodzie. Nakładanie się fali przychodzącej od morza z odbitą od brzegu, czy nakładanie się fal przychodzących z różnych kierunków u wejścia do zatoki czy portu.

Zmarszczki przetworzone przez przemianę form uprzednio istniejących, przy czym przemiana może odbywać się bardzo powoli i stopniowo.



Rys. 5. Zmarszczki falowe. Rysunek z fotografii

(Rysowała E. Wojakiewicz)

W jeziorach Ameryki Północnej zmarszczki falowe powstałe w czasie burz wiosennych w normalnych warunkach atmosferycznych ulegają powolnemu przetwarzaniu w ciągu miesięcy. Tak więc zasadnicza różnica ze

zmarszczkami interferencyjnymi leży w tym, że zmarszczki przetworzone powstają w wyniku zmiany warunków hydrodynamicznych i nakładania się cech nowego środowiska na formy uprzednio istniejące. W zależności od tego, kiedy taka forma przetwarzania zostanie zakonserwowana, otrzymujemy potem w osadzie kopalnym gatunki mniej lub więcej podobne do jakichś form pierwotnych. Identyfikacja dla celów sedymentologicznych musi tu iść w kierunku ustalania formy wyjściowej oraz czynników przetwarzających, jest to zwykle dość trudne.

Ciekawą formę w obrębie zmarszczek przetworzonych napotkałem na tarasie zalewowym Wisły. Były to wgłębienia w piasku o kolistym zarysie w kształcie ślimakowato skręconego lejka o głębokości około 8 cm (fot. 4). Znajdowały się one u wylotów głębszych kanalików przepływowych lub też towarzyszyły przeszkodom wystającym ponad powierzchnię tarasu. Są to ślady wirów wodnych (*vortex form*).

Klasyfikacja Van Straatena, mimo pewnych niedostatków, posiada wiele cech, które pozwalają na jej stosowanie przez badaczy zajmujących się współczesnymi procesami sedymentacyjnymi. Z punktu widzenia potrzeb geologii jest ona może trochę za szczegółowa; po prostu stan zachowania zmarszczek kopalnych w wielu przypadkach nie pozwala na tak precyzyjne ich zaklasyfikowanie. Ta wada z czasem zniknie, w miarę jak coraz bardziej będą się rozwijały badania laboratoryjne i terenowe (głównie podwodne metodą swobodnego nurkowania) nad mechanizmem powstawania zmarszczek.

Do niedawna przyjętym powszechnie poglądem było, że obecność zmarszczek wskazuje na płytkowodne pochodzenie osadu. Jak dalece był on błędny, pokazały współczesne badania osadów oceanicznych. Szczególną rolę odegrały tu fotografie podwodne, dokonane przez samoczynne sondy. Wyniki badań prowadzone tą metodą przez Elektronic Laboratory U. S. Navy, opublikował H. W. Menard. Na 46 zdjęciach ze 111 wykonanych na głębokości około 100 m (300 feet), widoczne były zmarszczki falowe. Zmarszczki prądowe pojawiały się masowo na głębokościach poniżej 200 m (720 feet). Rewelacją była jednak fotografia pochodząca z głębokości 4500 stóp (około 1500 m) wykonana w Sylwania Guyot, na której widać było wyraźnie zarysy zmarszczek oscylacyjnych. W świetle tych wszystkich obserwacji muszą ulec poważnej rewizji nasze dotychczasowe pojęcia o rozprzestrzenieniu śladów falowania w środowiskach, w jakich powstają.

UWAGI NA TEMAT ARTYKUŁU JANINY SZTEJN
„HISTORIA MIKROPALEONTOLOGII POLSKIEJ“

Opracowania z dziedziny historii nauk są pożądanym materiałem naukowym pod warunkiem, że praca taka podaje dane zgodne z rzeczywistym stanem rzeczy. Praca p. Janiny Sztejn pt.: *Historia mikropaleontologii polskiej* jest opracowaniem historii młodej gałęzi paleontologii, u nas ostatnio silnie się rozwijającej i z tego względu będzie ona stanowić źródło dla historyków nauki tak u nas jak i zagranicą. I chyba jesteśmy w prawie stawiać takie wymagania artykułowi podającemu wiele materiału, zawarte w nim nieścisłości, a nawet błędne dane sprostować. Jest ich dosyć dużo, pomijam już przykre, szczególnie, jeżeli chodzi o nazwiska, błędy drukarskie. Również w pracy mającej charakter historii, należało podać pełne imiona naukowców.

Winien jestem zaznaczyć, że autorka wymienia mnie wśród informatorów i wygląda na to, że w pewnym stopniu i ja jestem współwinny. Żądanych informacji udzieliłem, o szereg rzeczy nie byłem zapytywany. A teraz wymienię te poprawki, które czy to sam, czy to przy pomocy innych kolegów ustaliłem.

1. str. 330 wiersz 14 g. Alcide d'Orbigny żył w wieku XIX, a nie XVII,
2. str. 330 wiersz 20—16 d. Ustęp mówiący, że wśród starszych badaczy, którzy doceniali znaczenie otwornic dla stratygrafii znajdują się A. Reuss i F. Chapman, a następnie, że myśl tę podjął J. Grzybowski, jest niewłaściwie ujęty. Chapman i Grzybowski są rówieśnikami, a właśnie Grzybowski pierwszy wypowiedział myśl, że otwornice mają znaczenie dla korelacji warstw, jak to zresztą sama autorka dalej (str. 333) podaje,
3. str. 331 wiersz 1—5 g. Nie można mówić: „czynione są starania w kierunku stworzenia skoordynowanego dzieła“, bo takie dzieło zostało dokonane i jest kontynuowane,
4. str. 333 wiersz 11 g. Cytat „Nie to jednak było zasługą J. Grzybowskiego, że badał mikroorganizmy“ nie jest słuszny. Mimo błędów, jakie Grzybowski popełnił, nie można zaprzeczyć faktu, że jak dotychczas najwięcej wiemy o mikroorganizmach fliszu karpackiego właśnie dzięki tylko pracom tego badacza,
5. str. 333 wiersz 14 d. Friedberg nie był następcą, lecz rówieśnikiem Grzybowskiego, pierwszą pracę o otwornicach ogłosił Friedberg w r. 1897, a więc prawie równocześnie z pracami Grzybowskiego,

6. str. 334 wiersz 17 g. Cytat „W Krakowie na Uniwersytecie Jagiellońskim powstaje Zakład Geologii“ po prostu zdumiewa, ten zakład istniał już za czasów Grzybowskiego, który w nim rozpoczął swoje prace,
7. str. 334 wiersz 22 g. Informacja: „Badacze ci (tj. J. Premik, M. Dyłażanka, W. Żelechowski) interesują się otwornicami małymi Podkarpacia“ mija się z prawdą. Sama autorka poniżej mówi, że M. Dyłażanka opracowała otwornice kredy fliszowej z okolicy Gorlic, a W. Żelechowski trzeciorzędowe otwornice z wiercenia w Lgocie (miejscowość koło Wadowic), natomiast J. Premik opracował otwornice Albanii,
8. str. 334 wiersz 21 d. „Po śmierci W. Żelechowskiego w Zakładzie Geologii U. J. przestaną się interesować mikropaleontologią“, Autorka niewiele wie o losach tego Zakładu, będzie o tym jeszcze mowa niżej, w naszej literaturze otwornicowej znajduje się w XIX t. Rocznika Pol. T-wa Geol. ważna praca M. Książkiewicza „O wieku pstrych margli fliszu Karpat zachodnich“ na końcu tej pracy jest podany Zakład Geologii U. J., a więc ta praca ukazała się jeszcze przed przeniesieniem tego Zakładu (czasowo) na AGH.
9. str. 335 wiersz 23 d. „W tym samym czasie we Lwowie na Politechnice pracują O. Warchałowska-Pazdrowa i M. Cizancourt“. Obydwie pracowały w Katedrze Geologii Uniw. J. K., a nie na Politechnice,
10. str. 335 wiersz 18 d. „J. Syniewska zakłada pracownię mikropaleontologiczną“, wymieniona nie pracowała w „Pionierze“, lecz na Politechnice, jej praca „O faunie otwornicowej paleogeńskiego fliszu z Koniuszy“ została wykonana na Politechnice w Katedrze Mineralogii i Petrografii prof. M. Kamińskiego, jest to podane na końcu pracy,
11. str. 336 wiersz 22 g. F. Huss nie pracowała we Lwowie w czasie wojny, rozpoczęła pracę w mikropaleontologii dopiero w Krakowie w r. 1946,
12. str. 336 wiersz 22 d. J. Syniewska kierowała pracownią mikropaleontologiczną do kwietnia 1950 r., od tej daty jest kierownikiem dr Z. Kirchner,
13. str. 336 wiersz 20—19 d. „materiały opracowywane przez nią na ogół nie są publikowane“ do roku 1957 ukazało się z tej pracowni 15 publikacji,
14. str. 337 wiersz 23 g. jest tu przykry błąd (drukarski?), zamiast pleistocen ma być paleocen, zresztą trzeba uzupełnić, że i eocen i oligocen,
15. str. 337 wiersz 19 d. Placówka mikropaleontologii Karpackiej Stacji Terenowej nie mogła być założona w r. 1949 przez J. Syniewską, gdyż (v. uw. nr 12) w tym roku pracowała ona w przemyśle naftowym. Tutaj trzeba zauważyć, że autorka pominęła placówkę mikropaleontologiczną w Jaśle, a której publikacje pojawiają się już od kilku lat,
16. str. 337 wiersz 14 d. Kierownictwo pracowni mikropaleontologicznej Karpackiej Stacji Terenowej objęła p. mgr J. Liszkowa dopiero po śmierci J. Syniewskiej (I.XII.1951).
17. str. 338 wiersz 1 g. Autorka nie wie, że w Katedrze Paleontologii AGH jest Zakład Mikropaleontologii, który powstał równocześnie z Zakładem Mikropaleontologii Uniwersytetu Warszawskiego,

18. str. 338 wiersz 10 g. Pierwszym korespondentem czasopisma "The Micropaleontologist" był prof. Roman Kozłowski,
19. str. 338 wiersz 8 g. powiedzenie nie jest ściśle, należy powiedzieć: „kilka nowych dla fliszu Karpat gatunków“,
20. str. 338 wiersz 9 d. „Zakład Geologii Akademii Górniczo-Hutniczej“ niewłaściwe określenie, istnieje tutaj Katedra Geologii Ogólnej, w której skład wchodził przez pewien czas (1951—1957) Zakład Geologii U. J., który w AGH nosił nazwę Zakład Geologii Fizycznej,
21. str. 339 wiersz 24—25 g. „górnego malmu niecki nidziańskiej północno-wschodniego zbocza Gór Świętokrzyskich“??
22. str. 341 wiersz 6 d. nie „Zakład Paleontologii PAN“, lecz Zakład Paleozoologii PAN,
23. str. 341 wiersz 4 d. p. uwaga nr. 17,
24. str. 342 wiersz 11 g. p. uwaga nr. 22,
25. str. 342 wiersz 13—14 g. „Nie interesują się oni natomiast prawie zupełnie użytecznością mikrofauny dla celów stratygraficznych“. W szeregu prac np. K. Pożaryskiej czy K. Pożaryskiej i A. Urbanka są ważne rezultaty stratygraficzne,
26. str. 344 wiersz 10 d. „W latach 1918—1939 wymienione wydawnictwa trwają dalej“. Ponieważ wśród tych wymienionych wydawnictw są Sprawozdania i Prace Instytutu Geologicznego, więc wynika z chaotycznego materiału, że Sprawozdania i Prace Inst. Geol. wychodziły przed rokiem 1918,
27. str. 344 wiersz 8 i 3 d. Autorka używa określenia „po wojnie“ nie wymieniając, o którą wojnę chodzi, raz to wojna pierwsza, drugim razem druga,
28. str. 345 wiersz 5—3 d. p. uw. 17, na AGH są prowadzone wykłady i ćwiczenia z mikropaleontologii.

W uzupełnieniu powyższych uwag i sprostowań podaje wykaz błędnie podanych nazwisk i miejscowości

str.	wiersz	zamiast	ma być
330	3 od dołu	Golloway	Galloway
331	4 od góry	Catalog	Catalogue
334	1 „ „	Wiśniewski	Wiśniowski
„	19 „ „	Dylonżanka	Dyłażanka
„	19 „ „	Żelichowski	Żelechowski
„	22 „ „	Żelichowski	Żelechowski
„	24 „ „	Lgowie	Lgocie
„	25 „ „	Dylong	Dyląg
„	30 „ „	Żelichowskiego	Żelechowskiego
„	20 od dołu	W Zakładzie Paleontologii	W Zakładzie Paleontologii U. J.
„	7 „ „	Mine	Mines
„	3 „ „	Gromika	Gromnika
335	22 „ „	Cizancaurt	Cizancourt
336	2 od góry	radiolarnie	radiolarie

str	wiersz	zamiast	ma być
„	8 od góry	T. Czernikowski	J. Czernikowski
„	10 od dołu	F. Odrzywolska	E. Odrzywolska
„	6 „ „	Cieszyny	Cieszyna
337	2 od góry	Buska	Beska
„	3 „ „	Ostawy	Oslawy
„	5 „ „	kośnińskich	krośnińskich
„	5 „ „	S. Heller	I. Heller
„	10 „ „	grzybowskich	grybowskich
„	18 „ „	H. Jednorowska	A. Jednorowska
„	25 „ „	Hiltermana	Hiltermanna
„	11 od dołu	J. Gajdorska	B. Gajdarska
„	7 „ „	Blaichert	Blaicher
„	5 od dołu	Mozelowa	Morgielowa
338	3 od góry	Szmigielska	Śmigielska
„	22 „ „	Krakowa	Kaukazu
„	19 od dołu	Kowar	Konar
„	15 „ „	Szmigielska	Śmigielska
„	22 od góry	Tychrowa	z miejscowości Tychnowy
342	20 „ „	plastogami	plastogamii
„	11 „ „	Tribrachi	Tribrachia
„	4 „ „	sucatiformism	sulcatiformis

IV ZJAZD ASOCJACJI KARPACKO-BALKAŃSKIEJ W KIJOWIE

Asocjacja Karpacka została powołana do życia w 1922 roku na XIII Międzynarodowym Kongresie Geologicznym w Brukseli. W skład Asocjacji weszły państwa zainteresowane badaniami geologicznymi w Karpatach. Jednym z celów Asocjacji było organizowanie wspólnych zjazdów, które umożliwiałyby bliższe poznanie problemów geologii karpackiej oraz rozstrzyganie kwestii spornych z nimi związanych.

Organizację I Zjazdu Asocjacji Karpackiej powierzono Polsce. Zjazd ten odbył się w 1925 roku na terenie Karpat wschodnich. Następny, II Zjazd obradował w dwa lata później na terenie Karpat rumuńskich, a trzeci w cztery lata po nim w Karpatach słowackich.

Wznowienie prac Asocjacji, po długiej prawie dwudziestokilkuletniej przerwie, wiąże się z XX Międzynarodowym Kongresem Geologicznym, który odbył się w 1956 roku w Meksyku. Z Kongresem tym wiąże się również rozszerzenie działalności Asocjacji z państw karpackich na państwa bałkańskie. Od tego Kongresu, poszerzony skład Asocjacji — Bułgaria, Czechosłowacja, Jugosławia, Polska, Rumunia, Węgry, Związek Radziecki — przyjmuje nazwę Asocjacji Karpacko-Balkańskiej. Na Kongresie w Meksyku postanowiono również, że następny zjazd odbędzie się w 1958 roku; organizację tego zjazdu powierzono Związkowi Radziekiemu.

IV Zjazd Asocjacji Karpacko-Balkańskiej rozpoczął swe obrady 16 września 1958 roku w Kijowie i trwał dwa tygodnie. Zjazd ten zgromadził około 250 uczestników-geologów z Bułgarii, Czechosłowacji, Polski, Rumunii, Węgier i Związku Radzieckiego. Najliczniejszą, rzecz zrozumiała, była delegacja gospodarzy. Poszczególne państwa reprezentowało po kilka do kilkunastu osób. Delegacja polska, złożona z 16 osób, reprezentująca Polską Akademię Nauk, Ministerstwo Szkolnictwa Wyższego, Ministerstwo Hutnictwa, Centralny Urząd Geologii, Centralny Urząd Naftowy i Centralne Laboratorium Przemysłu Naftowego, przyjechała pod kierownictwem prof. M. Książkiewicza, sekretarza-korespondenta Asocjacji Karpacko-Balkańskiej na Polskę. Na Zjazd zgłoszono 20 referatów. Wydany przed Zjazdem program uwzględniał 15 z nich. Gospodarze zgłosili 7 referatów, Czechosłowacja — 4, Rumunia — 3, Polska i Węgry po 2 i Bułgaria — 1. Osiem ze zgłoszonych na Zjazd referatów w postaci rękopisu, stanowiło tzw. *Materiały do Zjazdu*, które otrzymali wszyscy uczestnicy. Poza *Materiałami* otrzymaliśmy również dwa szczegółowe *Przewodniki wycieczek*; jeden obejmujący trasy po Kaniowszczyźnie, drugi — wycieczki karpackie (Przedkarpacie, Karpaty i Zakarpacie).

Otwarcia IV Zjazdu Asocjacji, w wypełnionej przez delegatów i społeczeństwo Kijowa Sali Posiedzeń Wysokiego Sowietu USSR, dokonał z ramienia Komitetu Organizacyjnego — członek-korespondent Akademii Nauk USSR, prof. E. K. Łazarenko.

Następnego dnia, w Wielkiej Sali Konferencyjnej Akademii Nauk, rozpoczęły się prace kameralne Zjazdu. Inauguracyjny referat — z ramienia Komitetu Organizacyjnego — pt. *Tektonika radzieckich Karpat wschodnich*, wygłosił akademik

O. S. Wiałow. Z dalszych 6 referatów zapowiedzianych na ten dzień — wygłoszono tylko 5 — gdyż przewidziany referat prof. Andrusova (Czechosłowacja) pt. *Strefa skałkowa w karpackim systemie*, z powodu nieprzybycia referenta na Zjazd nie został wygłoszony. Uczestnicy zapoznali się z tym referatem dzięki wyżej wymienionym *Materialom Zjazdu*. Następne referaty wygłoszone tego dnia miały również aspekt tektoniczny. Prof. A. Matejka (Czechosłowacja) przedstawił w zbiorczym referacie ważniejsze zagadnienia dotyczące budowy Karpat zachodnich. D. Patrulius (Rumunia) — omówił budowę geologiczną Marmaroszy, a F. Szentés (Węgry) — mapę tektoniczną Węgier. Dodatkowo, poza programem w dniu tym wygłoszono jeszcze dwa referaty: Prof. M. G. Filipescu (Rumunia) przedstawił paralelizację czarnych łupków fliszu Karpat wschodnich z kredowymi utworami Karpat północnych, a prof. H. Świdziński (Polska) omówił ważniejsze problemy tektoniczne Karpat fliszowych oraz zademonstrował Zjazdowi — Mapę geologiczną Karpat fliszowych (zachodnich i środkowych) w skali 1:200 000 wraz z przekrojami w opracowaniu prof. S. Sokołowskiego i referenta.

W dyskusji ze strony polskiej wiele cennych uwag tego dnia dorzucili: prof. M. Książkiewicz, prof. S. Wdowiarski i prof. A. Tokarski.

Wycieczka do Kaniowa odbyła się na marginesie Zjazdu Karpacko-Bałkańskiego i właściwie tematycznie nie wiązała się z resztą programu, mimo to dzięki swemu niecodziennemu urokowi pozostawiła uczestnikom jak najlepsze wrażenia. Podróż Dnieprem z Kijowa do Kaniowa statkiem „Radiszczew“ trwała całą noc. W godzinach rannych w przystani oczekiwało nas społeczeństwo Kaniowa, witając serdecznie, starym zwyczajem — chlebem i solą. Ambicją Gospodarzy było pokazanie nam w czasie tej wycieczki tzw. „dyslokacji kaniowskich“. Silne zdyslokowanie tej części Płyty Rosyjskiej, według geologów radzieckich, jest wynikiem glacitektoniki i wiąże ją z naporem lodowca, który wtargnął z południa w dolinę Dniepru. W strefie kaniowskich dyslokacji zapoznano uczestników wycieczki z odsłaniającymi się na tym obszarze utworami jury, kredy i paleogenu. Odsłaniające się utwory mają charakter osadów morza epikontynentalnego. Najstarszymi, poznanymi w tych okolicach są pstre łupki stwierdzone w wierceniach. Łupkom tym przypisuje się wiek triasowy. Natomiast najstarszymi utworami widocznymi na powierzchni są szare iły batu, w których spotyka się wtrącenia piasku, wkładki węgla brunatnych oraz pstrych łupków. Niekiedy iły te zawierają konkrecje sydereityczne. W transgresji na bacie leży kelowej. Rozwinięty on jest jako iły ciemne z węglem brunatnym i przewarstwieniami wapieni. Obfita fauna amonitowa stwierdzona w tych iłach pozwala na szczegółowe rozpoziomowanie tego piętra. Dotychczas nie stwierdzono na tym terenie obecności wyższych pięter jury i neokomu. Wydaje się, że jest to okres regresji morza, które w ten obszar powraca dopiero w środkowej kredzie; pozostawia ono niezgodnie na jurze osady, które odnosi się do albu. Są to drobnoziarniste piaski glaukonitowe mające w wyższej części przewarstwienia fosforytów. W ciągłości sedimentacyjnej na albie leży cenoman. Charakter osadu nie ulega zasadniczej zmianie i w niższej części tego piętra rozwijają się kwarcyty, piaskowce i piaski z *Exogyra columba* Lam. i *Inoceramus striatus* Mant. — w wyższej części przeważają raczej piaski glaukonitowe, w których w części spagowej spotyka się zlepienie fosforytowe, a w stropie rozwijają się utwory kredy piszącej. W utworach tych stwierdzono skamieniałość przewodnią *Actinocamax plenus* Blain. Po tym okresie następuje ponownie regresja morza i trwa ona przez całą kredę górną. Morze powraca dopiero w niższym paleogenie i pozostaje do oligocenu. Uczestnicy wycieczki mieli możliwość zapoznania się z wszystkimi piętrami paleogenu, określającymi tutaj jako: piętro kaniowskie, buczackie, kijowskie i charkowskie. Trzy pierw-

sze reprezentują eocen, a ostatnie oligocen. Paleogen podobnie jak kreda tych okolic ma głównie rozwój piaszczysty.

Wycieczka do Kaniowa dała nam możliwość zwiedzenia miejscowego Muzeum im. Tarasa Szewczenki — wielkiego wieszca i przywódcy duchowego ludu Ukrainy. Pisząc o Kaniowszczyźnie trudno nie wspomnieć o malowniczych krajobrazach tego zakątka Ukrainy, jak również o pełnym powagi i niewątpliwego uroku Dnieprze.

Wieczorem żegnamy Kaniowszczyznę i powracamy Dnieprem do Kijowa. Jak każda prawie wycieczka, tak i ta nie obeszła się bez przygód; z powodu gęstej mgły całą noc byliśmy unieruchomieni — zakotwiczeni i dopiero z pierwszym brzaskiem ruszamy w drogę. Pomimo że wypadek ten sprawił nieco kłopotu organizatorom, to dla nas było to przysłowiowe „szczęście w nieszczęściu“, gdyż umożliwiło nam powrót w dzień i podziwianie uroczych krajobrazów przy wyjątkowo pięknej pogodzie.

Jeszcze tego samego dnia, po powrocie z Kaniowa, następuje wznowienie prac kameralnych Zjazdu. Wygłoszono łącznie 6 referatów; dotyczyły one trzech różnych zagadnień, a mianowicie: surowców, wulkanitów i paleogeografii Karpat. Referaty o problematyce surowcowej wygłosili gospodarze. Prof. Łazarenko (Lwów) — omówił podstawowe warunki powstawania złóż kruszczowych na podstawie obserwacji z radzieckich Karpat wschodnich. Prof. Ładyżyński (również ze Lwowa) przedstawił zagadnienia związane ze złożami ropy i gazu, również z terenu radzieckich Karpat wschodnich. Współczesne poglądy na genezę ropy naftowej, referat o charakterze rozważań teoretycznych, przedstawił prof. Porfiriew (Lwów). Odrębną całość stanowiły referaty dotyczące karpackich wulkanitów. Akademik E. Kardosz-Szadecky (Węgry) przedstawił referat pt. *Problem karpackich wulkanitów w świetle nowej systematyki skał magmowych*, a D. Dżuszko (Rumunia) omówił rozwój wulkanizmu w obszarze Baya-Mare. Niezależny pod względem problematyki z dotychczas wygłoszonymi referatami był referat prof. M. Książkiewicza, dotyczący paleogeografii i sedimentacji fliszu w polskich Karpatach fliszowych. I tego dnia również spóźniona pora uniemożliwiła przeprowadzenie dyskusji nad referatami.

Następnego dnia rano opuszczamy stolicę Ukrainy Kijów i udajemy się do Lwowa, gdzie nastąpił dalszy ciąg obrad Zjazdu.

Pomimo krótkiego pobytu w Kijowie miasto to długo jeszcze pozostanie w naszej pamięci jako miasto kontrastów: miasto głębokiego średniowiecza i miasto wieku atomowego. Poczerska i Włodzimierska Ławra, poźółkle ascetyczne oblicza monachów, katakumby — to prawdziwe zabytki historyczne starego Kijowa, obraz nie zapomniany. Drugi obraz to Kijów nowoczesny; szeroki rozmach budownictwa socjalistycznego. Kreszczatik, Wystawa Rolnicza, Stereokina — to obraz rozwoju i postępu Ukrainy.

Przeszło 500-kilometrową trasę z Kijowa do Lwowa odbywamy autokarami. Pogoda tego dnia nie sprzyja nam — jest mglisto i z niewielkimi przerwami ciągle pada deszcz. Do Lwowa przyjeżdżamy późną nocą. Z daleka już widać tysiące światel; mimo spóźnionej pory na ulicach panuje ruch. Zmęczenie podróżą zwycięża chęć natychmiastowego zobaczenia miasta — odkładamy je do dnia następnego.

W czasie krótkiej wycieczki w okolice Lwowa zapoznajemy się pod przewodnictwem doc. Kudrina z odsłonięciami dolnego i górnego tortonu na Wysokim Zamku i Kajzerwaldzie. Inna grupa w tym czasie zwiedza laboratoria Instytutu Naftowego, pod kierownictwem prof. Porfiriewa.

Z niecierpliwością oczekujemy popołudnia. Delegacja polska w tym dniu „oddaje się“ w opiekę prof. O. S. Wiałowa. Dzięki jego uprzejmości zapoznajemy się

w Instytucie Geologicznym z pięknymi kolekcjami hieroglifów fliszowych i molasowych oraz z kolekcją okazów z wyprawy Antarktycznej. W tym też czasie zwiedzamy dawne Muzeum im. Dzieduszyckich i najciekawsze zabytki architektoniczne Lwowa.

Obrady Zjazdu we Lwowie — w Auli Uniwersytetu im. Iwana Franko — rozpoczyna referat Komitetu Organizacyjnego pt. *Podstawowe zagadnienia stratygrafii radzieckich Karpat wschodnich*, wygłoszony przez prof. W. I. Sławina. Referat ten jest wprowadzeniem w stratygrafię Karpat w związku z mającą się odbyć w ciągu najbliższych dni kilkudniową wycieczką. Dalsze referaty wygłoszone w tym dniu pod względem problematyki, były od siebie niezależne. Rozważaniami nad warunkami powstawania fliszu zainteresował nas prof. Wassojewicz (Leningrad). L. Kőrösi (Węgry) — naświetlił stanowisko fliszu we wglębnej budowie Niziny Węgierskiej. Nieco oderwaną od całości zagadnień problematykę przedstawił w nawiązaniu do neogenu Słowacji I. Szwagrowski (Bratysława). W godzinach popołudniowych rozpoczęło długo przez wszystkich oczekiwaną generalną dyskusję, która dotyczyła zarówno referatów wygłoszonych we Lwowie, jak i w Kijowie. Większość głosów w dyskusji skoncentrowała się na zagadnieniach tektoniki i stratygrafii Karpat, przy czym najbardziej „czynną” — zresztą nie tylko w tej dyskusji, ale również w dyskusjach w czasie wycieczek terenowych — była delegacja polska. Tego dnia w dyskusji głos zabierali: prof. M. Książkiewicz, doc. F. Mitura, doc. Z. Obuchowicz, mgr Z. Olewicz, prof. S. Wdowiarz, prof. A. Tokarski, mgr inż. J. J. Zieliński. Wydaje się, że udział geologów polskich w dyskusji walenie przyczynił się do ostatecznego zwycięstwa poglądu o płaszczowinowej budowie Karpat. Liczne głosy ze strony polskiej wniosły ponadto wiele nowego i cennego materiału do stratygrafii fliszu i miocenu przykarpackiego.

Pomimo ożywionej i przeciągającej się dyskusji do późnych godzin wieczornych, nie wyczerpano wszystkich tematów i dyskusję nad nimi odłożono na czas wycieczek w terenie.

23 września opuszczamy Lwów. W ciągu najbliższych 6 dni jesteśmy ciągle w drodze. Ze Lwowa udajemy się do Drohobycz. Trasa prowadzi przez Mikołajów, Uhersko, Stryj. Pierwszy postój w Mikołajowie, na południowym obrzeżeniu Płyty Rosyjskiej. Zwiedzamy przydrożne kamieniołomy z odsłaniającymi się tutaj utworami tortonu dolnego. Piętro to spoczywa w Mikołajowie na białych marglach kredy górnej. Najstarszymi w tym profilu są piaskowce glaukonitowe, wyżej leżą piaskowce z Bryozoa, które ku górze przechodzą w piaskowce z rurkami robaków i norami krabów. Utwory te z kolei przykryte są przez piaskowce zawierające otwornice i mięczaki. Nad nimi rozwijają się wapienie litotamniowe jako najwyższe ogniwo tego piętra. Miąższość tortonu dolnego w stosunku do zapadliska karpackiego jest tutaj znacznie zredukowana. W Uhersku chwilowy postój. Główny geolog W. W. Głuszkó zapoznaje nas z budową geologiczną miejscowego złoża gazu ziemnego. Złoże to znajduje się już na obszarze zapadliska przedkarpackiego. Brachyantyklinalna struktura tego złoża, jak wynika z wierceń, utworzona jest z utworów górnej molasy neogeńskiej. Gazonośnymi są tutaj zarówno piaskowce górnego tortonu, jak i dolnego sarmatu. Oprócz neogenu gazonośnymi są również w tym złożu piaskowce żurawińskie (kreda górna), leżące u podstawy tortonu dolnego.

Bazą wypadową dla wycieczek w ciągu najbliższych dni jest Drohobycz. Z tej miejscowości odbywamy wycieczki: do Truskawca, Borysławia, Stebnika, Iwan Franko (dawniej Nahujowice). Drohobycz jest miasteczkiem jakich wiele na przykarpaciu. Ostatnio został on podniesiony do rangi województwa, nie zmienił jednakże zasadniczo swego dawnego charakteru i właściwie egzystencję swą i rozwój

zawdzięcza w głównej mierze przemysłowi naftowemu Borysławia, a zwłaszcza Doliny. Wycieczka do Truskawca zajmuje nam pozostałe godziny tego popołudnia. Na miejscu prof. Łazarenko zapoznaje nas z budową geologiczną osadowego złoża minerałów ołowiuowo-cynkowych. Większość uczestników wycieczki do Truskawca zaciekawia znana z tej miejscowości woda mineralna „Naftusia” oraz samo źródło-wisko. Pomimo deszczowej pogody i jesiennej pory w uzdrowisku panuje duży ruch. Niewątpliwie wpływa na to urozmaicenie wód mineralnych oraz ich wysokie własności lecznicze. Ich duży wybór w jednej miejscowości oraz ich popularność sprawiają, że do Truskawca ściągają kuracjusze prawie z całego Związku Radzieckiego.

Dzień 24 września organizatorzy przeznaczili na zaznajomienie uczestników Zjazdu z geologią Borysławia. Referaty wprowadzające w związku z budową geologiczną tego regionu wygłosili prof. O. S. Wiałow i W. W. Głuszkow.

W dyskusji nad tymi referatami najliczniejszy jeśli nie wyłączny udział brali geolodzy polscy (prof. S. Wdowiarz, doc. Z. Obuchowicz, mgr inż. Z. Olewicz, mgr inż. J. J. Zieliński). W wystąpieniach swych dyskutowali zarówno zagadnienia stratygrafii i tektoniki Przykarpacia, jak również zagadnienia związane ze złożami bituminów tego regionu.

Po zakończeniu dyskusji zapoznano uczestników wycieczki z fliszem w brzeżnej skibie Borysławia, wzdłuż rzeki Tyśmienicy. Profil ten obejmuje pełny rozwój paleogenu z wyjątkiem warstw krośnieńskich. Najstarszymi są tutaj piaskowce jamneńskie. W nadkładzie ich rozwinięte są pstry łupki, przekładane piaskowcami cienkoławicowymi; jest to tak zwany „nadjamneński pstry horyzont” geologów radzieckich. Powyżej występują warstwy hieroglifowe, które w wyższych tektonicznie skibach zastąpione są przez warstwy maniawskie i piaskowce wygodzkie. Nad warstwami hieroglifowymi leży zespół szarych piaskowców i margli reprezentujących warstwy popielskie. Bezpośrednio młodsze ogniwo, to warstwy bystrzyckie geologów radzieckich. Warstwy te rozwinięte są jako zielone, niewapniste iły zawierające konkretne lub soczewki skał dolomitycznych. W stropie tych warstw rozwija się eocen podmenilitowy tzw. „sześorski horyzont” geologów radzieckich. Z horyzontem tym związany jest piaskowiec borysławski, który jest głównym kolektorem dla ropy borysławskiej. Najmłodszym ogniwem fliszu w tym profilu jest seria menilitowa, przez którą Karpaty fliszowe kontaktują z neogeńską serią worotyszczyńską, należąca już do zapadliska przedkarpckiego. Również w Borysławiu zapoznaliśmy się z budową złoża ozokerytu. Ozokeryt występuje w postaci żył dochodzących do 3 m, które zwłaszcza koncentrują się w niższej części serii worotyszczyńskiej. Ozokeryt Borysławia posiada wysoką markę na rynku światowym.

Na drugi dzień po opuszczeniu Lwowa zapoznaliśmy się ze stratygrafią i rozwojem miocenu przykarpckiego. W Stebniku oglądaliśmy warstwy worotyszczyńskie górne, które zaliczane są do burdygalskiej formacji solonośnej. Z formacją tą związane jest miejscowe złożo soli potasowych Stebnika. W Stebniku zaznajamiamy się także z warstwami stebnickimi, zaliczanymi do helwetu. Po opuszczeniu Stebnika, w Truskawcu na wzgórzu „Glorietta”, oglądaliśmy odsłonięcia zlepieńców truskawieckich. Według geologów radzieckich jest to odpowiednik serii zagórskiej, którą zaliczają do środkowych części warstw worotyszczyńskich. Wyjątkowo dobre odsłonięcia, znanych nam już ze Stebnika warstw stebnickich, zastajemy w Nahujowicach (Iwan Franko). W tej miejscowości również zapoznaliśmy się z warstwami polanickimi. Pewne odmiany tych warstw bądź przypominają warstwy krośnieńskie, np. piaskowce mikowe i szare łupki, bądź miocen przykarpcki, np. zlepieńce tych warstw zawierające obfity materiał fliszowy.

26 września opuszczamy Drohobycz i Przedkarpacie. Traśa prowadzi przez Karpaty do Użhorodu na Zakarpaciu. W przejeździe przez Karpaty w czasie bardzo krótkich postojów w miejscowości Skole, Świętosław, Koziowa i Podpołozie zapoznaliśmy się z utworami fliszowymi Karpat wschodnich. W Skolu w przekroju rzeki Stryj zaznajamiamy się z warstwami maniauskimi skiby skolskiej. Piaskowce tej serii są wyjątkowo obfite w hieroglify. Szczególnie pospolicie wśród nich występują bardzo uroczone biahieroglify, które spotyka się zarówno na spągowej, jak i na stropowej powierzchni ławic. W kamieniołomie świętosławskim widzimy warstwy inoceramowe skiby Paraszki. W znacznej przewadze mają one rozwój łupkowy i jedynie w wyższej części tego kamieniołomu pojawia się zespół nieco grubszych ławic. W warstwach tych obserwowaliśmy kierunki sedymentacji wskazujące na to samo źródło alimentacji materiału detrytycznego co w warstwach inoceramowych wschodniej części Karpat środkowych. Następny postój we wsi Koziowa. Oglądamy tu odsłonięcia pogranicznych warstw między serią menilitową a krośnieńską. W warstwach tych, podobnie jak w Karpatach środkowych i rumuńskich, występują łupki jasielskie. Być może, że utwory te mające tak charakterystyczny rozwój i wygląd, ułatwią paralelizację warstw menilitowych i krośnieńskich, niezależnie od ich rozwoju litologicznego. Oglądane przez nas, przy kolejnym postoju w Podpołoziu serie gruboławicowych piaskowców — zawierające obficie łupki krystaliczne — oraz towarzyszące im łupki ciemne, geolodzy radzieccy uważają za odpowiednik paleogenu fałdów dukielskich. Pobieżne zapoznanie się z tymi utworami nie może być podstawą do zajęcia jakiegokolwiek stanowiska w tej sprawie. W Polanie krótka postój; interesują nas miejscowe wody mineralne, zwłaszcza znana woda stołowa „Borżomi”. Źródła mineralne tej okolicy głównie są źródłami szczelinowymi, które koncentrują się w piaskowcach paleogeńskich tej okolicy. Przy zapadającym zmroku, nad Latoricą koło Munkacza, oglądamy jeszcze tego dnia skały wulkaniczne Zakarpacia, reprezentowane tutaj przez andezyto-bazalty. Tego samego typu skały oglądaliśmy również następnego dnia w okolicy Użhorodu. Z tej miejscowości w najbliższe dwa dni odbywamy wycieczki w okolice Pereczyna i Beregowa. Na trasie wycieczki do Pereczyna zwiedzamy duży kamieniołom w Kamionicy. W kamieniołomie tym eksploatuje się dwupiroksenowe andezyty, które w tym rejonie spoczywają na górnosarmackich tufach. W Pereczynie w kilku niewielkich kamieniołomach mamy możliwość zapoznania się z utworami jury i kredy wewnętrznego pasa skałkowego. Rozwinięty jest tutaj prawie pełny profil liasu jedynie z niewielką luką pomiędzy środkowym i górnym liasem. Lias dolny reprezentują białe wapienie i margle fukoidowe z czarnymi rogowcami. Za bezpośrednio młodsze uważa się szare łupki z wkładkami piaskowców i wapieni, które zalicza się do liasu środkowego. Górny lias rozwinięty jest jako pstre utwory. Są to w dolnej części czerwone iły, wyżej pstrę z przelawieniami piaskowców, które ku górze przechodzą w zielone i szare wapienie. Bat i kelowej reprezentują pstre wapienie masywne. Również w facji wapiennej, jako wapienie gruzłowe, jest rozwinięty tutaj oksford i kimeryd oraz tyton — wapienie białe i kremowe. W Pereczynie nie stwierdzono obecności kredy dolnej. Przyjmuje się, że transgresja morska przyszła tu dopiero w albie. Pozostawiła ona wprost na jurze osady szarych margli z fukoidami przekładających się z czarnymi i szarymi łupkami. Utwory te reprezentują również cenoman. Z młodszych ogniów kredy mikropaleontologicznie udowodniono jedynie obecność senonu, który jest rozwinięty w facji puchowskiej.

Dużą atrakcją dla uczestników Zjazdu była wycieczka w okolice Beregowa: Krajobraz jest tutaj typowy dla całego obszaru Rusi Zakarpackiej. W morfologii zaznaczają się jedynie niewielkie wyniesienia, tworzące oderwane kopulaste pagórki

rzadko pokryte niewielkimi zabudowaniami. Dużą popularnością cieszy się tutaj zwłaszcza budownictwo z surowej gliny. W najbliższym sąsiedztwie zabudowań, choćby najuboższych, ciągną się szeroko plantacje winogron. Winnice zajmują tu dosłownie każdy skrawek wolnej ziemi.

W okolicy Beregowy w kamieniołomie „Mała Złocista” oglądamy skały liparytowe. Skały te wiąże się z górotortońskim lub sarmackim wiekiem. Tego samego typu skały wraz z ich tufami odsłonięte są w kamieniołomie „Sieło Dobrosielie”. Zaznacza się tutaj bardzo silne skaolinizowanie tych skał i przyjmuje się, że zjawisko to wiąże się z procesami hydrotermalnymi, podobnie jak wzbogacenie tych skał w minerały cynku i ołowiu.

Z Beregowy wracamy wprost do Lwowa. Po drodze jedynie na kilka minut zatrzymujemy się w sąsiedztwie wioski Ukłino. W kilku odkrywkach zapoznajemy się z szarymi łupkami przekładanymi piaskowcami mikowymi, które wykazują duże analogie do warstw krośnieńskich. W tej samej miejscowości, po pewnej przerwie w odkrywkach, zjawiają się stratygraficznie niżej leżące pstre łupki ilaste. Ogniwa te geolodzy radzieccy włączają do spornej w tych okolicach jednostki mağurskiej. Czas nagli; pomimo chęci zobaczenia dalszych odsłonieć — odjeżdżamy, gdyż względy organizacyjne nie pozwalają na dłuższy postój.

W dniu 29 września w Auli Uniwersytetu we Lwowie następuje uroczyste zakończenie IV Zjazdu Asocjacji Karpacko-Balkańskiej. Na posiedzeniu tym plenum Zjazdu przyjmuje jednogłośnie proponowany nowy statut Asocjacji. Postanawia się, że obrady na przyszłych zjazdach będą się odbywały w specjalnie powołanych komisjach specjalistycznych. Z dużą radością również przyjęto wnioski o podjęciu pracy zorganizowania następnych zjazdów: przez Rumunię w 1961, przez Polskę w 1963 i Bułgarię w 1965 roku.

Na marginesie wrażeń z IV Zjazdu należą się geologom radzieckim wyrazy wdzięczności za poniesiony trud nad organizacją Zjazdu. Szczególnie należą się im słowa podzięki za stworzenie przyjacielskiej i serdecznej atmosfery w czasie trwania Zjazdu, a zwłaszcza za stworzenie warunków do swobodnej, niczym nie skrupowanej dyskusji.

Wiesław Nowak

SPIS TREŚCI

<i>Ignacy Stroncki</i> — Henryk Jędrzejowski (1897—1937?) badacz promieniotwórczości	175
<i>Jan Babecki</i> — Wielkie pęki promieniowania kosmicznego i ich związek z badaniem zderzeń cząstek wysokiej energii	187
<i>Julian Perkal</i> — Porządkowanie przedmiotów	197
<i>Danuta Bielecka</i> — Zastosowanie statystyki matematycznej w chemii	207
<i>Adam Bielański</i> — Chemisorpcja i kataliza na półprzewodnikach	225
<i>Piotr Roniewicz</i> — Zmarszczki i pręgi jako wskaźnik środowiska sedimentacji	239
<i>Franciszek Bieda</i> — Uwagi na temat artykułu Janiny Szejn: „Historia mikropaleontologii polskiej“	247

KRONIKA NAUKOWA

<i>Wiesław Nowak</i> — IV Zjazd Asocjacji Karpacko-Balkańskiej w Kijowie	251
--	-----

WARUNKI PRENUMERATY

„KOSMOS” SERIA B — KWARTALNIK

Cena w prenumeracie zł 60 — rocznie,
zł 30 — półrocznie

Zamówienia i wpłaty przyjmują:

1. Centrala Kolportażu Prasy i Wydawnictw „Ruch” Warszawa, ul. Srebrna 12, konto PKO Nr 1-6-100.020.
2. Urzędy pocztowe.

Prenumerata ze zleceniem wysyłki za granicę — 40% drożej. Zamówienia dla zagranicy przyjmuje Przedsiębiorstwo Kolportażu Wydawnictw Zagranicznych „Ruch”, Warszawa, ul. Wilcza 46, konto PKO Nr 1-6-100.024. Bieżące numery do nabycia w niżej podanych placówkach „Ruchu”, w księgarniach naukowych „Domu Książki”, we Wzorcowni ORWN PAN, oraz we Wzorcowni PWN.

Informacji w sprawie sprzedaży egzemplarzy z poprzednich lat udziela Centrala Kolportażu Prasy i Wydawnictw „Ruch”, Dział Handlowy, Warszawa, ul. Srebrna 12.

PLACÓWKI „RUCHU”

Warszawa, ul. Nowo-piękna 3
Warszawa, ul. Nowy Świat 72 Pałac
Staszica

Warszawa, ul. Wiejska 14
Białystok, ul. Lipowa 1
Bielsko Biała, skł. nr 1, ul. Lenina 7
Bydgoszcz, ul. Armii Czerwonej 2
Bytom, sklep nr 39, Pl. Kościuszki
Chorzów, ul. Wolności 54
Ciechocinek, kiosk nr 4, „Pod Grzyb-
kiem”

Częstochowa, II Aleja 26
Gdańsk, ul. Długa 33/34
Gdynia, ul. Świętojańska 27
Gliwice, ul. Zwycięstwa 47
Gniezno, ul. Mieczysława 31
Grudziądz, ul. Mickiewicza, sklep nr 5
Inowrocław, ul. Marchlewskiego 3

Jelenia Góra, ul. 1-go Maja 1
Kalisz, ul. Śródmiejska 3
Katowice Zach., ul. 3-go Maja 28
Kielce, ul. Sienkiewicza 22
Koszalin, ul. Zwycięstwa 38
Kraków, Rynek Główny 32
Krynica, Stary Dom Zdrojowy

Lublin, Krak. Przedmieście 29
(obok hotelu „Europa”)

Nowy Sącz, ul. Jagiellońska 10

Łódź, ul. Piotrkowska 200
Olsztyn, Pl. Wolności (kiosk)
Opole, Rynek — sklep nr 76
Ostrów Wlkp. ul. Partyzancka 1
Płock, ul. Tumska — kiosk nr 270
Poznań, ul. Dzierżyńskiego 1
Poznań, ul. Głogowska 66
Poznań, ul. 27-go Grudnia 4
Przemyśl, Pl. Konstytucji 9
Radom, ul. Moniuszki 5
Rzeszów, ul. Kościuszki 5
Sopot, ul. Monte Cassino 32
Sosnowiec, ul. Czerw. Zagłębia

kiosk nr 18 (obok dworca kol.)
Szczecin, Al. Piastów róg Jagiellońskiej
Toruń, Rynek Staromiejski 9
Wałbrzych, ul. Wysockiego obok pl.
Grunwaldzkiego

Wrocław, Pl. Wolności róg ul. 3 Maja
Wrocław, Pl. Kościuszki kiosk nr 9
Zabrze, Pl. 24-go Stycznia pkt nr 50
Zakopane, ul. Krupówki 51
Zielona Góra, ul. Świerczewskiego 38

KSIEGARNIE NAUKOWE „DOM KSIĄŻKI”

Warszawa, ul. Krak. Przedm. 7; Kraków, ul. Podwałe 6; Łódź, ul. Piotrkowska 102a;
Poznań, ul. Armii Czerwonej 69; Wrocław, Rynek 60

Ośrodek Rozpowszechniania Wydawnictw Naukowych PAN Warszawa, Pałac Kultury
i Nauki (Wzorcownia)

Wzorcownia PWN, Warszawa, ul. Miodowa 10

Cena zł 15.—