

ICONSISXUS XI

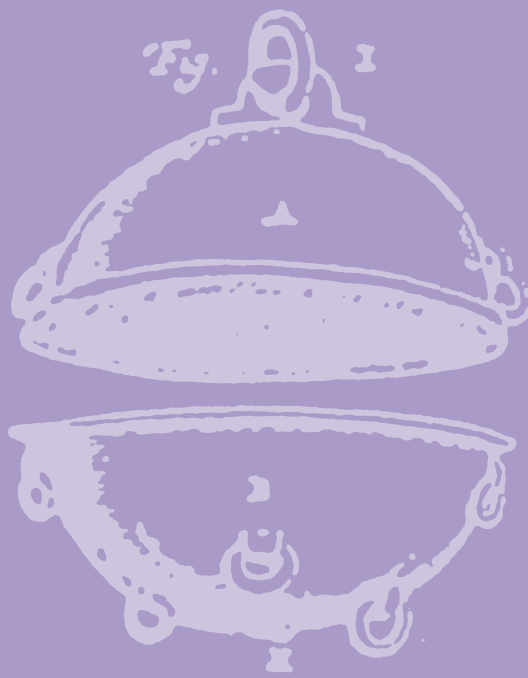


Fig. IV.

# VAKUUMIST

ČASOPIS ZA VAKUUMSKO ZNANOST, TEHNIKO IN TEHNOLOGIJE, VAKUUMSKO  
METALURGIJO, TANKE PLASTI, POVRŠINE IN FIZIKO PLAZME



44 let  
DVTS

Fig. II.

LJUBLJANA, OKTOBER 2004

ISSN 0351-9716

LETNIK 24, ŠT. 3 2004

UDK 533.5.62:539.2:669-982



# scan

in  
**PFEIFFER VACUUM**

**VSE ZA VAKUUM**

tel.: 04-27 50 200 fax.: 04-27 50 240

tel.: 04-27 50 200 fax.: 04-27 50 240

[www.scan.si](http://www.scan.si)

[scan@siol.net](mailto:scan@siol.net)

[www.pfeiffer-vacuum.de](http://www.pfeiffer-vacuum.de)



## VSEBINA

### ČLANKI

- \* Tunelski mikroskop kot nanotehnoško in analitično orodje (Rok Žitko) ..... 4
- \* Zaščita orodij in strojnih delov s kombinacijo različnih postopkov inženirstva površin (Peter Panjan, Miha Čekada) ..... 14
- \* Gruber o širjenju plinov v vakuum (Stanislav Južnič) ..... 18

### NOVA KNJIGA

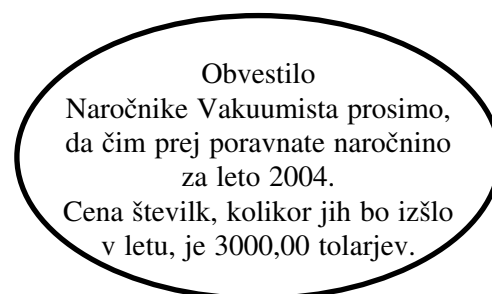
- \* Stanislav Južnič, Zgodovina raziskovanja vakuuma in vakuumskih tehnik (Miha Čekada) ..... 30

### DRUŠTVENE NOVICE

- \* Svetovni vakuumski kongres IVC-16 in skupščina mednarodne vakuumске zveze (28. 6. do 1. 7. 2004) (Andrej Pregelj) ..... 31
- \* 10. Združena vakuumška konferenca (JVC-10) (Janez Šetina) ..... 32

### IN MEMORIAM

- \* Smiljan Jerič, 1922–2004 (Andrej Pregelj, Jože Gasperič) ..... 34



#### SPONZORJI VAKUUMISTA:

- Ministrstvo za šolstvo, znanost in šport, Urad za znanost
- PFEIFFER Vacuum Austria GmbH

#### VAKUUMIST

Izdaja Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije

**Glavni in odgovorni urednik:** dr. Peter Panjan

**Uredniški odbor:** dr. Miha Čekada, mag. Andrej Demšar, dr. Jože Gasperič (urednik za področje vakuumске tehnike in sistemov), dr. Bojan Jenko, dr. Monika Jenko (urednica za področje vakuumске metalurgije), dr. Stanislav Južnič, dr. Janez Kovač, dr. Ingrid Milošev, dr. Miran Mozetič, dr. Vinko Nemanič, dr. Boris Orel, mag. Andrej Pregelj, dr. Janez Šetina, dr. Alenka Vesel in dr. Anton Zalar

**Tehnični urednik:** Miro Pečar

**Lektor:** dr. Jože Gasperič

**Korektor:** dr. Miha Čekada

**Naslov:** Uredništvo Vakuumista, Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Teslova 30, 1000 Ljubljana, tel. (01) 477 66 00

**Elektronska pošta:** DVTS.group@guest.arnes.si

**Domača stran DVTS:** <http://www2.arnes.si/~ljdvts/>

**Številka transakcijskega računa pri NLB:** 02083-0014712647

**Oblikovanje naslovne strani:** Ignac Kofol

**Tisk:** Littera picta, d. o. o., Rožna dolina, c. IV/32-36, 1000 Ljubljana

**Naklada:** 400 izvodov

# TUNELSKI MIKROSKOP KOT NANOTEHNOLOŠKO IN ANALITIČNO ORODJE

Rok Žitko, Igor Muševič

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

## POVZETEK

Bliskovit razvoj rastrske tunelske mikroskopije je omogočil nastanek čisto novih področij raziskovanja v nanoznanosti. Stik med konico mikroskopa in površino vzorca si lahko predstavljamo kot kemijski reaktor atomskih dimenzij, v katerem lahko s tunelirajočimi elektroni in električnim poljem trgamo in tvorimo kemične vezi. Že danes je mogoče načrtno sintetizirati posamezne molekule. Opisal bom gradnjo nizkotemperaturnega mikroskopa na Institutu "Jožef Stefan", težave, na katere smo pri tem naleteli, ter nekatere rešitve. V drugem delu bom opisal, kako bomo ta instrument v prihodnosti uporabljali kot nanotehnoško in analitično orodje.

## STM: a tool for nanotechnology and spectroscopy

### ABSTRACT

Rapid development of the scanning tunneling microscopy (STM) created entirely new domains of research in the nanosciences. The junction between the microscope tip and the surface of the sample can be considered as a chemical reactor of atomic dimensions, where the tunneling electrons and the electric field can be applied to break and create chemical bonds. It is already possible to synthesize individual molecules in a controlled manner. I describe the design and construction of a low-temperature STM at the Jožef Stefan Institute, the difficulties that we had faced and how we solved them. In the second part I will outline how we will use this instrument as a research tool in nanoscopic science and technology.

## 1 PREGLED UPORABE NIZKOTEMPERATURNEGA STM

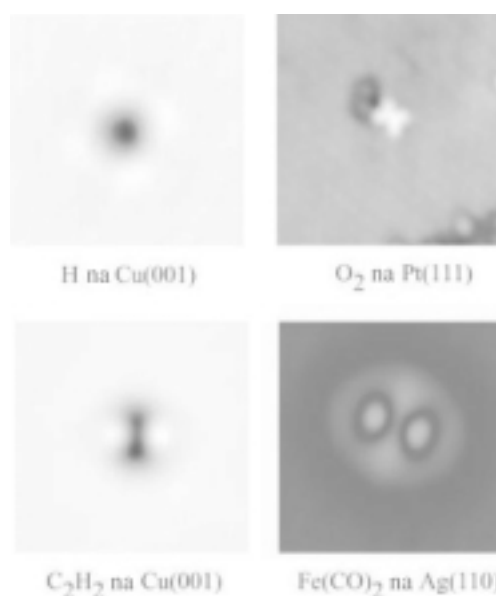
Rastrski tunelski mikroskop (angl. *scanning tunneling microscope*, STM) se je kmalu po odkritju leta 1982<sup>(1)</sup> uveljavil kot izjemno močno in vsestransko orodje na področju fizike površin.<sup>(2,3)</sup> Z vidika nanoznanosti je pomemben razvoj nizkotemperaturnih tunelskih mikroskopov (LT-STM), hlajenih s tekočim helijem, katerih delovne temperature so okoli 10 K. Pri nizkih temperaturah se difuzija molekul na površinah močno upočasni, zato ti instrumenti omogočajo načrtno premikanje atomov in molekul ter druge manipulacije z nanoskopskimi delci.<sup>(4-9)</sup> Uporaba LT-STM za slikanje, spektroskopske meritve in manipuliranje nanostruktur je brez dvoma eno izmed najbolj obetavnih področij nanoznanosti. Naj naštejem le nekatere najbolj odmevne uspehe iz preteklih let:

### • Slikanje z atomsko ločljivostjo

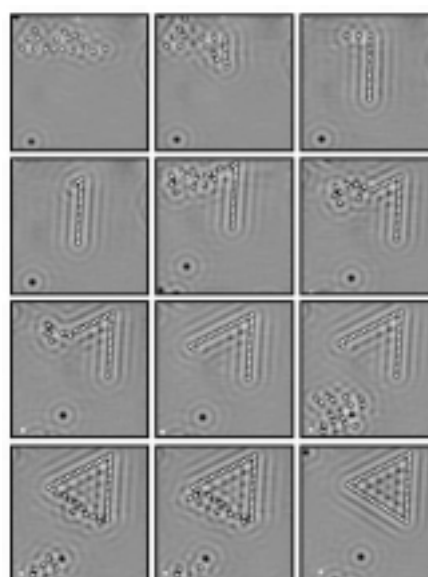
Pri slikanju topografije in elektronske strukture površin je glavna prednost delovanja pri nizkih temperaturah večja mehanska stabilnost in občutljivost sistema,<sup>(10)</sup> saj je veliko manj mehanskih in električnih šumov. Z namensko sestavljenimi instru-

menti lahko vidimo celo notranjo strukturo enostavnih molekul in kemične vezi (slika 1).<sup>(5)</sup>

LT-STM je posebno prikladen za opazovanje urejanja adsorbiranih monoplasti<sup>(11)</sup> in rezultatov samosestavljanja.<sup>(12)</sup> Iz takšnih slik je mogoče s



**Slika 1:** Notranja struktura preprostih molekul, videna z STM. Pri molekuli acetilena C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> vidimo na primer atoma vodika kot bela vrha, črna vdolbina v središču pa je trojna kovalentna vez med atomoma ogljika.<sup>(5)</sup>



**Slika 2:** Gradnja kvantne korale iz atomov srebra na površini Ag(111) (49,3 nm × 49,3 nm,  $U = +39$  mV,  $I = 1,1$  nA,  $T = 6$  K).<sup>(24)</sup>

statističnimi metodami izluščiti, kakšne so interakcije med adsorbiranimi spojinami.<sup>(13)</sup>

- **Elektronske lastnosti površin**

Z LT-STM lahko merimo površinske potenciale,<sup>(14)</sup> površinske Fermijeve krivulje<sup>(15)</sup> in stojna valovanja zaradi sipanja na nečistočah in defektih (Friedelove oscilacije, ki so vidne tudi na sliki 2).<sup>(16)</sup>

- **Študij difuzije**

Pri dovolj nizkih temperaturah je frekvenca difuzijskih dogodkov primerljiva s časovno skalo meritev z mikroskopom, zato lahko neposredno opazujemo difuzijo adatomov,<sup>(17)</sup> rast ultratankih površinskih plasti in fraktalnih otočkov na površinah<sup>(18)</sup> ter površinske fazne prehode. Z ustreznim prirejenim instrumentom (atom-tracking STM) je možno slediti difuziji enega samega atoma tudi pri višjih temperaturah, okoli 70 K).<sup>(5,19)</sup>

- **Opazovanje luminiscence**

Ob neelastičnih procesih v tunelskem stiku (tako imenujemo stik med konico STM in površino) prihaja do izsevanja fotonov.<sup>(20,21)</sup> Iz spektrov lahko sklepamo o notranji dinamiki molekul.<sup>(22)</sup>

- **Tunelska spektroskopija**

Tunelska spektroskopija je merjenje električne karakteristike tunelskega stika: merimo tunelski tok v odvisnosti od napetosti med vzorcem in konico. S takšno meritvijo določimo lokalno gostoto elektronskih stanj.<sup>(23)</sup> Ločimo lahko, ali je snov kovina ali polprevodnik. Pri takšnih meritvah so nizke temperature ključnega pomena, saj je razširitev spektralnih črt sorazmerna s temperaturo.

- **Izdelava in študij nanostruktur**

LT-STM so prvič uporabili za izdelavo nanostruktur že leta 1990, ko so z atomi ksenona na površini niklja Ni(110) napisali črke 'IBM'.<sup>(25)</sup> Najbolj imenitne načrtno izdelane nanostrukture so bržkone kvantne korale (slika 2).<sup>(24,26)</sup> Spektroskopsko določena lokalna gostota stanj v notranjosti "koral" je takšna kot pri delcih, ujetih v dvodimenzionalnem potencialu z neskončno visokimi stenami. Kvantne korale so torej igrišče, kjer lahko preverjamo osnovne zakone kvantne mehanike.

- **Raziskave (visokotemperaturnih) superprevodnikov**

LT-STM se uporabljajo pri raziskavah modulacije gostote stanj verig CuO v visokotemperaturnih superprevodnikih YBCO, katerih narava še ni poznana.<sup>(27)</sup> Z meritvami tunelskih spektrov so tudi ugotovili, da nemagnetne nečistoče na površinah visokotemperaturnih superprevodnikov povzročajo nizkoenergijske vzbuditve, ki jih teorija napoveduje za superprevodnike s simetrijo  $d_{x^2+y^2}$ .<sup>(28)</sup>

- **Karakterizacija nanoskopskih elektronskih elementov**

S tunelskimi mikroskopi merimo prevodniške lastnosti posameznih atomov,<sup>(29)</sup> atomskih žic<sup>(30)</sup> in drugih molekularnih elektronskih elementov.<sup>(31)</sup> Tuneliranje elektronov vzdolž molekularnih žic lahko opazujemo neposredno.<sup>(32)</sup>

- **Magnetni pojavi**

Nizkotemperaturni tunelski mikroskopi lahko delujejo tudi v močnih magnetnih poljih in so zato uporabni za opazovanje magnetnih pojavov,<sup>(33-35)</sup> večdelčne Kondo resonance<sup>(36-38)</sup> in kvantnih prividov v eliptičnih kvantnih koralah.<sup>(39,40)</sup>

- **Raziskave lastnosti adsorbiranih kemičnih spojin**

LT-STM je pripravno orodje za proučevanje dinamike vzbujenih stanj adsorbatov,<sup>(41)</sup> različnih sklopitev med elektroni in vibracijskimi ter rotacijskimi nihajnimi načini adsorbatov,<sup>(42-45)</sup> učinkov podlage in okolice na adsorbate<sup>(46-48)</sup> in tudi nasprotno, učinkov adsorbiranih molekul na podlago.<sup>(49,50)</sup> Pri slednjem so prišli do zanimive ugotovitve, da lahko molekula izkoplje atome iz podlage in jih uredi v nanostrukturo, ki ostane stabilna, tudi ko molekulo odstranimo.

## 2 NIZKOTEMPERATURNI RASTRSKI TUNELSKI MIKROSKOP NA IJS

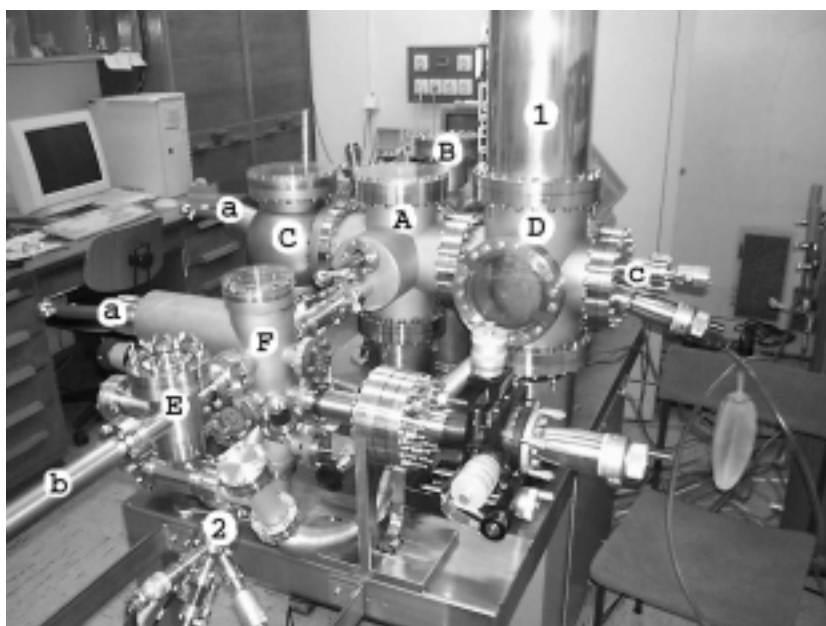
### 2.1 Vakuumski sistem

Nizkotemperaturni tunelski mikroskop je dodatek vakuumskemu sistemu za površinske raziskave na Odseku za fiziko trdne snovi IJS (slika 3). Sestavljen je iz osrednjega križa, kjer shranjujemo vzorce (A), iz komore za pripravo vzorcev, kjer čistimo površine z obstreljevanjem z ioni in pregrevanjem (B), iz tunelskega mikroskopa, ki deluje pri sobni temperaturi (C), iz nizkotemperaturnega tunelskega mikroskopa (D), ki je pritrjen na kriostat (1), ter iz komor za hitro menjavo vzorcev (E) in za pripravo vzorcev (F) z naparevalnikom s Knudsenovo celico (2). Vzorce premikamo s pincetami (a) in z vodoravno translatorsko palico (b), pod nizkotemperaturni STM pa jih spravimo s posebnim, namensko izdelanim mehanizmom (c).

Notranjost vakuumskih komor črpamo z večstopenjskim črpalnim sistemom. Ko so v kriostatu kriogene tekočine, je tlak v delu sistemu pri sobni temperaturi okoli  $10^{-11}$  mbar, v ohlajenem delu pa je tlak še nižji.

### 2.2 Kriostat in radiacijska štita

Nizke temperature dosežemo s kriostatom s helijevo kopeljo. Mikroskop je pritrjen na ohlajeno



Slika 3: Vakuumski sistem za površinske raziskave na IJS

dno kriostata in je obdan z dvema koncentričnima bakrenima radiacijskima ščitoma, ki preprečujeta sevalne izgube. Notranji ščit je hlajen s helijevo, zunanji pa z dušikovo kopeljo. Predvidena delovna temperatura mikroskopa je okoli 10 K.

Prednost hlajenja celotnega mikroskopa je visoka termična stabilnost, saj koeficient temperaturnega raztezka in koeficient temperaturnega spreminjanja piezoelektrične konstante padata s temperaturo.<sup>(51)</sup> Tako tudi preprečimo, da bi onesnaževali vzorec s plini, ki se desorbirajo iz "vroče" okolice. Radiacijska ščita namreč delujeta kot kriogenska črpalka, zato je v notranji komori odličen vakuum in vzorec lahko ostane popolnoma čist tudi več dni.<sup>(18,51)</sup>

Glavna težava pri sestavljanju nizkotemperaturnih mikroskopov je hkrati doseči dober toplotni stik med mikroskopom in kriostatom in dobro zaščito instrumenta pred tresljaji iz okolice.<sup>(51)</sup> V obratovalnem položaju glava visi na treh vzmeteh in nima neposrednega stika s helijevo kopeljo. Glava je zato dobro mehansko izolirana, ima pa slab toplotni stik s hladno ploščo. Zato notranji radiacijski ščit pri 4 K skrbi za to, da glava ni toplotno obsevana, in STM je tedaj tako rekoč toplotno izoliran.<sup>(10)</sup>

### 2.3 Mikroskop in krmilna elektronika

Glava mikroskopa je osnovana po Besockejevem STM.<sup>(51-56)</sup> V oglišča enakostraničnega trikotnika so postavljene piezoelektrične cevke za grobo premikanje (slika 4a), na katerih leži obroček iz bakra s četrto piezoevko za natančne premike (slika 4b). Grobo premikanje dosežemo z inercialnim drsenjem. Z uporabo žagaste napetosti primerne oblike piezoevke najprej premaknemo počasi, tako da jim

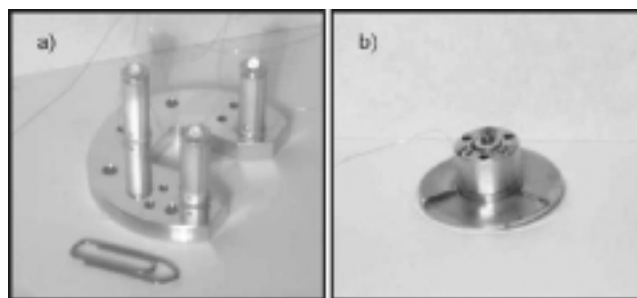
ploščica sledi, nato pa cevko vrnemo v začetno lego tako hitro, da ploščica zaradi inercije zdrsne. Velikost takšnega koraka je odvisna od temperature, pri sobni temperaturi pa je velikostnega reda 1  $\mu\text{m}$ . Če vse tri cevke premikamo v isto smer, obroček premikamo v ravnini XY, če pa cevke premikamo tangentno, se obroček suče okoli svoje osi. Ker je obroček na spodnji strani odrezan v obliki treh naklonjenih ploskev, z vrtenjem obročka dosežemo grobo premikanje v smeri Z.<sup>(10)</sup>

Mikroskop je krmiljen z navadnim osebnim računalnikom, v katerem je nameščena kartica z A/D- in D/A-pretvorniki in digitalnim procesorjem signalov, ki skrbi za obdelavo signalov v realnem času.

### 3 SINTEZA NA POVRŠINAH (SINGLE-MOLECULE CHEMISTRY)

LT-STM je učinkovito orodje iz dveh razlogov:

- Sprememba razdalje med konico in objektom za delček nanometra lahko spremeni jakost interak-



Slika 4: a) Piezoevke za grobo premikanje, b) premični bakreni obroček s piezoevko za natančno premikanje<sup>(24)</sup>

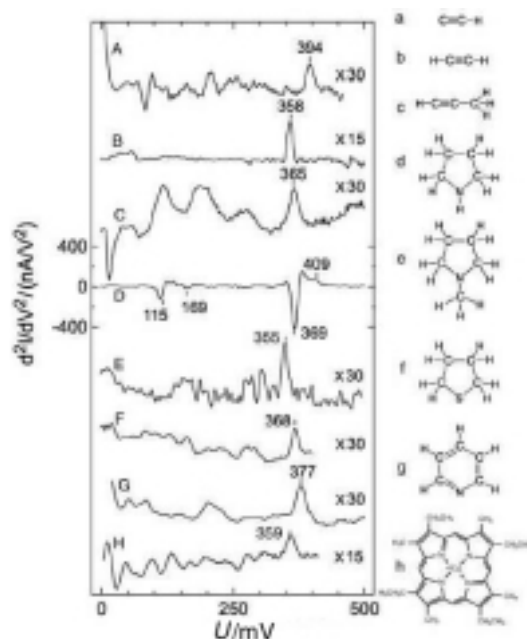
cije med njima za več velikostnih redov, kar omogoča načrtno premikanje adsorbatov.

- Tipična razdalja med konico in objektom 0,6 nm in potencialna razlika okoli 1 V ustrezata električnemu polju, ki je velikostnega reda električnega polja v notranjosti molekul, zato lahko z STM trgamo kemične vezi in povzročamo kemične reakcije.

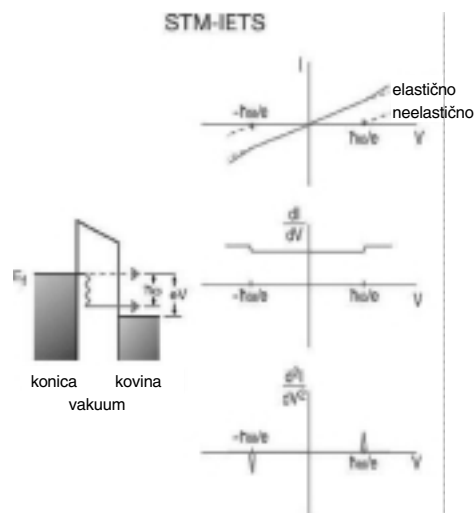
### 3.1 Določanje položaja in identitete adsorbatov

Pri načrtni gradnji nanostruktur potrebujemo poleg orodja tudi oči. Videti moramo, kje na površini in kakšne vrste so molekule. Lege atomov in molekul lahko v večini primerov brez težav določimo z navadno topografsko STM-mikroskopijo. Včasih je natančno določanje vezavnega mesta organskih molekul težavno zaradi interakcij med konico in vzorcem. Da bi lahko razločili kristalno mrežo podlage, mora namreč biti konica mikroskopa blizu površine. Žal pa lahko pri tako majhni oddaljenosti povzročimo neželene premike organskih molekul.<sup>(57)</sup>

Na topografskih slikah je razvidna notranja struktura molekul, vendar je oblika močno odvisna od vezavnega mesta molekule.<sup>(46)</sup> Topografska slika je namreč kompleksna konvolucija elektronskih lastnosti adsorbata, površine in konice mikroskopa, zato po teh slikah ne moremo sklepati o kemični identiteti adsorbatov. Veliko dragocenih informacij pa dobimo s spektroskopijo neelastično tunelirajočih elektronov (angl. *inelastic electron tunneling spectroscopy*, IETS).<sup>(43,58-60)</sup> Iz spektrov tunelskega toka lahko razberemo nihajne lastnosti molekul. Vibracijski spektri so zanesljivi "prstni odtisi" adsorbiranih molekul in jih



**Slika 5:** IETS-spektri so "prstni odtisi" molekul;<sup>(5)</sup>  $U$  je napetost na vzorcu



**Slika 6:** Tunelirajoči elektroni se lahko sipajo neelastično in del svoje energije predajo v obliki "fonona". Iz tunelskega spektra lahko razberemo karakteristične frekvence.<sup>(5)</sup>

lahko uporabimo za identifikacijo kemičnih spojin (slika 5).<sup>(43)</sup> IETS je uporaben tudi za razlikovanje med izotopi, ki imajo sicer identične topografske slike.<sup>(5,44,61)</sup>

Tipične lastne nihajne energije molekul so na območju do 500 meV.<sup>(60)</sup> Ko se odpre neelastični sipalni kanal, začne tunelski tok hitreje naraščati z napetostjo, kar ustreza skoku prvega odvoda toka (t. i. diferencialne prevodnosti,  $dI/dV$ ) oziroma vrhu v spektru drugega odvoda (slika 6). Skok diferencialne prevodnosti  $\Delta\sigma = \Delta(dI/dV)$  je kar sorazmeren s presekom za neelastično sipanje.<sup>(60)</sup>

Izmeriti je možno celo prostorsko porazdelitev neelastičnega tunelskega toka (to je tako imenovana nihajna mikroskopija) in pokazati, da je ta tok največji, ko se konica nahaja nad kemičnimi vezmi, torej med pari atomov.<sup>(44)</sup> Z LT-STM poleg atomov vidimo tudi vezi med atomi!

### 3.2 Premikanje atomov in molekul

Adsorbate lahko premikamo na različne načine z uporabo fizikalnih in kemičnih interakcij, ki obstajajo na območju tunelskega stika.<sup>(41,62)</sup> Položaj adsorbata se spreminja zato, ker se ta giblje v bližini minimuma časovno spremenljive ploskve konstantne energije.

V grobem razlikujemo dva načina premikanja:

- "vodoravno" premikanje, pri katerih med premikanjem delec ostane na površini snovi;
- "navpično" premikanje, pri katerih delec pobremo s konico STM in ga spustimo na drugem mestu.

#### 3.2.1 Vodoravno premikanje adsorbatov

Sila med adsorbatom in konico je pretežno kemičnega značaja, saj k njej v največji meri prispevajo

medatomske potenciali.<sup>(62,63)</sup> S premikanjem konice lahko spreminjamo velikost in smer te sile ter premikamo adsorbirane snovi na površini. Glede na vrsto interakcij med konico in adsorbatom razlikujemo tri osnovne načine vodoravnega premikanja:<sup>(9,64-66)</sup>

- Če je interakcija privlačna, adsorbat sledi konici – to je **sledenje** (angl. *pulling mode*).
- Če je interakcija odbojna, adsorbat s konico potiskamo – to je **potiskanje** (angl. *pushing mode*).
- Če je privlačna interakcija tako močna, da je adsorbat ujet pod konico ali pa celo vezan nanjo, takšno premikanje imenujemo **drsenje** (angl. *sliding mode*).

Pri drsenju se delec premika zvezno, medtem ko v prvih dveh primerih diskretno skače iz ravnovesne v ravnovesno lego na potencialni hiperploskvi.<sup>(67)</sup> Dolžina skokov je po navadi enaka medatomske razdalji, saj imajo adsorbati odlikovana adsorpcijska mesta. Iz časovne odvisnosti toka med manipulacijo lahko tako sklepamo, s kakšnim načinom premikanja imamo opravka.<sup>(68)</sup> Atome lahko premikamo tudi posredno:<sup>(69)</sup> namesto, da delujemo s silo neposredno na atom A, raje delujemo na sosednji atom B in izkoristimo odbojno silo med A in B, da premaknemo A. Na anizotropnih površinah je premikanje odvisno od smeri. V primeru CO na Cu(211) molekulo brez težav premikamo vzdolž stopnic, manipulacija pa je zelo težka pri premikanju pravokotno na stopnice.<sup>(10)</sup> Korugacijske energije (aktivacijske energije za difuzijo po površini) v neekvivalentnih smereh se pogosto razlikujejo za faktor 10.<sup>(62)</sup>

Ker razdalje med konico in površino ne moremo neposredno določiti, je mera za razdaljo *tunelska upornost*, razmerje med potencialno razliko in tunelskim tokom. Pri premikanju adsorbatov je tunelska upornost velikostnega reda 100 k $\Omega$ ,<sup>(70,71)</sup> pri navadnem slikanju pa nekaj G $\Omega$ . Za primerjavo, upornost enoatomskega točkovnega kontakta med konico in substratom (enoatomskega kontakta dobimo v trenutku, ko se konica zaleti v površino), je enaka  $h/2e^2 = 12,9$  k $\Omega$ .\*

Uspeh premikanja adsorbatov je močno odvisen od strukture in kemične sestave konice.<sup>(63,69,72)</sup> Ponovljive premike je bolje opravljati z nekoliko topimi konicami, saj idealno ostre konice (ki sicer dajo optimalno ločljivost pri slikanju) ne preživijo velikih sil ob premikanju.<sup>(70)</sup> Interakcije med konico in površino so zares močne, saj je atome možno odstraniti celo iz površinskih stopnic,<sup>(71,73)</sup> kjer so atomi v energijsko zelo ugodnem položaju. To je pomemben dosežek, saj so stopnice pogost površinski defekt, ki nam lahko rabi kot zaloga atomov substrata, iz katerih potem gradimo umetne nanostrukture.

Novost je premikanje večjih organskih molekul, ne da bi te razpadle zaradi prekomernih sil.<sup>(67,74)</sup> Uspelo je na primer premikanje molekule Cu-TBPP in fullerena C<sub>60</sub>.<sup>(7)</sup> Molekulo lahko premaknemo, če je difuzijska prepreka za bočno premikanje nižja od energije, potrebne za lomljenje kemičnih vezi znotraj molekule. Mehanizem premikanja je pri velikih molekulah nekoliko drugačen kot pri manjših adsorbatih. Konica ob približevanju molekulo najprej nekoliko deformira, in sicer tako, da se difuzijska prepreka zniža, nato pa molekula skoči na sosednje mesto. Tako molekulo pravzaprav mehansko porivamo.<sup>(7)</sup> Iz časovne odvisnosti tunelskega toka dobimo informacijo o notranji dinamiki molekule med njenim premikanjem, tako da vemo, kako molekula "hodi".<sup>(75)</sup>

### 3.2.2 Navpično premikanje (pobiranje in spuščanje atomov)

Adsorbat lahko dvignemo in prenesemo s površine na konico na tri načine:<sup>(9)</sup>

- Z mehanskim "dotikanjem" adsorbata (angl. *transfer-on-contact*). Konica in površina sta tako blizu, da ni več energijske prepreke med adsorpcijo na površini ali na konici, zato lahko adsorbat preskoči.<sup>(62)</sup>
- Z uporabo električnega polja. Polje med vzorcem in konico je takšno, da tok elektronov teče od vzorca proti konici. Do prenosa adatomske pride zaradi s tokom ojačane elektromigracije (angl. *heat-assisted electromigration*).<sup>(62,76)</sup> V tunelskem stiku je namreč jakost toka zelo velika, elektroni pa se sipajo na defektu (adsorbatu) in mu predajo gibalno količino.
- Z električnimi pulzi.

Konica STM je torej nanoskopski žerjav, ki omogoča sestavljanje tridimenzionalnih nanostruktur. Reverzibilno lahko dvigamo tako posamezne atome<sup>(62)</sup> kot tudi manjše molekule, na primer ogljikov monoksid CO,<sup>(77)</sup> eten C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,<sup>(78)</sup> ciklopropan C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, benzen C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> in amonjak NH<sub>3</sub>.<sup>(60)</sup>

Praktično to storimo tako (vrednosti so za primer dvigovanja molekule CO na Ag(110)), da konico STM postavimo nad molekulo, napetost v stiku nastavimo na 250 mV, nato pa dvigujemo tok od 0,1 nA do 10 nA.<sup>(61)</sup> (Za primerjavo, to površino navadno slikamo z napetostjo 70 mV in tokom 0,1 nA.)

S konico, na katero je pritrjen adatom ali molekula, pogosto dosežemo veliko boljšo ločljivost pri topografskem slikanju,<sup>(76,78)</sup> pri tunelski spektroskopiji pa vidimo nihajne načine, ki s čisto konico niso vidni.<sup>(78)</sup> Tako lahko preverimo tudi, v kolikšni meri so rezultati meritev neodvisni od vrste atoma na vrhu konice.<sup>(39)</sup>

\* To je obratna vrednost kvanta prevodnosti  $G_0 = 2 e^2/h$ , torej prevodnosti enega sipalnega kanala v balističnem prevodniku (prevodniku s transmisivnostjo  $T = 1$ )



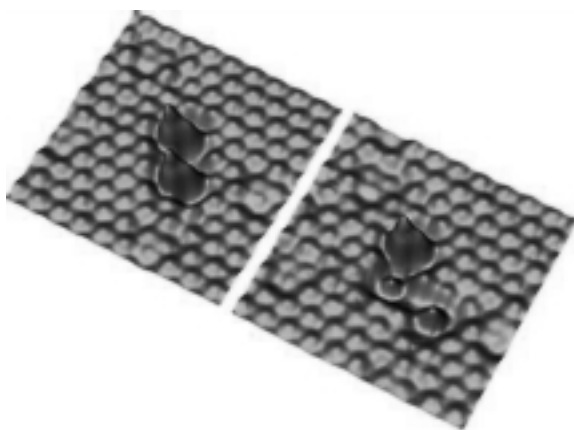
### 3.3 Kemične reakcije s posameznimi molekulami

Kemična reakcija je preureditev jeder in ustrezna sprememba elektronskega oblaka, ki adiabatsko sledi tem premikom. Gibanje jeder v notranjosti molekul je torej povezano s kemičnimi reakcijami, zato nas ne preseneča, da lahko z neelastičnim sipanjem elektronov povzročamo kemične prehode v posameznih molekulah.<sup>(5)</sup>

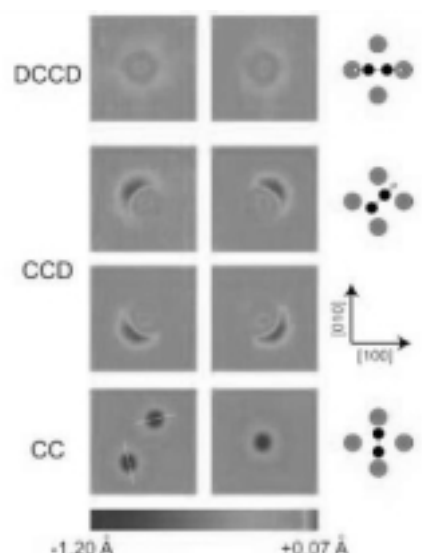
#### 3.3.1 Razbijanje molekul in trganje vezi

Kemične vezi lahko pretrgamo z vibracijsko vzbuditvijo vezi s tunelskimi elektroni,<sup>(79)</sup> ki imajo zadosti energije, da je lahko del oddajo v obliki fonona ob neelastičnem sipanju. Ko je prenesena energija večja od razpadne energije (angl. *bond-dissociation energy*), se vez razcepi. Odvisnost med tokom in hitrostjo disociacije nam pove, koliko kvantov nihanja moramo vzbuditi, da molekula razpade.<sup>(79)</sup> Pri zadosti visoki napetosti zadostuje en sam tunelski elektron, da je nihajni način vzbujen preko disociacijske prepreke (linearna odvisnost hitrosti razpada od toka), pri nižjih napetostih pa je potrebnih več zaporednih trkov, do katerih more priti v času, krajšem od relaksacijskega (potenčna odvisnost hitrosti razpada od toka). Obstoj mejne vrednosti napetosti pomeni, da imamo opravka z resonanco (antivezavno orbitalo), v katero se veže elektron. Čeprav je razpadni čas za vzbujena stanja adsorbatov na kovinah zelo kratek, je ta vseeno zadosti dolg, da se energija elektrona pretvori v nihajno energijo.<sup>(80)</sup>

Razbijanje molekule poteka tako, da konico postavimo nad molekulo, napetost nastavimo na želeno vrednost (s tem določimo energijo tunelskih elektronov, ki mora biti reda nekaj elektronvoltov za organske molekule, ali pa nekaj sto milielektronvoltov za O<sub>2</sub>), in jo vzdružujemo nekaj 10 milisekund.<sup>(80)</sup> Med obstreljevanjem merimo tunelski tok. Ko ta skoči (navadno pade) za cel velikostni red, vemo, da je



**Slika 7:** Topografška slika pred disociacijo molekule O<sub>2</sub> in po njej<sup>(79)</sup>



**Slika 8:** Postopno trganje vezi v devterirani molekuli acetilena<sup>(5)</sup>

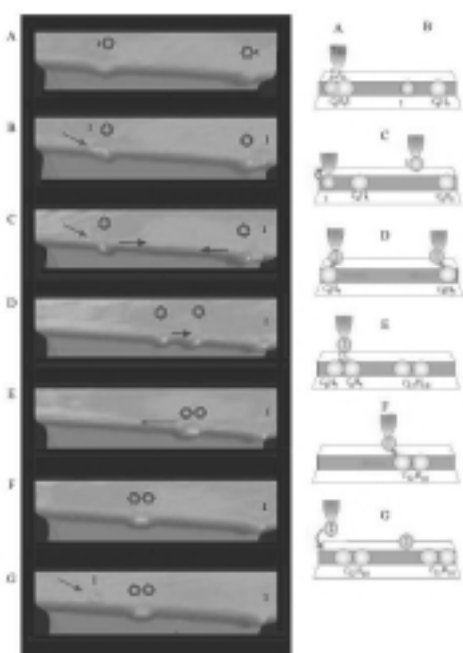
prišlo do razcepa molekule. Ko ponovno topografsko slikamo območje, vidimo razpadne produkte<sup>(79)</sup> (slika 7), katerih kemično identiteto lahko v številnih primerih nedvoumno določimo z neelastično tunelsko spektroskopijo.<sup>(81)</sup> Uspelo je razbiti molekule vode H<sub>2</sub>O,<sup>(80)</sup> kisika O<sub>2</sub>,<sup>(79)</sup> pa tudi večje molekule kot so Cu-TBPP,<sup>(7)</sup> benzen C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, jodobenzen C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>I in dijodobenzen C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>I<sub>2</sub>.<sup>(9)</sup>

Če lahko dovolj dobro nastavimo položaj konice, lahko zlomimo eno kemično vez tako, da ostane sosednja (identična!) vez nedotaknjena.<sup>(81)</sup> Tako lahko vezi trgamo korakoma, kot na primer pri dehidrogenaciji (devteriranega) acetilena C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>: najprej odtrgamo en atom vodika in dobimo etinil CCD, nato pa še drugega in dobimo dikarbon CC (slika 8).<sup>(81)</sup>

S spreminjanjem predznaka napetosti lahko izbiramo, ali bodo elektroni tunelirali v elektronsko stanje v molekuli ali iz njega. V primeru molekul kisika na površini Pt(111) lahko tako povzročimo dve različni kemični reakciji, ki ju ločimo po različnih razpadnih produktih.<sup>(5)</sup>

#### 3.3.2 Spajanje molekul

Najbolj preprost poskus spajanja na površinah je tvorba dimerov adatomov. Dimeri so stabilni, ne razpadejo na posamezne atome in jih lahko premikamo kot celoto.<sup>(69)</sup> Reakcija poteka spontano. Zadostuje že, da atoma približamo na zadosti majhno medsebojno razdaljo. Pravo spajanje molekul, torej tvorjenje kovalentnih kemičnih vezi, pa je veliko večji eksperimentalni izziv. Oba reaktanta, ki morata biti "prave vrste", moramo približati na pravo medsebojno razdaljo in sprožiti ravno pravi električni pulz. Za potek reakcij je pomembna tudi izbira podlage,<sup>(5)</sup> ki verjetno igra vlogo katalizatorja.



Slika 9: Ullmanova reakcija s posameznimi molekulami<sup>(9)</sup>

V enem prvih tovrstnih poskusov so molekulo ogljikovega monoksida CO vezali na železo Fe in dobili železov karbonil  $\text{Fe}(\text{CO})$ , nato pa so spojili še dodatni CO, in dobili železov dikarbonil  $\text{Fe}(\text{CO})_2$ .<sup>(61)</sup> Kemično vez tvorimo tako, da molekulo CO s konico STM dvignemo in jo spustimo na atom Fe. Da imamo na koncu zares opravka z eno samo molekuljo, se lahko prepričamo z nihajno spektroskopijo.

Reakcije lahko stimuliramo tudi s horizontalnimi manipulacijami. Molekulo CO približamo atomu kisika na površini, in sicer tako, da je atom kisika O v CO obrnjen stran od kisikovega adatomskega. Reakcijo nato ponovno sprožimo s tunelskimi elektroni.<sup>(82)</sup>

V svetu je bil zelo odmeven dosežek Saw-Wai Hlaja, ki je del svojega doktorskega usposabljanja opravil v STM-laboratoriju na IJS in svoje delo nadaljeval pri skupini za nizkotemperaturno tunelsko mikroskopijo na FU Berlin. Kot prvemu mu je uspelo korakoma sprožiti vse osnovne korake kemične reakcije z različnimi načini uporabe tunelskega mikroskopa in združiti dve molekuli jodobenzena v molekulo bifenila.<sup>(83)</sup> Na površini bakra  $\text{Cu}(111)$  je najprej iz dveh molekul jodobenzena odstranil atoma joda, dobljena fenila je z vodoravnim premikanjem približal, nato pa je med obema ustvaril kemično vez (slika 9). Tako je ponovil stoletje staro Ullmannovo reakcijo z le dvema molekulama.

Želim poudariti, da je do danes uspelo tvoriti vezi med ogljikom in kisikom, med ogljikom in vodikom<sup>(5)</sup> in med dvema atomoma ogljika,<sup>(83)</sup> to pa so ravno vezi, ki igrajo ključno vlogo v kemiji organskih spojin!

#### 4 NIZKOTEMPERATURNI TUNELSKI MIKROSKOP KOT ANALITIČNO ORODJE

Z LT-STM lahko zelo natančno izmerimo elektronske lastnosti sestavljenih nanostruktur. S postopnim sestavljanjem atomov zlata v linearno verigo (slika 10) so pred kratkim ugotovili, kako se začnejo pojavljati kovinske lastnosti, ko velikost sistema narašča od enega samega atoma proti razsežnemu (bulk) vzorcu: izmerili so disperzijsko relacijo (slika 11B), efektivno maso in gostoto stanj v prevodnem "pasu" 20-atomske verige (slika 11D).<sup>(84,85)</sup> Takšna meritev je globokega pomena, saj omogoča preizkus osnovnih načel fizike kondenzirane snovi, zato je bom opisal nekoliko bolj podrobno.

Verige atomov so sestavili na površini kristala  $\text{NiAl}(110)$  pri temperaturi 12 K z dodajanjem posameznih atomov (slika 10). Posamezni atomi verige na sliki niso vidni, kar pomeni, da se atomske orbitale močno prekrivajo.

Elektronske lastnosti so izmerili s tunelsko spektroskopijo. Tunelska konduktanca  $dI/dV$  je sorazmerna z lokalno gostoto stanj. Spekter prevodnosti na prazni površini  $\text{NiAl}(110)$  je gladka krivulja, ko pa takšen spekter izmerimo nad (izoliranim) adatomom zlata, dobimo vrh zvončaste oblike pri napetosti 1,95 V (slika 12). Ta resonanca nastane zaradi sipanja elektronov skozi atomske orbitale zlata. Ko dodamo drugi atom, se elektronske lastnosti dramatično spremenijo: resonanca se razcepi v dva vrhova pri 1,50 V in 2,25 V.

Razloga je preprosta. Lokalizirani stanji na vsakem izmed atomov ( $|1\rangle$  in  $|2\rangle$ ) imata energijo  $\varepsilon$ , sklopljeni pa sta s koeficientom  $t$ . Lastni energiji Hamiltonke:

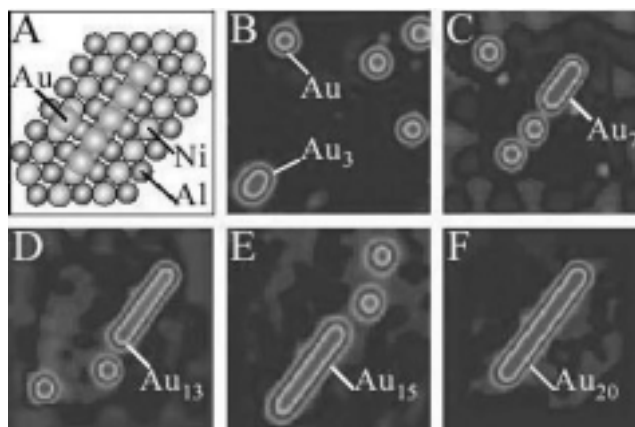
$$\hat{H} = \varepsilon(|1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2|) - t(|1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1|) \quad (4.2)$$

sta  $\varepsilon_S = \varepsilon - t$  in  $\varepsilon_A = \varepsilon + t$ ,

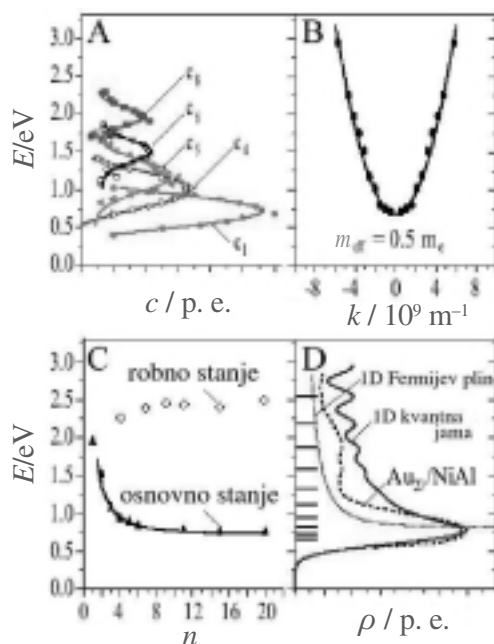
ki ustrezata simetrični

$\psi = 1/\sqrt{2}(|1\rangle + |2\rangle)$  in asimetrični valovni funkciji

$\psi = 1/\sqrt{2}(|1\rangle - |2\rangle)$ . Vrhova v spektru ustrezata tema



Slika 10: Sestavljanje atomov zlata v linearno verigo.<sup>(84)</sup>



**Slika 11:** A) Določanje koeficientov  $c$  v Fourierovem razvoju po lastnih stanjih. B) Disperzijska relacija. C) Energija osnovnega in "robnega" stanja v odvisnosti od dolžine verige atomov  $n$ . D) Gostota elektronskih stanj  $\rho$ .<sup>(84)</sup>

"molekulskima" orbitalama. Ko v verigo dodajamo dodatne atome, prihaja do dodatnih razcepov, ki pa pri daljših verigah niso več razvidni zaradi prekrivanja razširjenih vrhov.

Če izmerimo spektre prevodnosti vzdolž verige (slika 13A) in naredimo izreze pri konstantni energiji (slika 13C), dobimo slike lokalne gostote stanj  $\rho(x, E)$ . Zaradi končne širine resonanc k lokalni gostoti stanj pri dani energiji  $E$  prispeva večje število lastnih stanj v bližini energije  $E$ . Avtorji članka so se odločili, da bodo rezultate analizirali v okviru modela kvantne jame z neskončnimi stenami.\*\* Lastna stanja kvantne jame so sinusoide  $\phi_n(x) = \sin(k_n x)$  z diskretnimi valovnimi števili  $k_n = \pi n/L$ , kjer je  $n$  kvantno število stanja,  $L$  pa širina potencialne jame. Lokalno gostoto stanj:

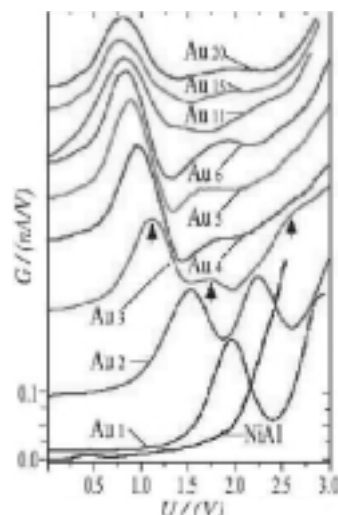
$$\rho(x, E) = \langle x | \delta(E - \hat{H}) | x \rangle$$

lahko zapišemo z nastavkom:

$$\rho(x, E) = \sum_n c_n(E) |f_n(x)|^2$$

kjer so  $c_n(E)$  realni koeficienti, ki povedo, v kolikšni meri prispeva  $n$ -to lastno stanje k lokalni gostoti stanj pri energiji  $E$ . Koeficiente  $c_n(E)$  za neko energijo dobimo s prilagajanjem (slika 11A). Nato izračunamo vrednost  $n$ , pri kateri ima krivulja  $c_n(E)$  kot funkcija

\*\* Ker je potencial periodičen, bi bil fizikalno bolj utemeljen model končne diskretne verige, ki ima kosinusno disperzijo  $E = \epsilon - 2t \cos k$ . Pri nizkih energijah sta modela praktično ekvivalentna. Razlike bi bile vidne šele pri večjih potencialnih razlikah, kjer pa bi bila analiza veliko težja, saj bi morali upoštevati učinke močnega električnega polja in končne gostote stanj površine NiAl(110).

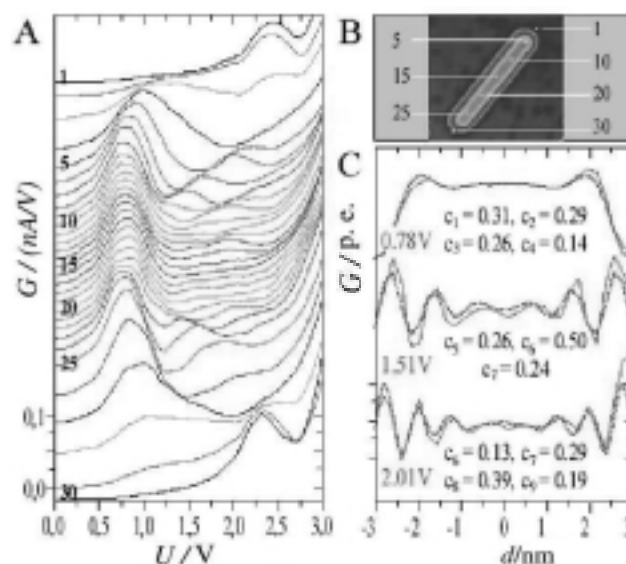


**Slika 12:** Spektri prevodnosti  $G$  različno dolgih verig atomov zlata. Spektri so izmerjeni na sredini verige in so zamaknjeni za večjo čitljivost.<sup>(84)</sup>

spremenljivke  $n$  maksimum, in v sliko disperzije vnesemo točko ( $k = \pi n_{\max}/L, E$ ). To ponovimo pri različnih energijah in točke povežemo v disperzijsko krivuljo (slika 11B). S prilagajanjem na pričakovano disperzijsko relacijo:

$$E(k) = E_0 + \frac{\hbar^2}{2m_{\text{eff}}} k^2$$

nato določimo rob energijskega pasu  $E_0 = 0,68$  eV in efektivno elektronsko maso  $m_{\text{eff}} = 0,5 m_e$ , torej polovica mase prostega elektrona. Gostoto stanj (slika



**Slika 13:** A) Spektri prevodnosti, izmerjeni vzdolž verige Au<sub>20</sub>. B) Položaji na verigi, kjer so bili izmerjeni spektri. C) Prerezi spektrov prevodnosti pri konstantnih energijah.<sup>(84)</sup>

11D) dobimo tako, da povprečimo izmerjene spektre prevodnosti (slika 13A) in odštejemo gostoto stanj gole površine NiAl(110). Gostota stanj je podobna gostoti stanj enodimenzionalnega elektronskega plina, razvidna je tudi približna korenska odvisnost  $E^{-1/2}$  na robu pasu. Odmik je v največji meri posledica končne dolžine verige.<sup>(84)</sup>

## 5 KAM VODI NADALJNI RAZVOJ?

Na področju osnovnih raziskav skuša danes več skupin tunelsko mikroskopijo križati s femtosekundno optično spektroskopijo.<sup>(5,6)</sup> Tako bi dosegli spodnjo mejo tako časovne kot prostorske ločljivosti pri spektroskopskih merjenjih na površinah, kar bi omogočilo pravcat preskok v razumevanju dejanskega poteka kemičnih reakcij na nivoju posameznih kemičnih vezi. Pred kratkim je bil skovan izraz nizkotemperaturna površinska kemija za novo znanstveno disciplino na stičišču med fiziko in kemijo, katere cilj je sinteza novih organokovinskih spojin in kompozitnih materialov s posebnimi optičnimi, električnimi in magnetnimi lastnostmi.<sup>(86)</sup> Nizkotemperaturni tunelski mikroskopi bodo gotovo postali eno izmed ključnih orodij na tem področju.

## 6 LITERATURA

- <sup>1</sup>G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber in E. Weibel. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 49 (1982), 57
- <sup>2</sup>H. J. Güntherodt in R. Wiesendanger, editors. Scanning tunneling microscopy I: General Principles and Applications to Clean and Adsorbate-Covered Surfaces. Springer Verlag Berlin, 1992
- <sup>3</sup>H. J. Güntherodt in R. Wiesendanger, editors. Scanning tunneling microscopy II: Further Applications and Related Scanning Techniques. Springer Verlag Berlin, 1992
- <sup>4</sup>G. Binnig in H. Rohrer. In touch with atoms. *Rev. Mod. Phys.*, 71 (1999), S324
- <sup>5</sup>W. Ho. Single-molecule chemistry. *J. Chem. Phys.*, 117 (2002), 11033
- <sup>6</sup>R. Wiesendanger. Nano-scale studies of quantum phenomena by scanning probe microscopy. *Ann. Phys.*, 9 (2002), 895
- <sup>7</sup>J. K. Gimzewski, T. A. Jung, M. T. Cuberes in R. R. Schlittler. Scanning tunneling microscopy of individual molecules: beyond imaging. *Surf. Sci.*, 386 (1997), 101
- <sup>8</sup>James K. Gimzewski in Christian Joachim. Nanoscale Science of Single Molecules Using Local Probes. *Science*, 283 (1999), 1683
- <sup>9</sup>S. W. Hla in K. H. Rieder. Engineering of single molecules with a scanning tunneling microscope tip. *Superlattice Microst.*, 31 (2002)
- <sup>10</sup>G. Meyer. A simple low-temperature ultrahigh-vacuum scanning tunneling microscope capable of atomic manipulation. *Rev. Sci. Instrum.*, 67 (1996), 2960
- <sup>11</sup>M. Schunack, E. Lægsgaard, I. Stensgaard in F. Besenbacher. Bonding and ordering of decacyclene molecules on Cu(110) studied by scanning tunneling microscopy. *J. Chem. Phys.*, 117 (2002), 8493
- <sup>12</sup>F. Rosei, M. Schunack, P. Jiang, A. Gourdon, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, C. Joachim in F. Besenbacher. Organic molecules acting as templates on metal surfaces. *Science*, 296 (2002), 328
- <sup>13</sup>L. Osterlund, M. O. Pedersen, I. Stensgaard, E. Laegsgaard in F. Besenbacher. Quantitative determination of adsorbate-adsorbate interactions. *Phys. Rev. Lett.*, 83 (1999), 4812
- <sup>14</sup>L. Bürgi, H. Brune in K. Kern. Imaging of Electron Potential Landscapes on Au(111). *Phys. Rev. Lett.*, 89 (2002), 176801
- <sup>15</sup>L. Petersen, P. Hofmann, E. W. Plummer in F. Besenbacher. Fourier transform-STM: determining the surface Fermi contour. *J. Electron. Spectrosc.*, 109 (2000), 97
- <sup>16</sup>M. F. Crommie, C. P. Lutz in D. M. Eigler. Imaging standing waves in a 2-dimensional electron-gas. *Nature*, 363 (1993), 524
- <sup>17</sup>A. G. Naumovets in Zhenyu Zhang. Fidgety particles on surfaces: how do they jump, walk, group, and settle in virgin areas? *Surf. Sci.*, 500 (2002), 414
- <sup>18</sup>K. F. Braun, D. Farias, S. Fölsch in K. H. Rieder. Fractal growth of LiF on Ag(111) studied by low-temperature STM. *Surf. Sci.*, 454 (2000), 750
- <sup>19</sup>B. S. Swartzentruber. Direct Measurement of Surface Diffusion Using Atom-Tracking Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 76 (1996), 459
- <sup>20</sup>G. Hoffmann, J. Kliewer in R. Berndt. Luminescence from Metallic Quantum Wells in a Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 87 (2001), 176803
- <sup>21</sup>W.-D. Schneider. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of nanostructures. *Surf. Sci.*, 514 (2002), 74–83
- <sup>22</sup>X. H. Qiu, G. V. Nazin in W. Ho. Vibrationally Resolved Fluorescence Excited with Submolecular Precision. *Science*, 299 (2003), 542
- <sup>23</sup>N. D. Lang. Spectroscopy of single atoms in the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, 34 (1986), 5947
- <sup>24</sup>K-F. Braun. Oberflächenuntersuchungen und atomare Manipulation mit einem Rastertunnelmikroskop bei tiefen Temperaturen. Disertacija, Freie Universität Berlin, 2000
- <sup>25</sup>D. M. Eigler in E. K. Schweizer. Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope. *Nature*, 344 (1990), 524
- <sup>26</sup>M. F. Crommie, C. P. Lutz in D. M. Eigler. Confinement of electrons to quantum corrals on a metallic surface. *Science*, 262 (1993), 218
- <sup>27</sup>D. J. Derro, E. W. Hudson, K. M. Lang, S. H. Pan, J. C. Davis, J. T. Markert in A. L. de Lozanne. Nanoscale one-dimensional scattering resonances in the CuO chains of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 88 (2002), 097002
- <sup>28</sup>A. Yazdani, C. M. Howald, C. P. Lutz, A. Kapitulnik in D. M. Eigler. Impurity-induced bound excitations on the surface of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 83 (1999), 176
- <sup>29</sup>Gérald Dujardin, Andrew J. Mayne in Franck Rose. Temperature Control of Electronic Channels through a Single Atom. *Phys. Rev. Lett.*, 89 (2002), 036802
- <sup>30</sup>A. Yazdani, D. M. Eigler in N. D. Lang. Off-Resonance Conduction Through Atomic Wires. *Science*, 272 (1996), 1921
- <sup>31</sup>J. Gaudioso, L. J. Lauhon in W. Ho. Vibrationally mediated negative differential resistance in a single molecule. *Phys. Rev. Lett.*, 85 (2000), 1918
- <sup>32</sup>V. J. Langlais, R. R. Schlitter, H. Tang, A. Gourdon, C. Joachim in J. K. Gimzewski. Spatially Resolved Tunneling along a Molecular Wire. *Phys. Rev. Lett.*, 83 (1999), 2809
- <sup>33</sup>O. Pietzsch, A. Kubetzka, M. Bode in R. Wiesendanger. Observation of magnetic hysteresis at the nanometer scale by spin-polarized scanning tunneling spectroscopy. *Science*, 292 (2001), 2053
- <sup>34</sup>A. Wachowiak, J. Wiebe, M. Bode, O. Pietzsch, M. Morgenstern in R. Wiesendanger. Direct observation of internal spin structure of magnetic vortex cores. *Science*, 298 (2002), 577
- <sup>35</sup>S. Heinze, M. Bode, O. Pietzsch, A. Kubetzka, X. Nie, S. Blügel in R. Wiesendanger. Real-space imaging of two-dimensional antiferromagnetism on the atomic scale. *Science*, 288 (2000), 1805
- <sup>36</sup>J. Li, W. D. Schneider, R. Berndt in B. Delley. Kondo scattering observed at a single magnetic impurity. *Phys. Rev. Lett.*, 80 (1998), 2893
- <sup>37</sup>V. Madhavan, W. Chen, T. Jamneala, M. Crommie in N. S. Wingreen. Tunneling into a single magnetic atom: Spectroscopic evidence of the Kondo resonance. *Science*, 280 (1998), 567
- <sup>38</sup>W. A. Diño, H. Kasai in A. Okiji. Dynamical phenomena including many body effects at metal surfaces. *Surf. Sci.*, 500 (2002), 105–126
- <sup>39</sup>H. C. Manoharan, C. P. Lutz in D. M. Eigler. Quantum mirages formed by coherent projection of electronic structure. *Nature*, 403 (2000), 512
- <sup>40</sup>G. A. Fiete, J. S. Hersch, E. J. Heller, H. C. Manoharan, C. P. Lutz in D. M. Eigler. Scattering theory of Kondo mirages and observation of single Kondo atom phase shift. *Phys. Rev. Lett.*, 86 (2001), 2392

- <sup>41</sup>L. Bartels, G. Meyer, K. H. Rieder, D. Velic, E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf in G. Ertl. Dynamics of electron-induced manipulation of individual CO molecules on Cu (111). *Phys. Rev. Lett.*, 80 (1998), 2004
- <sup>42</sup>B. C. Stipe, M. A. Rezaei in W. Ho. Inducing and viewing the rotational motion of a single molecule. *Science*, 279 (1998), 1907
- <sup>43</sup>B. C. Stipe, M. A. Rezaei, in W. Ho. Single-Molecule Vibrational Spectroscopy and Microscopy. *Science*, 280 (1998), 1732
- <sup>44</sup>B. C. Stipe, H. A. Rezaei in W. Ho. Localization of inelastic tunneling and the determination of atomic-scale structure with chemical specificity. *Phys. Rev. Lett.*, 82 (1999), 1724
- <sup>45</sup>L. J. Lauhon in W. Ho. Electronic and vibrational excitation of single molecules with a scanning tunneling microscope. *Surf. Sci.*, 451 (2000), 219
- <sup>46</sup>P. S. Weiss in D. M. Eigler. Site dependence of the apparent shape of a molecule in scanning tunneling microscope images - benzene on Pt(111). *Phys. Rev. Lett.*, 71 (1993), 3139
- <sup>47</sup>J. Kuntze, R. Berndt, P. Jiang, H. Tang, A. Gourdon in C. Joachim. Conformations of a molecular wire adsorbed on a metal surface. *Phys. Rev. B*, 65 (2002), 233405
- <sup>48</sup>T. Zambelli, P. Jiang, J. Lagoute, S. E. Grillo, S. Gauthier, A. Gourdon in C. Joachim. Deformation of a 3.7-nm long molecular wire at a metallic step edge. *Phys. Rev. B*, 66 (2002), 075410
- <sup>49</sup>M. Schunack, L. Petersen, A. Kühnle, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, I. Johannsen in F. Besenbacher. Anchoring of organic molecules to a metal surface: HtBDC on Cu (111). *Phys. Rev. Lett.*, 86 (2001), 456-459
- <sup>50</sup>M. Schunack, F. Rosei, Y. Naitoh, P. Jiang, A. Gourdon, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, C. Joachim in F. Besenbacher. Adsorption behavior of Lander molecules on Cu(110) studied by scanning tunneling microscopy. *J. Chem. Phys.*, 117 (2002), 6259
- <sup>51</sup>S. Behler, M. K. Rose, J. C. Dunphy, D. F. Ogletree, M. Salmeron in C. Chapelier. Scanning tunneling microscope with continuous flow cryostat sample cooling. *Rev. Sci. Instrum.*, 68 (1997), 2479
- <sup>52</sup>K. Besocke. An easily operable scanning tunneling microscope. *Surf. Sci.*, 181 (1987), 145
- <sup>53</sup>J. Frohn, J. F. Wolf, K. Besocke in M. Teske. Coarse tip distance adjustment and positioner for a scanning tunneling microscope. *Rev. Sci. Instrum.*, 60 (1989), 1200
- <sup>54</sup>B. C. Stipe, M. A. Rezaei in W. Ho. A variable-temperature scanning tunneling microscope capable of single-molecule vibrational spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, 70 (1999), 137
- <sup>55</sup>J. H. Ferris, J. G. Kushmerick, J. A. Johnson, M. G. Y. Youngquist, R. B. Kessinger, H. F. Kingsbury in P. S. Weiss. Design, operation, and housing of an ultrastable, low temperature, ultrahigh vacuum scanning tunneling microscope. *Rev. Sci. Instrum.*, 69 (1998), 2691
- <sup>56</sup>S. J. Stranick, M. M. Kamna in P. S. Weiss. A low temperature, ultrahigh vacuum, microwave-frequency-compatible scanning tunneling microscope. *Rev. Sci. Instrum.*, 65 (1994), 3211
- <sup>57</sup>M. Bohringer, W.D. Schneider, K. Glockler, E. Umbach in R. Berndt. Adsorption site determination of PTCDA on Ag(110) by manipulation of adatoms. *Surf. Sci.*, 419 (1998), L95
- <sup>58</sup>Yousoo Kim, Tadahiro Komeda in Maki Kawai. Single-Molecule Reaction and Characterization by Vibrational Excitation. *Phys. Rev. Lett.*, 89 (2002), 126104
- <sup>59</sup>B. N. J. Persson in A. Baratoff. Inelastic electron tunneling from a metal tip: The contribution from resonant processes. *Phys. Rev. Lett.*, 59 (1987), 339
- <sup>60</sup>L. J. Lauhon in W. Ho. Effects of temperature and other experimental variables on single molecular vibrational spectroscopy with the scanning tunneling microscope. *Rev. Sci. Instrum.*, 72 (2001), 216
- <sup>61</sup>H. Wo in H. J. Lee. Single-bond formation and characterization with a scanning tunneling microscope. *Science*, 286 (1999), 1719
- <sup>62</sup>J. A. Stroscio in D. M. Eigler. Atomic and molecular manipulation with the scanning tunneling microscope. *Science*, 254 (1991), 1319
- <sup>63</sup>U. Kürpick in T. S. Rahman. Tip induced motion of adatoms on metal surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 83 (1999), 2765
- <sup>64</sup>A. Kühnle, G. Meyer, S. W. Hla in K.-H. Rieder. Understanding atom movement during lateral manipulation with the STM tip using a simple simulation method. *Surf. Sci.*, 499 (2002), 15-23
- <sup>65</sup>X. Bouju, C. Joachim in C. Girard. Single-atom motion during a lateral STM manipulation. *Phys. Rev. B*, 59 (1999), R7845
- <sup>66</sup>X. Bouju, Ch. Girard, H. Tang, C. Joachim in L. Pizzagalli. van der Waals atomic trap in a scanning-tunneling-microscope junction: Tip shape, dynamic effects, and tunnel current signatures. *Phys. Rev. B*, 55 (1997), 16498
- <sup>67</sup>S. W. Hla, A. Kühnle, L. Bartels, G. Meyer in K. H. Rieder. Controlled lateral manipulation of single diodobenzene molecules on the Cu(111) surface with the tip of a scanning tunneling microscope. *Surf. Sci.*, 454 (2000), 1079
- <sup>68</sup>L. Bartels, G. Meyer in K.-H. Rieder. Basic steps of lateral manipulation of single atoms and diatomic clusters with a scanning tunneling microscope tip. *Phys. Rev. Lett.*, 79 (1997), 697
- <sup>69</sup>G. Meyer, S. Zöpfel in K. H. Rieder. Controlled manipulation of ethen molecules and lead atoms on Cu(211) with a low temperature scanning tunneling microscope. *Appl. Phys. Lett.*, 69 (1996), 3185
- <sup>70</sup>G. Meyer, S. Zöpfel in K. H. Rieder. Scanning tunneling microscopy manipulation of native substrate atoms: A new way to obtain registry information on foreign adsorbates. *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996), 2113
- <sup>71</sup>G. Meyer, L. Bartels, S. Zöpfel, E. Henze in K. H. Rieder. Controlled atom by atom restructuring of a metal surface with the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 78 (1997), 1512
- <sup>72</sup>C. Ghosh, A. Kara in T. S. Rahman. Theoretical aspects of vertical and lateral manipulation of atoms. *Surf. Sci.*, 502 (2002), 519
- <sup>73</sup>J. J. Schulz, R. Koch in K. H. Rieder. New mechanism for single atom manipulation. *Phys. Rev. Lett.*, 84 (2000), 4597
- <sup>74</sup>T. A. Jung, R. R. Schlittler, J. K. Gimzewski, H. Tang in C. Joachim. Controlled room-temperature positioning of individual molecules: Molecular flexure and motion. *Science*, 271 (1996), 181
- <sup>75</sup>F. Moresco, G. Meyer, K.-H. Rieder, H. Tang, A. Gourdon in C. Joachim. Recording Intramolecular Mechanics during the Manipulation of a Large Molecule. *Phys. Rev. Lett.*, 87 (2001), 088302
- <sup>76</sup>D. M. Eigler, C. P. Lutz in W. E. Rudge. An atomic switch realized with the scanning tunneling microscope. *Nature*, 352 (1991), 600
- <sup>77</sup>L. Bartels, G. Meyer in K.-H. Rieder. Controlled vertical manipulation of single CO molecules with the scanning tunneling microscope: A route to chemical contrast. *Appl. Phys. Lett.*, 71 (1997), 213
- <sup>78</sup>J. R. Hahn in W. Ho. Single molecule imaging and vibrational spectroscopy with a chemically modified tip of a scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 87 (2001), 196102
- <sup>79</sup>B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, S. Gao, M. Persson in B. I. Lundqvist. Single-molecule dissociation by tunneling electrons. *Phys. Rev. Lett.*, 78 (1997), 4410
- <sup>80</sup>K. Morgenstern in K. H. Rieder. Dissociation of water molecules with the scanning tunneling microscope. *Chem. Phys. Lett.*, 358 (2002), 250
- <sup>81</sup>L. J. Lauhon in W. Ho. Control and characterization of a multistep unimolecular reaction. *Phys. Rev. Lett.*, 84 (2000), 1527
- <sup>82</sup>J. R. Hahn in W. Ho. Oxidation of a single carbon monoxide molecule manipulated and induced with a scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 87 (2001), 166102
- <sup>83</sup>Saw-Wai Hla, Ludwig Bartels, Gerhard Meyer in Karl-Heinz Rieder. Inducing All Steps of a Chemical Reaction with the Scanning Tunneling Microscope Tip: Towards Single Molecule Engineering. *Phys. Rev. Lett.*, 85 (2000), 2777
- <sup>84</sup>N. Niluis, T. M. Wallis in W. Ho. Development of One-Dimensional Band Structure in Artificial Gold Chains. *Science*, 297 (2002), 1853
- <sup>85</sup>T. M. Wallis, N. Niluis in W. Ho. Electronic density oscillations in gold atomic chains assembled atom by atom. *Phys. Rev. Lett.*, 89 (2002), 236802
- <sup>86</sup>G. B. Sergeev in T. I. Shabatina. Low temperature surface chemistry and nanostructures. *Surf. Sci.*, 500 (2002), 628-655

# ZAŠČITA ORODIJ IN STROJNIH DELOV S KOMBINACIJO RAZLIČNIH POSTOPKOV INŽENIRSTVA POVRŠIN

Peter Panjan, Miha Čekada

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

## POVZETEK

V prispeku opisujemo kombinirane postopke površinske obdelave pri zaščiti orodij in strojnih delov ter možnosti njihove uporabe. Poudarek je na t. i. dupleks postopku, ki je kombinacija plazemskega nitiranja in nanosa trde PVD-prevleke.

## Protection of tools and machine parts by a combination of various surface engineering techniques

### ABSTRACT

In this paper combined procedures of surface treatment for protection of tools and machine parts are described. The emphasis is given on the duplex procedure, which is a combination of plasma nitriding and deposition of hard PVD coating.

## 1 UVOD

Površina orodja je bistveni sestavni del vsakega tribološkega sistema. Lastnosti površin trdnih snovi pa so v veliki meri odvisne od njihove strukture in sestave. Strukturno in sestavo površinske plasti orodja lahko spremenimo s termokemičnimi difuzijskimi postopki, močnim curkom laserske svetlobe, ionsko implantacijo ali pa tako, da na površino podlage nanese tanko plast nekega drugega materiala, ki ima ustrezne tribološke lastnosti.

Za nanos takšnih zaščitnih plasti imamo na voljo različne elektrokemijske in pršilne postopke, konvencionalne kemijske postopke nanašanja iz parne faze (CVD), kemijske postopke nanašanja v plazmi (PACVD) ter fizikalne oz. vakuumske postopke. Kadar z enim od naštetih načinov spremenimo lastnosti površin trdnih snovi, govorimo o **inženirstvu površin** oz. o **plazemskem inženirstvu površin**, če postopek poteka v plazmi. Uporaba nizkotlačne plazme prinaša vrsto prednosti. Plazma je odličen aktivacijski medij za kemijske reakcije, ki v njej stečejo pri bistveno nižji temperaturi kot pri termično spodbujenih reakcijah. Z visokoenergijskimi delci (elektroni, ioni) iz plazme lahko podlage segrejemo, jedkamo (čistimo) ali kemijsko aktiviramo.

S funkcionalnimi prevlekami načrtno spreminjamo določene tribološke lastnosti površine orodij in strojnih delov, da bi povečali njihovo obrabno, korozijsko in oksidacijsko obstojnost, zmanjšali trenje ali jih naredili kemijsko bolj inertne. V avtomobilski industriji se v zadnjih letih jeklene komponente vse pogosteje nadomešča s takimi, ki so narejene iz lažjih materialov, kot so aluminijeve, titanove in magne-

zijeve zlitine. Rezultat je manjša masa vozil ter posledično manjša poraba goriva. Slaba stran omenjenih zlitin je njihova majhna odpornost proti obrabi. Ker so to relativno mehke podlage, neposreden nanos trde prevleke in/ali plasti trdega maziva ne pride v poštev. Površino takšnih podlag je treba predhodno utrditi. Zahtevane tribološke lastnosti površin takšnih materialov dosežemo le z ustrezno kombinacijo postopkov inženirstva površin.<sup>(1,2)</sup> V praksi se uporabljajo različni postopki, kot je netokovni nanos (kemijskega) niklja, trdega kroma, pršilni ali laserski nanos zaščitne prevleke, termokemična obdelava površine in ionska implantacija. Tako lahko npr. s kombinacijo elektrokemijskih in PVD-postopkov zagotovimo maksimalno korozijsko in obrabno obstojnost hkrati. S trdo kemijsko prevleko (npr. trdi nikelj, tj. Ni-P) lahko izravnamo površino, zmanjšamo poroznost in hkrati izboljšamo korozijsko obstojnost, vrhinja zaščitna PVD-prevleka pa zagotovi obrabno obstojnost. Pri zaščiti površine strojnih delov iz aluminijevih zlitin je smiselno kombinirati anodno oksidacijo, s katero utrdimo površino, in PVD-postopek, s katerim nanese tanko plast trdega maziva, ki izboljša tribološke lastnosti aluminijeve zlitine v kontaktu z jeklom.

Pogosto je podlaga, na katero želimo nanesti trdo PVD-prevleko, premehka (npr. poboljšano jeklo, titanove zlitine) in ne zagotavlja zadostne podpore trdi in relativno krhki PVD-prevleki. V takem primeru jo moramo najprej plazemsko nitirati, da jo utrdimo do globine nekaj sto mikrometrov. V zadnjem času postaja vse bolj aktualna kombinacija laserske modifikacije površine orodij in nanosa PVD-prevleke. V nekaterih primerih pa je smiselno kombinirati PACVD- in PVD-postopka.

V nadaljevanju si bomo podrobneje ogledali možnosti uporabe kombiniranih postopkov zaščite površin orodij in strojnih delov.

## 2 KOMBINACIJA TERMOKEMIJSKE OBDELAVE IN NANOSA PVD-PREVLEKE

Kombinacijo termokemijske obdelave površine orodja in nanosa trde zaščitne prevleke (slika 1) pogosto imenujemo **dupleks-postopek**.<sup>(3-5)</sup> Termokemijska obdelava je postopek utrjevanja površine podlag iz jekla, uporablja pa se tudi za titanove zlitine. Za nitiranje se uporablja dušik, za nitrocementiranje mešanica dušika in enega od nižjih ogljikovodikov pri temperaturi med 495 °C in 580 °C. Dušik oz. ogljik difundirata v feritno zlitino, kjer se vežeta z legirnimi

elementi. Pri teh temperaturah poteka proces nitiranja v feritnem območju, zato po nitiranju oz. nitrocementiranju nasprotno od cementiranja in karbo-nitriranja (ki potekata pri temperaturi avstenitizacije) ni potrebno popuščanje. Pri termokemijskih postopkih utrjevanja površin nastane na površini spojinska (bela) plast, pod njo pa relativno debela difuzijska cona. Bela plast, ki jo sestavljata fazi  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  in  $\eta\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$ , je sicer zelo trda, vendar so v njej velike notranje napetosti, zaradi katerih je krhka. Zato je neželena in jo moramo pred uporabo orodij kemijsko ali mehansko odstraniti. Z ustrezno izbiro parametrov termokemijske obdelave pa lahko njeno debelino zmanjšamo na minimum.

Vsa jekla lahko med termokemijsko obdelavo pri določeni temperaturi tvorijo železove nitride in karbide. Proces nitiranja je intenzivnejši v jeklih, ki vsebujejo enega ali več legirnih elementov, kot so: Al, Cr, V, W ali Mo. Drugi legirni elementi (Ni, Cu, Si ali Mn) ne vplivajo bistveno na proces nitiranja. Zato ta ni odvisen samo od parametrov obdelave (temperatura, čas nitiranja), ampak tudi od sestave jekla. S termokemijsko obdelavo orodnih jekel povečamo trdoto površinske plasti (do nekaj 100  $\mu\text{m}$ ) in obrabno obstojnost, izboljšamo odpornost proti utrujanju in korozijsko obstojnost (z izjemo nerjavečega jekla). Na tako obdelano podlago je pogosto smiselno nanesti trdo PVD-prevleko. Tako dosežemo sinergijski učinek obeh metod utrjevanja. Če uporabimo plazemsko nitiranje oz. nitrocementiranje, potem lahko oba postopka naredimo v isti vakuumski posodi. Plazemsko difuzijsko utrjevanje omogoča tudi boljšo kontrolo sestave in debeline spojinske plasti.

Dupleks-postopek je zelo primeren za zaščito orodij za tlačno litje, toplo preoblikovanje (kovanje) in brizganje plastike. Takšna orodja so praviloma izdelana iz jekel za delo v vročem z relativno nizko trdoto (HRC 29 – 52). Posledica je obraba gravure, kar pomeni ne le njihovo manjšo obstojnost, ampak tudi

nesprejemljive poškodbe na površini izdelka in oprijemanje le-tega na gravuro orodja. Direktna zaščita takšnih orodij s trdo PVD-prevleko ni primerna, ker relativno mehka podlaga trdi prevleki ne zagotavlja zadostne nosilnosti. Zato je treba njihovo površino predhodno utrditi npr. s plazemskim nitiranjem.

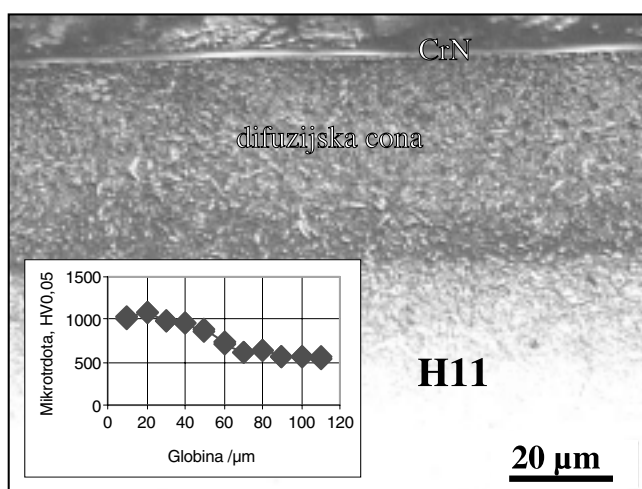
Orodja za brizganje plastike in tlačno litje kovin lahko zaščitimo s PVD-prevleko šele po opravljeni preskusni seriji. Ker je bila površina orodij pri tem v stiku s plastiko ali kovino, jo moramo pred nanosom očistiti, da ne pride do razplinjevanja v visokem vakuumu in kontaminacije preostalih orodij v delovni komori. Ostanke plastike oz. kovine, ki smo jo ulivali, bistveno zmanjšajo oprijemljivost trde prevleke na podlage. Čiščenje prilepljenih ostankov je težko in zamudno opravilo, še zlasti pri orodjih s komplicirano gravuro in hladilnimi kanali. Dodatna težava se pojavi pri tistih orodjih, ki so izdelana s potopno erozijo, saj se na njihovi površini tvori lita (bela) plast, ki ne omogoča dobre oprijemljivosti trde PVD-prevleke.

Pri orodjih za tlačno litje kovin, ki jih zaščitimo z dupleks-postopkom, trda zaščitna prevleka zmanjšuje erozijo, korozijo in lepljenje tekočega aluminija ali magnezija na gravuro. Druga prednost zaščite z dupleks-postopkom so zaostale tlačne napetosti v površinski plasti, ki povečajo odpornost orodja proti termičnemu utrujanju.

V primerjavi z drugimi obdelovalnimi postopki je **vroče preoblikovanje** še posebej neugoden tribološki sistem, saj pride do hkratnega učinka velikih termičnih, mehanskih in kemijskih obremenitev. Med segrevanjem obdelovanca nastane na njegovi površini škaja, ki je zelo trda in krhka. Trda škaja povzroči abrazijsko obrabo orodja. Ker so temperature v kontaktnem območju med orodjem in obdelovancem nad 600 °C, pride do znižanja trdnosti površinske plasti orodja. Najobetavnejši način zaščite orodij za toplo preoblikovanje je dupleks-postopek, ki bistveno poveča obstojnost takšnih orodij.

Pri orodjih za brizganje plastike so vzroki za **obrabo naslednji**: a) korozija, ki jo povzročajo reakcijski plini ali razgradnja produktov, b) abrazijska zaradi pretoka materiala (steklenih vlaken, ki se uporabljajo kot polnilo) v stiku z delovno površino gravure, c) adhezija med površino orodja in tekočim materialom ter č) toplotno-mehanske obremenitve. Posledica povečane obrabe je nezadovoljiva kvaliteta površine brizganih delov ter oprijemanje izdelkov na gravuro orodij. Dupleks-postopek je tudi v tem primeru optimalna izbira zaščite orodja.

Pri orodjih za preoblikovanje pločevine je najintenzivnejša adhezijska obraba, ki nastane zaradi velikih mehanskih obremenitev. Ta obraba nastane zaradi deformacijsko utrjenih drobcev jekla in mehanskega utrujanja. Osnovno načelo pri načrtovanju orodij za hladno preoblikovanje je, da mora biti nosilnost osnovnega jekla za izbrano trdo prevleko



**Slika 1:** Posnetek difuzijske cone in globinski profil mikrotvrdote orodnega jekla za delo v toplem (UTOP Mo1, H11) po plazemskem nitiranju

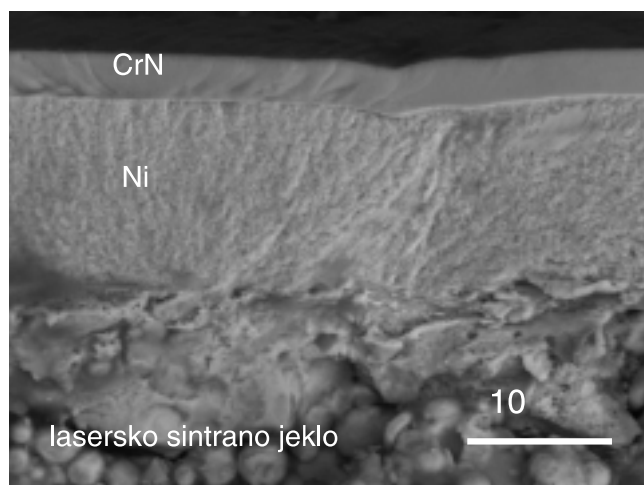
čim večja. Zato je v nekaterih primerih smiselno površino orodja pred nanosom trde PVD-prevleke plazemsko nitrirati.

### 3 KOMBINACIJA ELEKTROKEMIJSKIH IN PVD-PREVLEK

Tradicionalni elektrokemijski postopki inženirstva površin bodo kljub njihovi ekološki nesprejemljivosti še naprej prevladovali v industrijski proizvodnji povsod tam, kjer se uporabljajo podlage iz poceni materialov. Sodobni postopki pridejo v poštev pri zaščiti dražjih podlag (npr. orodja in nekateri strojni deli). Prednosti elektrokemijskih postopkov so v možnosti nanosa debelih prevlek na podlage skoraj poljubnih oblik, zmanjšanje hrapavosti, v pripravi disperznih prevlek in nizki ceni. Slaba stran teh postopkov pa so okolju nevarni odpadki.

Primerjalne prednosti PVD-postopkov, ki so ekološko neoporečni, pa so v možnosti nanašanja tankih plasti skoraj neomejene izbire materialov na poljubne podlage ter v možnosti priprave gradientnih, večplastnih in nanokompozitnih prevlek. Slaba stran PVD-postopkov je njihova visoka cena in zahtevno prekrivanje podlag s komplicirano geometrijo. Pogosto je smiselno uporabiti kombinacijo obeh postopkov hkrati.<sup>(6)</sup> Takšna kombinacija je v nekaterih primerih potrebna iz tehnoloških, ekonomskih in ekoloških razlogov. Oba postopka kombiniramo, kadar hočemo doseči sinergijski učinek dveh vrst prevlek ali pa, kadar so podlage električno neprevodne in ne moremo uporabiti galvanskih postopkov neposredno. Kot primer omenimo debele funkcionalne plasti na električno neprevodnih podlagah, kjer le-te najprej metaliziramo s PVD-postopkom, nato pa nadaljujemo z elektrokemijskim.

Zaporedje elektrokemijskih in PVD-prevlek je odvisno od materiala podlage. Tako npr. elektro-



**Slika 2:** SEM-posnetek preloma orodja, izdelanega z laserskim sintranjem. Na porozno podlago iz sintranega jekla smo najprej netokovno nanegli plast niklja, medtem ko smo trdo zaščitno plast CrN nanegli s PVD-postopkom.

kemijski Ni in Ni-Pd povečata obstojnost korozijsko zelo občutljivih materialov, kot je npr. medenina, medtem ko PVD-prevleka TiN zagotovi obrabno obstojnost. Če je podlaga iz cinkove zlitine, potem sledi najprej nanos elektrokemijskega bakra in nato niklja, medtem ko je vrhnja plast PVD TiN. Posebno zanimiv primer so trdi diski za računalnike. Na podlago iz aluminijeve zlitine se najprej netokovno nanese Ni-P. Nato se z elektrokemijskim ali PVD-postopkom nanese funkcionalna magnetna plast Co-P. Vrhnja diamantu podobna prevleka (DLC), ki se jo nanese s PVD-postopkom, ima funkcijo zaščite pred obrabo.

Naslednji primer je zaščita podlag iz aluminijeve zlitine s kombinacijo anodne oksidacije in nanosa PVD-prevleke v obliki trdega maziva. Aluminijeve zlitine imajo veliko specifično trdnost in dobro kemijsko stabilnost, vendar slabo obrabno odpornost, velik koeficient trenja in težnjo po hladnem navarjanju v kontaktu z jeklom. V zadnjih letih je bilo narejenih veliko poizkusov modifikacije Al-zlitin z ionsko implantacijo, nanosom trde prevleke in anodno oksidacijo. Anodna oksidacija je učinkovit način zaščite Al-zlitin z aluminijoksidno plastjo, ki je debela od nekaj do nekaj sto mikrometrov. Vendar ima takšna oksidna plast pri drsenju po kovinah velik koeficient trenja. Tribološke lastnosti takšnega kontakta lahko bistveno izboljšamo, če na oksidno plast s PVD-postopkom nanese plast trdega maziva.

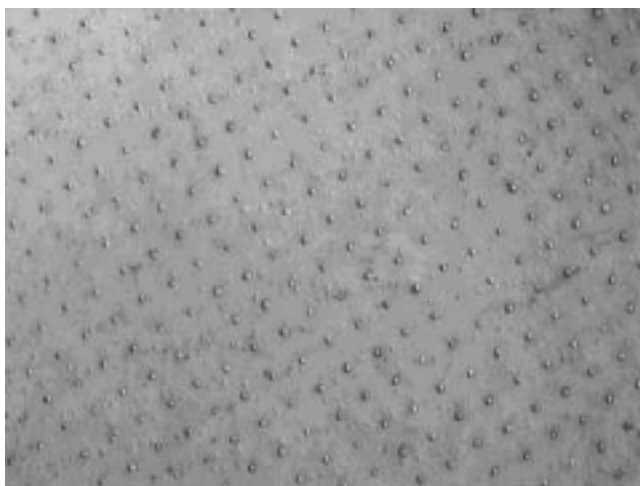
Relativno nov postopek zaščite aluminijevih, titanovih, magnezijevih in nekaterih drugih zlitin je oksidacija z mikroobločno razelektritvijo v elektrolitu (micro-arc discharge).<sup>(7)</sup> Tako lahko pripravimo nekaj sto mikrometrov debelo plast zelo trdega oksida. Postopek so pod imenom Keronite leta 2000 patentirali ruski raziskovalci. To je elektrolitski postopek, ki poteka v čisti vodi in pri enosmerni napetosti 400 – 500 V. Na fazni meji voda/aluminij nastane plazma, ki omogoči nastanek zelo trde oksidne plasti (korundne faze). Tako utrjena površina je potem primerna za nanos dodatne trde PVD-prevleke.

### 4 KOMBINACIJA PACVD- IN PVD-POSTOPKOV

Diamantu podobne prevleke (DLC) so se v zadnjih letih uveljavile kot trdo mazivo, predvsem pri zaščiti strojnih delov. Odlikujejo se z majhnim koeficientom trenja, medtem ko je njihova trdota HV nad 1000. Slabo adhezijo DLC-prevlek na kovinske podlage lahko izboljšamo z vmesno kovinsko plastjo, velike notranje napetosti pa tako, da prevleko pripravimo v obliki večplastne strukture.

Pri pripravi takšnih struktur kombiniramo PACVD- in PVD-postopke. V sistemu za naprševanje razpršujemo tarčo volframa ali titana v atmosferi metana ali acetilena. Tlak reaktivnega plina regulira-





Slika 3: Površina TiN-prevleke, modificirane z laserjem<sup>(12)</sup>

mo pulzno tako, da pri nižjih delnih tlakih na podlagi raste trda keramična plast, npr. WC ali TiC (PVD-proces). Pri višjih delnih tlakih reaktivnega plina pa se tarča prekrije z reakcijskimi produkti na osnovi ogljika. Med procesom ionskega obstreljevanja se zato razpršuje ogljik, ki na podlagi tvori DLC-plast (PACVD-proces). Prevlaka, ki raste na podlagi, je kemijsko in termično obstojnejša od DLC-prevleke, njena oprijemljivost na podlago pa bistveno boljša.

## 5 LASERSKA MODIFIKACIJA POVRŠIN V KOMBINACIJI S PVD-PREVLEKAMI

Pri zaščiti površin orodij in strojnih delov so se v zadnjih letih uveljavili tudi različni postopki laserskega inženirstva površin:<sup>(8)</sup>

a) **lasersko pretaljevanje površin** (laser-surface melting), kjer lastnosti površinske plasti spremenimo s pretaljevanjem tako, da pride do homogenizacije in prečiščenja mikrostrukture materiala. Tvorijo se različni precipitati, med neravnotežnim utrjevanjem pa pride do supernasičenja  $\alpha$ -faze aluminija.

b) **lasersko površinsko legiranje** (laser-surface alloying), kjer na površino dodajamo enega od elementov prehodnih kovin (Ni, Cr, Mo, W, Ti, Zr), ki z aluminijem tvori intermetalne aluminide. Laserski curek spodbudi mešanje obeh komponent, pri čemer je volumenski delež legirnega elementa v primerjavi z volumenskim deležem staljenega aluminija zanemarljiv.

c) **lasersko oplaščanje površin** (laser-surface cladding). V tem primeru se plast dodanega materiala stopi skupaj s vrhno plastjo aluminijeve zlitine. Pri tem nastane zaščitna prevleka.

Bistvo procesa je torej nanos tanke plasti (približno 100  $\mu\text{m}$ ) izbranega materiala (npr. keramični material) s pršenjem, ki jo v drugi fazi z močnim laserskim curkom zatalimo na podlago. Keramični delci se pri tem vtisnejo ali kemijsko povežejo s staljeno vrhno

plastjo podlage. Tako lahko zaščitimo različne komponente motorjev, ki so izdelani iz magnezijevih zlitin,<sup>(9)</sup> valje iz aluminijeve zlitine za avtomobilске motorje,<sup>(10)</sup> kokile za tlačno litje aluminija.<sup>(11)</sup>

Drug primer laserskega inženirstva površin je oblikovanje strukture kanalov ali por po površini orodij pred nanosom trde PVD-prevleke ali po njem (slika 3).<sup>(12)</sup> Z ultrakratkimi pulzi laserske svetlobe (v območju 100 fs) lahko odparimo kakršenkoli material brez negativnih stranskih učinkov v osnovnem materialu (npr. termičnih). Značilna globina por je pod 10  $\mu\text{m}$ , kar je več kot debelina prevleke, periodičnost strukture pa 15–30  $\mu\text{m}$ . Pozitiven učinek laserske obdelave površine je v tem, da se v takšne pore ujamejo odtrgani delci, v njih se shrani mazivo, skoznje pa se laže odvaja toplota. Z lasersko obdelavo TiN- in TiCN-prevlek so povečali obstojnost orodja tudi za faktor 10.

## 6 SKLEP

Danes je uporaba postopkov inženirstva površin v industrijski uporabi neizogibna. Uporabljajo se vse bolj sofisticirani postopki, ki prinašajo "revolucionarne" rezultate pri utrjevanju površin, zmanjšanju trenja ter korozijski in oksidacijski obstojnosti. Iz razlogov, ki smo jih predstavili v tem prispevku, je pogosto smiselno kombinirati več različnih postopkov inženirstva površin, s čimer dosežemo določene sinergijske učinke.

## 7 LITERATURA

- <sup>1</sup>A. Matthews, A. Leyland, Hybrid techniques in surface engineering, Surf. Coat. Technol., 71 (1995), 88–92
- <sup>2</sup>S. Hogmark, S. Jacobson, M. Larsson, Design and evaluation of tribological coatings, Wear 246 (2000), 20–33
- <sup>3</sup>K. T. Rie, Recent advances in plasma diffusion processes, Surf. Coat. Technol. 112 (1999), 56–62
- <sup>4</sup>C. Quaeqhaegens, M. Kerkhofs, L. M. Stals, M. Van Stappen, Promising developments for new applications, Surf. Coat. Technol., 80 (1996), 181–184
- <sup>5</sup>J. Sun, L. Weng, Q. Xue, Duplex treatment for surface improvement of 2024 Al, Vacuum 62 (2001), 337–343
- <sup>6</sup>H. A. Jehn, PVD- and ECD-competition, alternative or combination?, Surf. Coat. Technol. 112 (1999), 210–216
- <sup>7</sup>A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S. J. Dowey, Plasma electrolysis for surface engineering, Surf. Coat. Technol., 122 (1999), 73–93
- <sup>8</sup>Y. T. Pei, J. T. M de Hosson, Producing functionally graded coatings by laser-powder cladding, JOM, Jan. 2000
- <sup>9</sup>J. D. Majumdar, B. R. Chandra, R. Galun, B. L. Mordike, I. Manna, Laser composite surfacing of a magnesium alloy with silicon carbide, Comp. Sci. and Technol. 63 (2003), 771–778
- <sup>10</sup>N. B. Dahotre, S. Nayak, O. O. Popoola, The laser-assisted iron oxide coating of cast Al auto engines, JOM, Sep. 2001, 44–46
- <sup>11</sup>S. V. Shah, N. B. Dahotre, Laser surface-engineered vanadium carbide coating for extended die life, J. Mat. Proc. Technol. 124 (2002), 105–112
- <sup>12</sup>T. V. Kononenko, S. V. Garnov, S. M. Pimenov, V. I. Konov, V. Romano, B. Borsos, H. P. Weber, Laser ablation and micropatterning of thin TiN coatings, Appl. Phys. A 71 (2000), 627–631

# GRUBER O ŠIRJENJU PLINOV V VAKUUM

Stanislav Južnič

University of Oklahoma, Norman, Oklahoma, ZDA

## POVZETEK

Opisujemo prva opazovanja ohlajanja plinov pri širjenju v vakuum in s ponosom poudarjamo delež Slovenca Gruberja pri zgodnjih raziskovanjih. Zgodbo pripeljemo do uporabne razlage pojava pri Joulu in Thomsonu ter do tehnične uporabe v tekmi za kondenzacijo plinov.

## Gruber's study of gas expansion in vacuum

### ABSTRACT

The first observation of the cooling of gases during their expansion in vacuum was described. The share our Slovene scientist Gruber gave to the early research was acknowledged with pride. We concluded our story with the usable explanation of the effect in the works of Joule and Thomson, and with the technological and industrial use of the Joule expansion in the early race for the condensation of the gases previously considered permanent.

## 1 UVOD

Pred dvema stoletjema je v Sankt Peterburgu umrl Slovenec Gabrijel Gruber (1840–1805), ki se je uvrstil med najpomembnejše ljubljanske profesorje matematičnih ved, arhitekta in inženirje. Skupaj z mlajšim polbratom Tobijo sta pisala o številnih panogah naravoslovnih znanosti in pri tem predvsem opazovala in eksperimentirala. Manj znano je, da sta se ukvarjala tudi z vakuumsko tehniko ob raziskavah delovanja črpalk.

## 2 GRUBER O TOPLOTNIH POJAVIH V RAZREDČENEM ZRAKU (1788, 1791)

Gruber je prvi na svetu v laboratoriju raziskoval totalni odboj na meji med segretim in hladnim zrakom. Poskusi so bili povezani z zmanjšanjem gostote segretega zraka; zato je raziskal še pojave v razredčenem zraku. V Pragi in v Leipzigu je objavil dve razpravi o ohlajanju pri širjenju plina v območje z nižjim tlakom.

Leta 1788 se je Gruber skliceval na barometrične meritve svojega prijatelja, profesorja dr. Gerstnerja.<sup>1</sup> Ta je z barometrom določal višino vrhov v Sudetih. Svoje meritve je opravil v dveh zaporednih zimah. S tehtanjem zraka pri različnih tlakih je skušal dokazati, da v ozračju ne velja logaritmčno spreminjanje gostote z višino<sup>2</sup> po Laplaceovi barometrični enačbi, objavljeni pozneje leta 1796. Gerstner se je skliceval na meritve Pascala,<sup>3</sup> Bouguerja,<sup>4</sup> Guerickeja, Mariotta<sup>5</sup> in profesorja matematike, državnega svetnika Kästnerja.<sup>6</sup> Leta 1866 je celovški profesor fizike Robida<sup>7</sup> objavil nekoliko spremenjeno barometrično enačbo.

**Preglednica 1:** Gruberjeve reference pri raziskovanju toplotnih pojavov pri podtlaku

Leto in stran	Oseba	Naslov dela <sup>8</sup>	Leto natasa
1791/189	Franklin <sup>9</sup>	1ster Brief über die Erkaltung	(1758)
1788/139; 1791/194	Gerstner	Theorie des Barometerhöhen	(1791)
1791/190	Gruber	Versuche	1788
1791/191	Saussure <sup>10</sup>	Gebirgsreisen, 3ten Theil	1784–1796
1791/188, 195, 197	Darwin <sup>11</sup>	(Frigoric Experiments)	(1791)
1791/192	Gruber	Ueber die Bestandtheile	1790
1791/190, 194, 195	Gruber	Beobachtungen	1791

Gerstner je končal filozofijo na jezuitskem kolegiju v Chomutovu, nato pa je študiral matematiko in astronomijo v Pragi. Raziskoval je v praški zvezdarni in poučeval matematične predmete. Utemeljil je tehniške visoke šole v nemškem jezikovnem prostoru z ustanovitvijo politehniške šole v Pragi leta 1806; kot njen direktor se je zgledoval po pariški École polytechnique.<sup>12</sup> Izkazal se je kot znanstveni sodelavec pri gradnji prekopa Vltava-Donava; zato so ga leta 1811 postavili za višjega direktorja vodnih gradenj na Češkem. Med pripravami za konstrukcijo dragega prekopa med Vltavo in Donavo pri Dunaju je projekt

<sup>1</sup> Franz Joseph vitez Gerstner (\* 1756; † 1832)

<sup>2</sup> Gruber, 1788, 139; Gruber, 1791, 194

<sup>3</sup> Gerstner, 1791, 273

<sup>4</sup> Pierre Bouguer (\* 1698 Bretagne; SJ; † 1758 (Gerstner, 1791, 274))

<sup>5</sup> Gerstner, 1791, 275

<sup>6</sup> Gerstner, 1791, 277

<sup>7</sup> Karel Robida (\* 1804; † 1877)

<sup>8</sup> V oklepajih so podatki, ki jih Gruber ni navedel

<sup>9</sup> Benjamin Franklin (\* 1706; † 1790)

<sup>10</sup> Horace Bénédict de Saussure (\* 1740; † 1799)

<sup>11</sup> Erasmus Darwin (\* 1731; † 1802)

<sup>12</sup> Rosner, 2002, 115

nadomestil s cenejšo železnico na konjski in pozneje parni pogon. Skupaj s sinom<sup>13</sup> sta spodbudila gradnjo prve železnice na konjski pogon v monarhiji med Budweisom (České Budejovice) in Mauthausenom; pozneje leta 1822 je tračnice postavil do Gmunden in Linza. To je bila prva železnica na evropski celini. Pozneje je njun program med letoma 1829 in 1836 dopolnil Riepl.<sup>14</sup> Gerstner je 14. 9. 1784 vstopil v ložo Zur Wohlthätigkeit, bil pa je tudi dopisni član lože Zur Eintracht. Jurij Vega ga je citiral kot sodelavca znanstvenika, seveda pa tudi kot brata prostozidarja.

Gruber je skupaj z Gerstnerjem domneval, da na višino živega srebra v barometru močno vpliva izparevanje vode v izpraznjenem prostoru. Verjel je v teorijo kalorika, ki prosto prehaja skozi steklo barometra.<sup>15</sup> Opisal je kristalizacijo in širjenje ledu pri ohlajanju ob zagotovitvi, da zrak ne vpliva na kristalizacijo.<sup>16</sup> Podobno so ljubljanski sodelavci G. Gruberja zagotavljali, da sol ni nujna za tvorbo ledu. Seveda se je pozneje izkazalo, da zračni tlak in sol nižata temperaturo tališča ledu; to pa ni bilo v nasprotju z dejstvom, da lahko nesoljena voda zmrzne v praznem prostoru.

Adiabatne pojave realnih plinov je začel raziskovati Cullen<sup>17</sup> ob preučevanju ohlajanja pri izparevanju. V vakuumski posodi je izmeril spremembo temperature za nekaj stopinj, ko je v posodo spuščal ali iz nje črpal zrak. Sprva je bil lekarnar in zdravnik, nato pa je postal profesor kemije in medicine na univerzi v Glasgowu. To je bila zelo posrečena odločitev, saj je bil med Cullenovimi študenti pozneje sloviti Black,<sup>18</sup> ki je doktoriral iz medicine leta 1754. Cullen je postal profesor medicine v Glasgowu leta 1751 in takoj po poskusih z adiabatnimi pojavi prevzel katedro za kemijo v Edinburghu leta 1756. Leta 1766 je presedlal na katedro za medicino, obenem pa je do leta 1773 poučeval še fiziko. Slovel je kot neprekosljiv učitelj in je predaval skoraj do smrti.

Kmalu za Cullenom je Arnold<sup>19</sup> dopolnil njegovo raziskovanje adiabatnih pojavov v vakuumski posodi. Razpravo je objavil v disertaciji za habilitacijo za profesorja fizike na univerzi v Erlangenu. Oba sta imela adiabatno ohlajanje za posebno posledico izparevanja vode. Arnold je pripisal adiabatno segrevanje trenju med tokom zraka in termometrom. Lambert<sup>20</sup> si

je že leta 1761 ogledal Arnoldov poskus. Cullenove in Arnoldove rezultate je pojasnil s spremembami gostote delcev ognja v vakuumski posodi.<sup>21</sup>

Jasno razliko med švicarsko-nemškimi in škotskimi raziskovanji kaže Škot William Cleghorn, ki je leta 1779 adiabatne pojave povezal s snovno teorijo toplote. Z enakimi domnevami je pojasnjeval tako ohlajanje kot segrevanje. Prvi je poudaril, da spremembo temperature povzroča le zgoščevanje oziroma redčenje plina. Cleghorn je leta 1745 prevzel katedro za moralno filozofijo na univerzi v Edinburghu, potem ko je njegova stranka spodnesla podpornike tekmeča slovitega filozofa Huma.<sup>22</sup> Večina raziskovalcev ni upoštevala Cleghornovih dognanj. Med redkimi izjemami je bila posmrtna izdaja Blackovih edinburških predavanj; seveda pa je Black doktoriral že po Cleghornovi smrti.<sup>23</sup>

Lambertovo razlago je leta 1783 sprejel Saussure; le-tega pa je bral Gruber. 1. 1. 1791 je Gruber raziskal pojav, ki so ga opazili leta 1758 na ventilu rudniške črpalke v Schemnitzu (Banská Štiavnica) na Slovaškem. Gotovo mu je prišla prav lastna izkušnja, saj je Gabrijel Gruber leta 1770 obnavljal hidravlično črpalko ob Savi pri Ljubljani.

Črpalko v Schemnitzu je 23. 3. 1753 sestavil J. K. Hell,<sup>24</sup> starejši brat Maksimilijana in Ignaca Cornela Hella. Delovala je brez pogonskega motorja, saj jo je poganjala razlika hidrostatskega tlaka. Pri računih je J. K. Hellu pomagal brat Maksimilijan, ki je v tem času poučeval nedaleč stran v Banski Bistrici. Hellova črpalka je bila zelo znana in so jo skoraj stoletje pozneje uporabili za črpanje nafte v Pennsylvaniji.

Ko je stisnjen zrak iz črpalke v Schemnitzu puhtel skozi ventil, se je na ventilu nabiral sneg. V črpalki Hellovega tipa na vodni stolp, visok nad 40 metrov, je zrak pod visokim tlakom med širjenjem v ozračje naložil trden led na vsak objekt ob poti. Pojav sta med prvimi opisala Wolf in Jars.<sup>25</sup> Jars je bil sin direktorja rudnikov v krajih Ghessy in Sain-Bel iz Lyona. Med letoma 1757 in 1759 je skupaj s starejšim Guillot-Duhamelom<sup>26</sup> potoval po Saški, Avstriji, Češki, Tirolski, Koroški, Štajerski, Schemnitzu in drugih ogrskih krajih. Po vrnitvi s tega prvega potovanja po Evropi je bil 10. 1. 1761 izbran za dopisnega člana

<sup>13</sup> Franz Anton Gerstner (František, \* 1796; † 1840)

<sup>14</sup> Franz Laurenz Riepl (\* 1790; † 1857 Gradec)

<sup>15</sup> Gruber, 1788, 148

<sup>16</sup> Gruber, 1788, 150

<sup>17</sup> William Cullen (\* 15. 4. 1710 Hamilton; † 5. 2. 1790 Edinburgh)

<sup>18</sup> Joseph Black (\* 1728; † 1799)

<sup>19</sup> Johann Christian Arnold (\* 3. 2. 1724 Weissenfels; † 9. 7. 1765 Erlangen)

<sup>20</sup> Johann Heinrich Lambert (\* 1727; † 1777)

<sup>21</sup> Kuhn, 1958, 133–134; Fox, 1971, 47

<sup>22</sup> David Hume (\* 1711; † 1776)

<sup>23</sup> Fox, 1971, 47, 335

<sup>24</sup> Joseph Karl Hell (\* 1713; † 1789)

<sup>25</sup> Gabriel Jars (\* 1732; † 1769)

<sup>26</sup> Jean Pierre François Guillot-Duhamel (\* 31. 8. 1730 Nicorps pri Coutances; † 19. 2. 1816 Pariz)



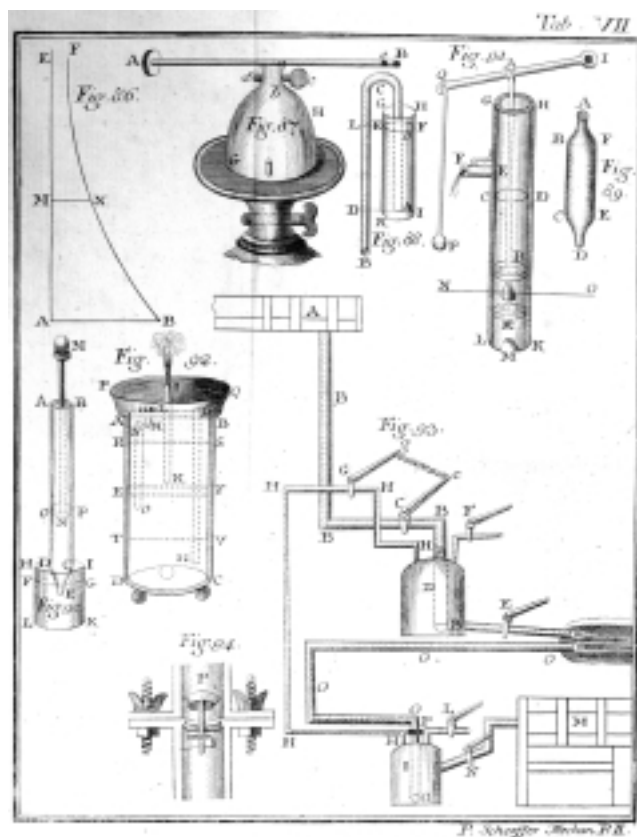
Slika 1: Naslovnica Scherfferejevega učbenika mehanike iz leta 1773

pariške Akademije, 19. 5. 1765 pa za rednega člana v tekmi s prvim kandidatom Lavoisierjem.

Hellovo črpalko je najprej uporabil še Gruberjev profesor fizike v Gradcu Poda in predložil izboljšave. Born je objavil oceno Podovega opisa. Že po 20 s do 30 s se je na koncu cevi nabiral led brez fizikalnega vzroka,<sup>27</sup> ki bi si ga tedanji opazovalci znali razložiti. Hellovo črpalko iz leta 1753 je leta 1773 opisal in narisal Gruberjev dunajski učitelj matematike Scherffer na koncu svojega učbenika hidrodinamike za študente jezuitskega filozofskega trojčka tik pred prepovedjo reda. Vendar ga ni zanimalo nastajanje ledu, temveč mehansko delovanje črpalke. Najbolj posrečeni so se mu zdeli zaporni ventili, ki jih je zato posebej narisal.<sup>28</sup> Tako je Scherffer oba svoja dijaka, Gabrijela in Tobijo Gruberja, že med poukom na Dunaju seznanil s Hellovo iznajdbo, ki je imela med jezuiti še posebno težo zaradi visokega položaja izumiteljevega brata Maksimilijana Hella.

Erasmus Darwin (1731–1802), ded slovitiga Charlesa,<sup>29</sup> je leta 1773 in 1775 ponovil Cullenove, Arnoldove in druge poskuse. Leta 1784 je v pismu lončarju Wedgwoodu<sup>30</sup> poročal o poskusih, pri katerih zrak ob širjenju vedno jemlje toploto telesom v svoji okolici. Wedgwood je svojo lončarsko delavnico

razvijal z znanstvenimi dognanji in se povzpel do naslova kraljičinega lončarja; leta 1783 je postal član kraljeve družbe v Londonu. Skupaj z Wattom, dr. Williamom Smallom, Darwinom, Wattovim asistentom Murdockom<sup>31</sup> in Priestleyjem je bil član Mesečeve družbe v Birminghamu. Sestajali so se ob polni Luni, da bi se po neosvetljenih cestah laže vračali domov, vse do nemirov, med katerimi je bila leta 1791 požgana Priestleyjeva hiša.<sup>32</sup> Darwin in De Luc sta bila edina raziskovalca, ki sta pred 19. stoletjem spoznala, da adiabatne pojave povzroča stiskanje zraka in ne polnjenje vakuumu. Zato niti nista bila posebej zagreta za poskuse v vakuumu. De Luc je kritiziral Irvinovo in Crawfordovo teorijo. Čeprav po rodu Švicar, je De Luc veliko potoval in se po naselitvi v Angliji oddaljil od švicarsko-nemškega opisa adiabatnih pojavov, ki je bil v nasprotju z britanskim. Podobno kot Leslie<sup>33</sup> in John Murray<sup>34</sup> z



Slika 2: Hellova (1753) črpalka (Scherffer, 1773, fig. 93 (Tab. VII)) s povečano skico zaklopke (Scherffer, 1773, fig. 94 (Tab. VII)). Vakuumska posoda GH pod cevjo AB s svinčeno kroglico e, v kateri opazujemo zmrzovanje pare po odprtju zaklopke cd (Scherffer, 1773, 120, fig. 87 (Tab. VII); Scherffer, 1769, 432–433, fig. AA in BB (Tab. XI))

<sup>27</sup> Born, 1771, 59

<sup>28</sup> Scherffer, 1773, 123–124, fig. 93, 94

<sup>29</sup> Charles Darwin (\* 1809; † 1882)

<sup>30</sup> Josiah Wedgwood (\* 12. 7. 1730 Burslem; † 3. 1. 1795 Etruria)

<sup>31</sup> William Murdoch (Murdoch, \* 1754 Bellow Mill; † 1839 Soho)

<sup>32</sup> Priestley, Autobiography 1966, 375; Fox, 1971, 57, 58, 79–80; Schiffer, 2003, 72

univerze v Edinburghu, tudi De Luc ni razlikoval med specifičnima toplotama pri konstantni prostornini in pri konstantnem tlaku.<sup>35</sup> Leslie je leta 1819 ločil tri načine prehajanja toplote: sevanje, konvekcijo (mešanje) in prevajanje.

Leta 1784 je Darwin skupaj s Foxom<sup>36</sup> raziskoval hlajenje ob nenadni izpustitvi stisnjenega zraka iz posode, ki je povzročala zmrzovanje vodne pare iz zraka v Schemnitzu. 13. 12. 1787 je pripomnil k razpravi, prebrani pred Royal Society, da bi s takšnim postopkom lahko zamrznili celo živo srebro. Razmišljal je o mrazu v višjih legah ozračja, kjer se pri nižjem tlaku zrak razširi in ohladi. Poznanje adiabatnih sprememb je pravilno uporabil v meteorologiji, vendar njegove ideje niso imele velikega odmeva. Razmišljal je o raketi na kisikovo in vodikovo gorivo, o parnih turbinah, teleskopu z več zrcali in kočiji na parni pogon.<sup>37</sup>

Gruber in profesor kemije na medicinski fakulteti univerze v Halleju, Gren,<sup>38</sup> sta kritizirala Darwina. Darwinove ideje je sprejel Škot Hutton,<sup>39</sup> ki ga je Darwin leta 1774 vpeljal v Mesečevo družbo v Birminghamu. Zagovarjal jih je še Cavallo,<sup>40</sup> ki je leta 1782 zaslovel s preizkušanjem papirnatih balonov.<sup>41</sup> Bil je član kraljeve akademije v Neaplju, leta 1803 pa se je naselil v Londonu. Več Cavallovih del je Gruber lahko našel v Zoisovi ljubljanski knjižnici.

Gruber je kritiziral Darwinove domneve, saj se mu niso zdele dovolj podprte s poskusi. Sprejel je Franklinovo idejo o električni naravi prevajanja toplote. Franklinova pisma je citiral z nemškim naslovom.<sup>42</sup> Bržkone jih je bral v nemškem prevodu, ki so ga ljubljanski jezuiti nabavili leta 1761, tri leta po natusu. Ž. Zois je imel v svoji knjižnici francoski prevod Franklinovih del, v katerem je prevajalec kritiziral Franklinovo teorijo.

Franklinovo teorijo je s poskusi podprl Saussure. Saussurove barometre posebne izdelave so prav v tem času nabavili na liceju v Ljubljani. Med letoma 1762 in 1784 je bil Saussure profesor filozofije na akademiji v Ženevi. Med letoma 1758 in 1779 je vneto raziskoval geologijo in meteorologijo alpskih ledenikov. Prvi se je povzpел na vrh Mont Blanca leta 1787. Njegov sin, Nicolas Théodore de Saussure (1767–1845), je pojasnil fotosintezo, ki jo je leta 1779

*Bemerkungen über H. Erasmus Darwins Folgerungen aus Versuchen auf die Erzeugung der Kälte durch die mechanische Ausdehnung der Luft u. s. w. Journal der Physik 1 Heft S. 73.*

v o n

*Herrn Abbé Gruber in Prag.*

**D**arwins Schluss (S. 77. §. 5.) „dass (zufolge den Versuchen mit der Luftpumpe) die Luft in allen Umständen, wo sie mechanisch ausgedehnt wird, die Fähig-

Slika 3: Naslovna stran Gruberjeve kritike Darwina iz leta 1791

odkril Nizozemec Jan Ingenhousz (1730–1799) na Dunaju, tik pred vrtnitvijo v London. Gruber je Saussurova popotovanja navedel z nemškim naslovom, saj je bral njegovo delo v prevodu, ki je izhajal med letoma 1784 in 1796. Saussure je objavljaj meritve s posebnim higrometrom na las, izoliranim pod zvonom. Določal je kvaliteto zraka z evdiometrom na dušikov oksid (NO), ki so ga tiste čase imeli za prav tako pomembno eksperimentalno napravo kot termometer ali barometer. Podobno kot Volta je imel izparevanje za vir elektrike v ozračju.<sup>43</sup>

Gruber se ni strinjal z Darwinom, da mehansko raztezanje jemlje toploto telesom. Menil je, da redčenje tekočega kalorika samo zase vpliva na telesa v bližini. Po Gruberju gostejši zrak ne oddaja toplote okolici. Pri računih je uporabil svoje tri leta starejše meritve odvisnosti vrelišča vode od zunanjega tlaka.<sup>44</sup> Pri raziskovanju razmerij med prostorninami vodne pare in zraka se je skliceval na svojo razpravo iz leta 1790, v kateri je naelektrene oblake opisal kot toplotne izolatorje.<sup>45</sup> Z domnevo o mrzlih višjih delih ozračja je pojasnil nastanek toče. Pravilno je ugotavljal, da je v ozračju podobno plimovanje kot v oceanih.

Darwin je domneval, da raven živega srebra v barometru določa tlak spodnjih elastičnih plasti zraka. Na tlak vpliva še dež, ki med padanjem spremeni količino kisline (CO<sub>2</sub>) v ozračju in z njo gostoto zraka. Gruber se je pri vzrokih za spreminjanje višine živega srebra v barometru ob deževju skliceval na svojo

<sup>33</sup> Sir John Leslie (\* 1766; † 1832)

<sup>34</sup> John Murray (\* 1778 Edinburgh; † 22. 7. 1820 Edinburgh)

<sup>35</sup> Fox, 1971, 48–49, 52–53, 158

<sup>36</sup> Verjetno Samuel Fox, mož Erasmusove sorodnice Anne Darwin in oče politika Williama Darwina Foxa

<sup>37</sup> Schiffer, 2003, 104

<sup>38</sup> Friedrich Albrecht Carl Gren (\* 1760; † 1798)

<sup>39</sup> James Hutton (\* 1726; † 1797)

<sup>40</sup> Italijan Tiberio Cavallo (\* 1749; † 1809)

<sup>41</sup> Fox, 1971, 57, 59, 337; Rosenberger, 1890, 74

<sup>42</sup> Gruber, 1791, 189

<sup>43</sup> Gruber, 1791, 191; Rosenberger, 1890, 70, 523

<sup>44</sup> Gruber, 1791, 190

<sup>45</sup> Gruber, 1791, 192; Gruber, 1790, *Ueber die Bestandtheile*

potopisno razpravo, ki jo je dal "pravkar" natisniti v Dresdenu. Napisal jo je skupaj z Gerstnerjem in drugimi sodelavci pri znanstveni družbi v Pragi. Model ozračja je ponazoril z rezultati poskusov z zračno črpalko. Podobno zračno črpalko je G. Gruber pozneje junija 1799 razstavil v prostorih Akademije v Sankt Peterburgu in požel občudovanje ruskih dostojanstvenikov.

Kritiki Darwina se je v končni opombi k Gruberjevi razpravi pridružil še izdajatelj njegovega dela Gren, ki je pred tem v isti reviji natisnil prevod Darwinove razprave. Po Grenu izgube toplote ob redčenju zraka ni mogoče pojasniti z mehanskimi pojavi v zraku na Darwinov način. Gren se je strinjal z Gruberjem, da pojav povzroča toplotni fluid, kalorik.<sup>46</sup> Gren in Gruber sta bila tako zelo zaverovana v tedaj prevladujočo teorijo kalorika, medtem ko je bil Darwin bolj previden. Gren in Gruber sta verjela v dinamično teorijo Boškovića in Kanta in ne v atome. Gren je objavil priročnika fizike in kemije po idejah Immanuela Kanta.<sup>47</sup> Izdajal je revijo *Journal der Physik* med letoma 1790 in 1794, pozneje pa *Neues Journal der Physik* do leta 1798. To sta bili predhodnici *Annalen der Physik*, vodilne nemške fizikalne revije devetnajstega stoletja. Gren je menil, da je novo Lavoisierjevo kemijo mogoče združiti s starejšim Stahlovim flogistonom; zato ga je kritiziral nasprotnik flogistona, Nemeec švicarskega rodu Girtanner.<sup>48</sup>

Z adiabatnimi pojavi so konec 18. stoletja pojasnjevali predvsem meteorološke pojave. V francoskem jeziku so objavljali malo poročil. Chaptal<sup>49</sup> je leta 1790 poročal o Cullenovem raziskovanju zračne črpalke, vendar je pojav pomotoma pripisal izparevanju.<sup>50</sup> Švicar Pictet,<sup>51</sup> znan po raziskovanju odboja infrardečih žarkov, je leta 1792 raziskal adiabatne pojave ob nastajanju megle pri antičnem Heronovem reakcijskem gorilniku, ki so ga nabavili tudi ljubljanski jezuiti leta 1755. Pictet je po teoriji kalorika menil, da se toplota izloči iz plina kot voda iz gobe. Bil je Saussurejev učenec in prijatelj in je po njem podedoval katedro za filozofijo na univerzi v Genevi.<sup>52</sup> Pictet je bil bližnji prijatelj grofa Rumforda,<sup>53</sup> podobno kot naš Jurij Vega. Chaptal je bil sin apotekarja, in

sprva zdravnik ter profesor kemije v Montpellierju; med letoma 1800 in 1804 je kot Napoleonov notranji minister krojil novo evropsko politiko skupaj z Gabrijelom Gruberjem.

Delamétherie je prevzel urejanje revije *Journal de physique*, ki jo je Abbé Rozier<sup>54</sup> ustanovil leta 1772. V njej je Delamétherie objavil Pictetove ideje, vendar je napačno razumel ugotovitev, da je mogoče ohlajanje stopnjevati z dodajanjem majhnih količin vode v vakuumsko posodo. Delamétherie je imel adiabatno ohlajanje za pojav, podoben izparevanju etra, podobno kot Chaptal; ni pa upošteval Pictetovih domnev. Delamétherie je bil iz pomembne francoske rodovine v La Clayette, leta 1800 pa je prevzel katedro za naravoslovje na Francoskem kolegiju v Parizu.

Delamétherijevo napako je popravil rudarski inšpektor Arsène Nicolas Baillet, ki je poučeval na rudarski šoli v Parizu. V dveh vzporednih poročilih je dojel pomen Pictetovega odkritja in ga povezal z opisi rudniške črpalke v Schemnitzu. Sprejel je domnevo Crawforda<sup>55</sup> o naraščanju kapacitete plina z zmanjševanjem njegove gostote.

Mladi nemški poet in novelist Arnim<sup>56</sup> je kot študent matematike v Göttingenu z Nemcem lastno natančnostjo povzel raziskave svojih predhodnikov o širjenju plinov v vakuumu. Nekdanji duhovnik in Jakobinec Jacques Michel Coupé je z adiabatnimi pojavi skušal pojasniti nedavne nenadne večdnevne pojave mraza in vročine v Franciji, podobno kot pred njim Darwin. Mollet<sup>57</sup> iz Aixa, profesor fizike na centralnih šolah, poznejši univerzi v Lyonu, je med redkimi citiral Coupéjeva raziskovanja. Francozi se niso v večji meri zanimali za adiabatne pojave, dokler jih ni Laplace in za njim Biot uporabil za pojasnitev pomembnega fizikalnega problema računanja hitrosti zvoka v zraku leta 1802.<sup>58</sup>

Dalton<sup>59</sup> je z natančnimi poskusi ponovno predstavil celotni Pictetov problem. Dvig temperature pri širjenju v praznem prostoru je po principih glasgowskega profesorja Irvina,<sup>60</sup> dopolnjenimi s teorijo kalorika, pojasnil z večjo specifično toploto vakuuma od specifične toplote enake prostornine zraka. Domneva je bila ovržena z meritvami Delarochea<sup>61</sup> in

<sup>46</sup> Gruber, 1791, 197

<sup>47</sup> Solovjev, 1983, 399; Lind, 1992, 318, 364–365, 375

<sup>48</sup> Christoph Girtanner (\* 1760; † 1800 (Paušek-Baždar, 1994, 26))

<sup>49</sup> Jean Antoine Claude Chaptal grof de Chanteloup (\* 4. 6. 1756 Nogaret; † 30. 7. 1832 Pariz)

<sup>50</sup> Fox, 1971, 49, 79

<sup>51</sup> Marc Auguste Pictet (\* 1752; † 1825)

<sup>52</sup> Fox, 1971, 51

<sup>53</sup> Benjamin Thomson grof Rumford (\* 1758; † 1814)

<sup>54</sup> Abbé François Rozier (\* 24. 1. 1734 Lyon; † 29. 9. 1793 Lyon)

<sup>55</sup> Adair Crawford (1749; † 1795)

<sup>56</sup> Ludwig Achim von Arnim (1781; † 1831)

<sup>57</sup> Joseph Mollet (1756; † 1829)

<sup>58</sup> Fox, 1971, 52, 79–81

<sup>59</sup> John Dalton (1766; † 1844)

<sup>60</sup> William Irvin (1743; † 1787)

<sup>61</sup> François Delaroche (1775; † 1815)

Bérarda<sup>62</sup> leta 1812, ki jih je nagradila pariška akademija.<sup>63</sup>

### 3 SPECIFIČNA TOPLOTA PLINOV V TEORIJI KALORIKA

Specifične toplote je težje meriti pri plinih kot pri kapljevinah in trdninah. Prve pomembnejše meritve je objavil Crawford leta 1779 in 1783. Eno medeninasto posodo je izčrpal, v drugi enaki pa je pustil zrak. Posodi je segreval in potapljal v enaka kalorimetra. Meril je naraščanje temperature kalorimetra in tako določil specifično toploto zraka pri konstantni prostornini. Rezultat je bil le za 3 % višji od sodobnega. Vendar je imela medeninasta posoda veliko večjo maso od merjenega plina, zato natančnost meritve ni bila visoka.<sup>64</sup> Crawfordovih meritev tako niso jemali resno, vse dokler jih ni leta 1808 in 1842 analiziral Dalton. Dalton je Irvinovo teorijo o sorazmernosti med specifično toploto v telesu uskladi s svojo teorijo kalorika, ki je bila sicer tuja tako Irvinu kot Crawfordu.<sup>65</sup> Crawford je menil, da njegove meritve potrjujejo Irvinovo teorijo.

Ledni kalorimeter sta sestavila Lavoisier<sup>66</sup> in Laplace pozimi 1782/83 in ga opremila z navodili za določanje specifične toplote plinov. Njuna meritve specifične toplote pri konstantnem tlaku presega sodobno vrednost za 36 %.<sup>67</sup>

Crawford, Lavoisier in Laplace ob koncu osemnajstega stoletja niso razlikovali specifične toplote pri

konstantnem tlaku od tiste pri konstantni prostornini. V zadnjih letih prvega cesarstva pa so francoski raziskovalci razliko že poznali. Zanimal jih je predvsem vpliv specifičnih toplot na hitrost zvoka. Od tod nagradna naloga francoskega nacionalnega instituta, ki je januarja 1811 obljubljal 3000 frankov za: "Določitev specifičnih toplot plinov, posebno kisika, dušika in nekaterih sestavljenih plinov ter primerjava s specifično toploto vode (...)"

Nagrado naj bi podelili leta 1813. Predloženi sta bili dve pomembni razpravi. Clément<sup>68</sup> in njegov bratranec Désormes<sup>69</sup> nista bila nagrajena, češ da dobljenih rezultatov nista primerjala s specifično toploto vode. V razpravi, objavljeni šele leta 1819, sta se pritoževala kot žrtvi določene znanstvene politike. Vendar sta imela tovarno v Verberieju in predavateljski službi v Parizu, tako da jima nepravilni rojaki vendarle niso mogli do živnega.

V resnici so njune meritve nasprotovale temeljnemu principom Gay-Lussacovega<sup>70</sup> dela zadnjih let; to pa seveda ni moglo ostati brez posledic. Namesto domnev Laplaceovega kroga sta zagovarjala irvinistično teorijo Daltona in z njo nasprotovala zmagovitima tekmečema Delarochu<sup>71</sup> in Bérardu.<sup>72</sup> Merila sta tako, da sta zaprla posodo, polno zraka, povezano z vodnim manometrom in vakuumsko črpalko. Tlak v posodi sta znižala za približno centimeter živosrebrnega stolpa, torej na 0,987 Pa. Ventil sta za kratek čas odprla, da sta se zunanji in notranji tlak izravnala. Nato sta ventil zaprla. Zaprti plin je izgubljal toploto. Z manometrom

**Preglednica 2:** Pomembnejše zgodnje meritve specifičnih toplot v kcal/(kg K)

Avtorji	Leto		Merilna naprava	Merjena specifična toplota	Merjeni plini	Rezultati za zrak	Uporaba v teoriji
	meritve	objave					
Crawford		1779, 1788	zaprte posode namaka v kalorimetru	<i>c</i>	Zrak	0,179	Dalton 1808
Lavoisier in Laplace		1783	ledni kalorimeter	<i>C</i>	Zrak	0,33	
Dalton		1808, 1842	enako kot Crawford				
Delaroche in Bérard	1812	1813	pretočni kalorimeter	<i>C</i>	Razni	0,267	Laplace 1816 <i>C/c</i> = 1,5
Clément in Desormes	1812	1819	adiabatno raztezanje	<i>C</i> in <i>c</i>	Razni		Poisson 1823
Gay-Lussac in Welter		1822	neobjavljeno	<i>C/c</i>	Zrak	1,3748	Laplace 1823
Regnault		1853, 1862	pretočni kalorimeter	<i>C</i>	Razni	0,2377	Clausius 1862
Sodobni rezultati						<i>C</i> = 0,2420 <i>c</i> = 0,173	

<sup>62</sup> Jacques Etienne Bérard (1789; † 1869)

<sup>63</sup> Fox, 1968, 191, 196; Kuhn, 1958, 134–135

<sup>64</sup> Mach 1919, 195 in Finn 1964, 11

<sup>65</sup> Fox 1968, 192, 196–197

<sup>66</sup> Antoine Laurent Lavoisier (\* 1743; † 1794)

<sup>67</sup> Fox, 1968, 201; Finn, 1964, 11; Lavoisier, Laplace, 1982, XVI, 39

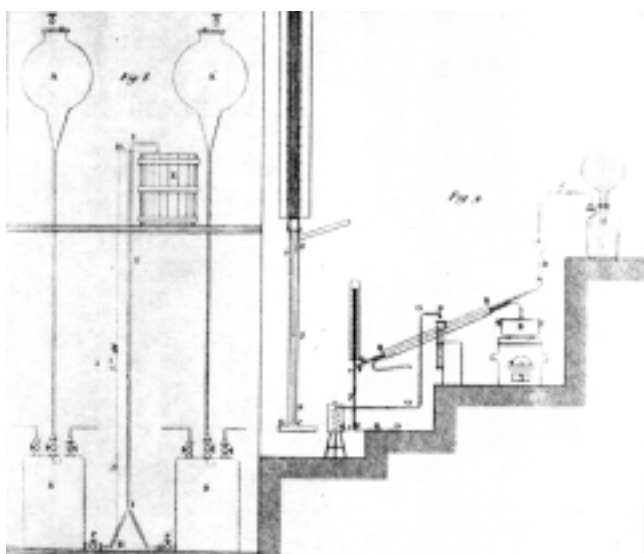
<sup>68</sup> Nicholas Clément (1778/79; † 1841 Pariz)

<sup>69</sup> Charles-Bernard Désormes (1777; † 1862)

<sup>70</sup> Joseph Louis Gay-Lussac (\* 1778; † 1850)

<sup>71</sup> Francois Delaroche (\* 1775; † 1813 Pariz)

<sup>72</sup> Fox, 1971, 138, 150. Jacques Étienne Bérard (\* 12. 10. 1789 Montpellier; † 1869)



**Slika 4:** Merilna naprava Delarocha in Bérarda iz leta 1812 (Fox, 1971, 138–139, plošča 6)

sta merila padec tlaka zaprtega plina, ki je določal prirastek temperature med odpiranjem ventila. V drugem delu poskusa sta steklenico s plinom namočila v kalorimeter tako, da se je plin raztegnil proti vodnemu manometru. Raztezek je meril specifično toploto plina pri stalnem tlaku. Z malo spremenjenim postopkom sta lahko merila relativne specifične toplote pri treh različnih tlakih, nižjih od navadnega.

Iz prvega poskusa sta Clément in Désormes lahko izračunala specifično toploto pri konstantni prostornini. Če je  $T_2$  zunanja temperatura,  $T_1$  pa temperatura posode po zaprtju ventila in izenačenju tlaka z atmosferskim tlakom  $p_1$ , velja:

$$T_1 = (C/c) T_2$$

Če z manometrom izmerimo končni tlak  $p_3$ , velja po idealni plinski enačbi:

$$p_1 - p_3 = (R \rho/M)(T_1 - T_2)$$

$$C - c = R/M$$

$$c = (\rho T_2) (R/M)^2 / (p_1 - p_3)$$

Tako sta Clément in Désormes merila specifično toploto pri konstantni prostornini in pri konstantnem tlaku. Tudi v tem sta se razlikovala od Delarocha (1813), ki se mu Crawfordova specifična toplota pri konstantni prostornini ni zdela "specifična toplota v pomenu, kot jo (navadno) dajemo tej besedi, saj se tako zaprti plini ne morejo ne širiti, ne utekočiniti".<sup>73</sup> Pol stoletja pozneje je bil način popolnoma spremenjen, saj je imel Clausius<sup>74</sup> specifično toploto pri

<sup>73</sup> Finn, 1964, 12

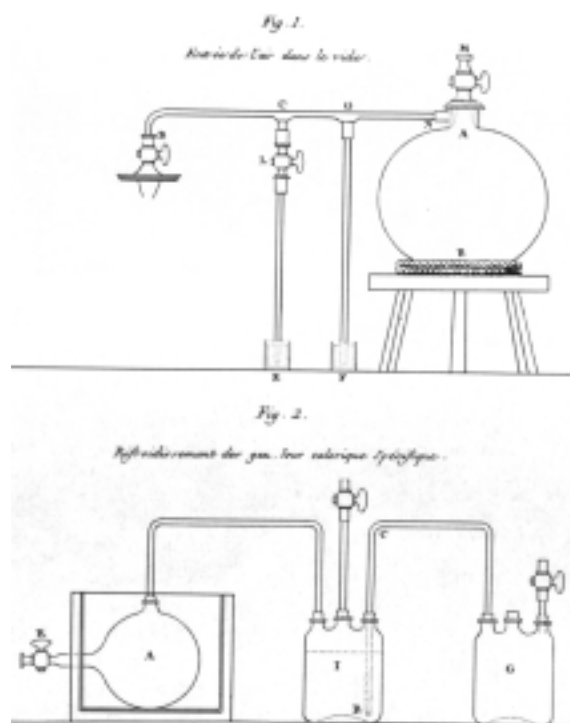
<sup>74</sup> Clausius 1862, ponatis 1864, 278

<sup>75</sup> Pierre Louis Dulong (\* 1785; † 1838)

<sup>76</sup> Alexis Thérèse Petit (\* 1791; † 1820)

<sup>77</sup> Daltonov zapis v dnevnik junija 1800; Fox, 1968, 191

<sup>78</sup> Henri Victor Regnault (\* 1810; † 1878)



**Slika 5:** Vakuumska merilna naprava Clémenta in Désormesa iz leta 1812 (Fox, 1971, 142–143, plošča 7)

konstantni prostornini ( $c$ ) za "wahre (Wärmecapacitat)".

Nagrada Instituta sta dobila Delaroché in Bérard za svoje meritve specifičnih toplot iz leta 1812, objavljene naslednje leto. Njuni rezultati so nasprotovali Irvinovi teoriji, podobno kot ugotovitve Dulonga<sup>75</sup> in Petita<sup>76</sup> o obratni sorazmernosti specifičnih toplot in atomskih mas kovin iz leta 1819. Podobno Delarochu in Bérardu sta tudi Dulong in Petit ugotavljala, da meritve ne potrjujejo sorazmernosti med spremembami specifičnih toplot in sprejemanjem ali oddajanjem toplote med kemičnimi reakcijami. Specifična toplota potem seveda ni sorazmerna vsebovani toploti, kot je napovedovala Irvinova teorija v Daltonovi inačici, ki je temeljila na kaloriku. Obe teoriji kalorika, Daltonova irvinistična in Delaroché-Bérardova, sta imeli tudi skupne točke. Obe sta napovedovali, da ima vakuum višjo specifično toploto od zraka enake prostornine. Delaroché in Bérard sta rezultate svojih meritev razložila tako, da z nižanjem tlaka narašča specifična toplota, saj kalorik lažje prodira v prazen prostor.<sup>77</sup>

Trditve Delaroché in Bérarda so vse do meritev Regnaulta,<sup>78</sup> objavljenih leta 1853 in pozneje, opredeljevale razmišljanja o specifičnih toplotah plinov.



Napačno tolmačenje njihovih rezultatov je tako zapeljalo celo generacijo raziskovalcev.

Oglejmo si podrobneje meritev Delarocha in Bérarda. Sodobnega bralca velja opozoriti, da število objavljenih decimalnih mest v njihovih rezultatih močno presega natančnost njihovih meritev. To je bilo pač popolnoma v skladu s tedanjimi navadami v fiziki, danes pa se seveda sliši dokaj čudno.

V pretočnem kalorimetru Delarocha in Bérarda je po zaviti cevi pritekalo konstantni masni tok plina s konstantnim tlakom in temperaturo  $T_1$  v kalorimeter in je odtekal s temperaturo  $T_2$ . Ob tem se je kalorimeter segrel s temperature  $T_3$  na temperaturo  $T_4$ . Velja:

$$m_g \cdot c_g \cdot (T_1 - T_2) = m_a \cdot c_a \cdot (T_4 - T_3)$$

Indeks  $g$  se nanaša na plin, indeks  $a$  pa vodo v kalorimetru.<sup>79</sup> Po tej enačbi so določali specifično toploto plina pri konstantnem tlaku ( $c_g$ ).

Delarocha in Bérard sta raziskovala odvisnost specifične toplote od gostote plina. Poskus sta opravila tako, da je lahko zrak tekkel v kalorimeter pri dveh različnih tlakih. Prvi je meril 0,974 bar, drugi pa 1,322 bar. Objavila sta le dve meritvi; pri obeh je bila specifična toplota pri višjem tlaku večja v razmerju 1 : 1,2127 oziroma 1 : 1,2665. Ker sta si tlaka v razmerju 1 : 1,357, mora imeti plin manjšo specifično toploto pri višjem tlaku. Specifična toplota se je s povišanjem tlaka zmanjšala v razmerju 1 : 0,913.

Rezultat Delarocha in Bérarda se za manj kot 10 % razlikuje od sodobnih meritev. Danes na tako majhnem tlačnem intervalu pričakujemo komaj zaznavno zmanjšanje specifične toplote plina. Napaka ni bila velika, imela pa je usodne posledice. Rezultat Delarocha in Bérarda je bil namreč v skladu s pričakovanji tedanje teorije, po kateri stiskanje snovi ovira prodiranje kalorika v prostor med molekulami. Takšno teorijo je zagovarjal tudi vodilni francoski raziskovalec Laplace, ki je leta 1816 napačne rezultate Delarocha in Bérarda uporabil v svoji teoriji hitrosti zvoka. Laplaceove teorije so bile nadvse vplivne in so po njegovih napovedih radi prikrojevali celo rezultate meritev.

Nagrada pariškega Instituta je pomenila tako pomembno odlikovanje, da meritev Delarocha in Bérarda več kot tri desetletja niso resno preverjali, čeprav so druge teorije in poskusi ponujali popolnoma nasprotno sklepe o naravi specifičnih toplot plinov. Rezultatom Delarocha in Bérarda je nasprotovala teorija hitrosti zvoka Poissona<sup>80</sup> iz leta 1808 in meritve razmerja med specifičnima toplotama Gay-Lussaca in

Welterja. Ta<sup>81</sup> nista objavila podrobnosti o svojih meritvah iz leta 1822, bržkone pa sta merila podobno kot Clément in Desormes. Njune rezultate je uporabil Laplace leta 1823 v svoji novi teoriji zvoka.

Rezultati Delarocha in Bérarda so se ohranili celo nekoliko dlje kot teorija kalorika, ki ni preživela srede 19. stoletja. Bili so osnova za mnoga teoretična razmišljanja. Še leta 1816 je bil Biot v Parizu prepričan, da so dotedanje meritve premalo natančne za postavitev prepričljive teorije o razmerju med specifičnimi toplotami plinaste spojine in njenih komponent ("Dei gaz componenti e gaz composto").<sup>82</sup> Leta 1816 in 1817 je torinski profesor Avogadro<sup>83</sup> v Milanu objavil prav takšno teorijo. Analiziral je meritve specifičnih toplot različnih plinov, ki sta jih poleg opisane meritve objavila Delarocha in Bérard.

Kljub velikim odmikom v nekaterih primerih je Avogadro<sup>84</sup> verjel v veljavnost enačbe:

$$c^2 = \sum p_i \cdot c_i^2$$

kjer bi Avogadrov simbol  $c$ , uporabljen za "calore specifico riferito al volume" danes takole zapisali:

$$c = c_p \cdot \rho / (c_p(\text{zrak}) \cdot \rho(\text{zrak}))$$

Količine  $z$  indeksom "i" se nanašajo na komponente spojine, uteži  $p_i$  pa so relativni prostorninski deleži oziroma relativno število molekul posameznih elementov. Tako bi za ogljikov monoksid CO, ki s kisikom O<sub>2</sub> tvori ogljikov dioksid CO<sub>2</sub>, veljalo:

$$(c \cdot \rho(\text{CO}))^2 + (1/2)(c \cdot \rho(\text{O}_2))^2 = (c \cdot \rho(\text{CO}_2))^2$$

Podobno enačbo je Dulong zapisal še leta 1830.<sup>85</sup> Sodobne meritve kažejo, da je pri ogljikovem dioksidu vsota na levi za 20 % manjša od desne strani enačbe. Z Avogadrovo enačbo za specifično toploto ogljikovega dioksida je dobil naslednje rezultate:

$$(cd(\text{CO}))^2 + (1/2)(cd(\text{O}))^2 = 1,3 \cdot 10^6 \text{ (J/(K}^3 \text{ m}^2 \text{))}$$

$$(cd(\text{CO}_2))^2 = 1,6 \cdot 10^6 \text{ (J/(K}^3 \text{ m}^2))$$

Še zanimivejše je bilo Avogadrovo pisanje o afiniteti za kalorik ("affinita per calorico",  $a$ ) pri plinih:

$$a = (c^2/d)$$

kjer je:

$$d = \rho/\rho(\text{zrak})$$

Iz zapisanih Avogadrovih enačb sledi, da je afiniteta za kalorik pri spojini kar enaka vsoti afinitet njenih sestavin.<sup>86</sup>

<sup>79</sup> Mach, 1919, 196

<sup>80</sup> Denis Poisson (\* 1781; † 1840)

<sup>81</sup> Jean Joseph Welter (\* 1763; † 1852)

<sup>82</sup> Avogadro 1816/17, ponatis 1911, 106

<sup>83</sup> Amedeo Avogadro (\* 1776; † 1856)

<sup>84</sup> Avogadro 1816/17, ponatis 1911, 103

<sup>85</sup> Avogadro, 1911, CXV

<sup>86</sup> Avogadro 1816/17, ponatis 1911, 111

$$a_i = \sum a_i \cdot v_i$$

$v_i$  so masni deleži elementov v spojini. Podobno enačbo uporabljamo še danes, le Avogadrovo afiniteto za kalorik "a" je treba nadomestiti s specifično toploto.

Avogadro je zapisal enačbo, ki povezuje fizikalne in kemične lastnosti plinov:

$$c = (a \cdot d)^{1/2} = K \cdot (m \cdot a)^{1/2}$$

$m$  je masa molekule,  $K$  pa konstanta. Enačbo je ob znani Avogadrovi hipotezi iz leta 1811 mogoče izpeljati iz zgornjih trditev. Avogadro leta 1816/17 ni obravnaval specifične toplote pri konstantni prostornini. Te sicer še niso znali neposredno meriti, vendar bi jo lahko izračunal iz hitrosti zvoka po teoriji Poissona in Laplacea. Vendar je uporabne meritve za enoatomne pline objavil šele Dulong; Avogadro jih je uporabil v tretjem delu svojega najobsežnejšega spisa *Fisica dei corpi imponderabili* leta 1838.<sup>87</sup>

Celo sloviti Carnot<sup>88</sup> je bil nekritičen do meritev Delarocha in Bérarda, čeprav je nanj vplival tudi njun nasprotnik Clément. Njuno napačno izmerjeno odvisnost specifične toplote zraka od tlaka je v svoji, pozneje sloviti knjigi iz leta 1824<sup>89</sup> razširil kar na celotno območje tlakov med 1/1024 in 1024 bar. Na tem intervalu tlakov naj bi se po Carnotu specifična toplota zraka zmanjšala kar za 11,5-krat! Tako visoke tlake je dosegal šele dunajski zdravnik Johann August Natterer (1821–1901) dvajset let po natisu Carnotove knjige! Med študijem medicine na Dunaju je Natterer že aprila 1844 napovedoval, da bo raziskal obnašanje plinov pri tlakih do 2000 bar. Novembra 1850 je Natterer opisal prve poskuse pri 1000 bar. O tolikšnih tlakih je tako Carnot leta 1824 razpravljajal četrto stoletja prezgodaj. Ob gmotni podpori dunajske Akademije in s sodelovanjem dopisnega člana Akademije (od 1. 2. 1848), zoologa in doktorja medicine Ludwiga Redtenbacherja, rojenega leta 1814 v Kirchhoffu, je Natterer že leta 1851 dosegel tlak 3600 bar. Tri leta pozneje je Natterer objavil natančne meritve petih različnih plinov pri tlakih do 2790 bar, ki jih je navajal tudi Andrews. Ludwig Redtenbacher je bil brat raziskovalcev "dynamid" Jacoba<sup>90</sup> in Josefa Redtenba-

cherja.<sup>91</sup> Jacob je začel svoja raziskovanja kot asistent Arzbergerja, ki je raziskoval tekoče vode in ladje pri pouku mehanike in strojništva na dunajskem politehničnem inštitutu.<sup>92</sup>

S splošnim priznanjem rezultatov meritev Delarocha in Bérarda so raziskovalci dali odločilen udarec Irvinovi teoriji. Dalton se je Irvinovi teoriji odrekel šele leta 1827, ko je sam ponovil poskuse Delarocha in Bérarda.<sup>93</sup> Obe nasprotujoči si teoriji sta ostali v območju domneve o ohranitvi kalorika. V zgodnji termodinamiki pa so raziskovalci končno zavrnili tudi kalorik sam.

Prve poskuse proti ohranitvi kalorika sta objavila že poznejši grof Rumford leta 1781 in 1798 in Davy.<sup>94</sup> Oba sta bila tesno povezana z začetki Royal Institution, kar je lahko vplivalo na soroden odklonilen odnos do kalorika pri obeh raziskovalcih. V obravnavanem času so za sodobni "idealni" plin uporabljali izraz "permanentni". Menili so namreč, da kisik, dušik, vodik in nekatere druge pline sploh ni mogoče utekočiniti. Prvi dvomi v poskuse Delarocha in Bérarda so se pojavili šele leta 1850, in to hkrati kar pri treh raziskovalcih: pri Joulu, Rankinu in Clausiusu. Joule<sup>95</sup> je že na začetku eksperimentalnega dela prišel na misel, da je toploto mogoče izraziti v enotah dela. Vendar njegovi poskusi sprva niso prepričali niti Williama Thomsona<sup>96</sup> in Helmholtza, čeravno sta se oba nagibala k sorodnim idejam.

Škot Rankine<sup>97</sup> si je na osnovi vrtnične teorije zgradbe molekul zamislil toploto kot gibanje delcev snovi. Joulove poskuse je kljub temu odklanjal in je mehanični ekvivalent toplote raje izračunal iz meritev specifične toplote zraka pri konstantnem tlaku. Uporabil je meritve Delarocha in Bérarda podobno kot Mayer<sup>98</sup> osem let pred njim. Rankinov račun specifične toplote zraka je bil v skladu z meritvami Regnaultove skupine, ki so bile objavljene tri leta pozneje.

Clausius je leta 1850 postavil teorijske ugotovitve pred eksperiment. Trdil je, da morata biti pri "permanentnem" plinu obe specifični toploti neodvisni od tlaka in temperature v nasprotju z meritvami Delarocha in Bérarda.

<sup>87</sup> Avogadro 1816/17, ponatis 1911, 118; Dulong, 1829, 113; Morselli, 1984, 314–315

<sup>88</sup> Sadi Carnot (\* 1796; † 1832)

<sup>89</sup> Carnot, 1953, 63; Fox, 1971, 183–184

<sup>90</sup> Jacob Ferdinand Redtenbacher (\* 1809; † 1863)

<sup>91</sup> Natterer, Ann.Phys. (1844) 62: 134; Natterer, Wien.Ber. (1850) 5: 356; Natterer, Wien.Ber. (1851) 6: 568; Natterer, Wien.Ber. (1854) 12: 202; Natterer, Ann.Phys. (1855) 94: 436). Thomas Andrews (\* 1813; † 1885), 1869 (ponatis 1889, 296)

<sup>92</sup> Johann Arzberger (\* 1778; † 1835 (Hantschk, 1988, 128))

<sup>93</sup> Fox 1968, str 191 in 196. Daltonov zapis iz junija leta 1800 (Fox, 1968, 191) opisuje inačico Irvinove teorije, po kateri naj bi imel vakuum večjo specifično toploto od zraka enake prostornine. Ta ugotovitev ni bila v nasprotju z domnevo Delarocha in Bérarda, po kateri z nižanjem zračnega tlaka narašča njegova specifična toplota.

<sup>94</sup> Humphry Davy (\* 1778; † 1829)

<sup>95</sup> James Prescott Joule (\* 1818; † 1889)

<sup>96</sup> William Thomson (\* 1824; † 1907, od leta 1892 Lord Kelvin)

<sup>97</sup> William John Macquorn Rankine (\* 1820; † 1872)

<sup>98</sup> Julius Robert Mayer (\* 1814; † 1878)

Carnot je že leta 1824 vedel, da je razlika med specifičnima toplotama konstanta. Poisson, Gay-Lussac in Welter so dognali, da je konstantno tudi njuno razmerje. Clausius je v svoji teoriji le še povezal obe ugotovitvi.<sup>99</sup>

Še zadnji dvom je izginil z meritvami Regnaultove pariške skupine, objavljenimi leta 1853. Uporabili so merilno metodo Delarocha in Bérarda iz leta 1812; toda rezultat je bil čisto drugačen. Specifična toplota zraka je ostala konstantna pri tlakih med 1 in 7,465 bar. Regnault je dokazoval, da se specifične toplote "permanentnih" plinov ne spreminjajo niti s temperaturo. Zato bi bilo v resnici zanimivo vedeti, kako bi Laplace in sodelavci raziskovali kalorik, če bi se kdo pol stoletja pred Regnaultom potrudil opraviti podobno skupino natančnih poskusov za določanje lastnosti plinov.<sup>100</sup>

Po zelo odmevnih poskusih Regnaultove skupine se je pokazalo, da povečanje tlaka ni ovira za "prodiranje toplote v snov". K opuščanju teorije o kaloriku so prispevala še raziskovanja toplotnih žarkov.<sup>101</sup> Zanje je bilo že po Herschelovih poskusih<sup>102</sup> leta 1800 znano, da imajo lastnosti svetlobe.

Ko se je v zgodnjih dvajsetih letih 19. stoletja valovna teorija uveljavila v optiki, so jo mnogi poskušali razširiti na teorijo toplote.<sup>103</sup> Toploto so si zamišljali kot neke vrste gibanje, kar je bilo v drugi polovici 19. stoletja mogoče opreti že na zakon o ohranitvi energije. Ta zakon je sploh v nasprotju s teorijo o ohranitvi kalorika, saj napoveduje spreminjanje toplote v gibanje vidnih teles. Nova teorija toplote se je tako krepila, medtem ko ji je stara dajala prostor.

Teorijo toplote, ki je postopoma izrinila teorijo kalorika, imenujemo termodinamiko. Ime "Termodinamik" je prvi uporabil poznejši predsednik dunajske Akademije Baumgartner v knjigi iz leta 1837.<sup>104</sup> Novo ime je postalo kmalu znano tudi na naših tleh, saj so to Baumgartnerjevo knjigo uporabljali kot učbenik fizike na gimnazijah v Ljubljani in Celovcu v šestdesetih letih 19. stoletja. Pojem "thermodynamics" je W. Thomson sprejel leta 1851.

Valovno teorijo toplote imamo lahko, po analogiji z optiko, za prehod od teorije kalorika k sodobnejšim

teorijam. Sama ni ponujala prepričljivega modela sil in delcev snovi, s katerim bi lahko nadomestila kalorik. Zato se je postopoma uveljavila ideja o gibanju in trkanju delcev snovi.

Ideja nikakor ni bila nova. Daniel Bernoulli (1700–1782) je leta 1738 opisal teorijo o gibanju molekul snovi kot edino sprejemljivo teorijo toplote.<sup>105</sup> Raziskovalci kot Lavoisier in Laplace leta 1783<sup>106</sup> ter Lamé<sup>107</sup> v učbeniku iz leta 1836 so imeli ta opis za enakovreden teoriji o kaloriku.

Kinetična teorija v sodobnem pomenu je postala veljavna fizikalna teorija šele po razpravah Kröniga leta 1856 in Clausiusa leto pozneje. Prvi raziskovalci nove teorije so, vključno s Poljancem Šubicem,<sup>108</sup> raziskovali predvsem pline.

#### 4 JOULE-THOMSONOVO OHLAJANJE

Hellove in Gruberjeve zgodnje poskuse so razvijali tako Britanci kot Francozi in Nemci. V Britaniji sta jih najprej dopolnila Cullen in Darwin, za njima pa Dalton, Joule, Thomson, Dewar<sup>109</sup> in končno Linde.<sup>110</sup> V Franciji je o poskusu poročal Jars, nato pa sta razmišljanje kot kritiko Leslija nadaljevala Humboldt in Gay-Lussac ter končno Mach.

Štiri desetletja po Daltonu je njegovo raziskovanje adiabatnih pojavov dopolnil njegov učenec Joule, pivovarnar iz Manchestera. Do bankrota leta 1854 je bil tretja generacija pivovarnarjev, oče pa mu je ob tovarni dal postaviti laboratorij. Leta 1843 je začel raziskovati širjenje plina v zaprtem sistemu. Plin je iz zbiralnika pod pritiskom skozi ventil adiabatno odtekal v drugi izpraznjen zbiralnik. Joule je poskus opisal kot širjenje zraka v vakuum brez opravljenega dela in brez dovedene toplote. Notranja energija in temperatura ostaneta nespremenjeni.

Leta 1844 je Joule poznal Cullenovo, Darwinovo in Daltonovo delo, Gay-Lussacovi<sup>111</sup> poskusi v Bertholetovem laboratoriju Arcueil (1801) pa so mu ostali skriti in jih je zato ponovil.<sup>112</sup> Gay-Lussaca je k poskusom spodbudila Leslijeva napačna domneva, da imajo vsi plini enake toplotne kapacitete; bil je to pač čas, ko so posamezne pline komaj začeli ločevati med seboj. Gay-Lussac je uporabljal dve bronasti posodi s prostorninama po 12 L in z dvema odprtinama. Nje-

<sup>99</sup> Truesdell 1980, 274

<sup>100</sup> Fox, 1971, 298–299

<sup>101</sup> Toplotne žarke imenujemo danes infrardeče valovanje

<sup>102</sup> William Herschel (\* 1738; † 1822)

<sup>103</sup> Brush 1976, 303

<sup>104</sup> Brush 1976, 322; Kangro 1976, 229

<sup>105</sup> Vdovičenko 1985, 256–257

<sup>106</sup> Lavoisier in Laplace 1783, 5–6

<sup>107</sup> Gabriel Lamé (\* 1795; † 1870)

<sup>108</sup> Simon Šubic (\* 1830; † 1903)

<sup>109</sup> James Dewar (\* 1842; † 1923)

<sup>110</sup> Karl Paul Gottfried von Linde (\* 1842; † 1934)

<sup>111</sup> Louis Joseph Gay-Lussac (\* 6. 12. 1778 St. Léonard v Limousin; † 9. 5. 1850 Pariz)

<sup>112</sup> Ames, 1898, V, 17

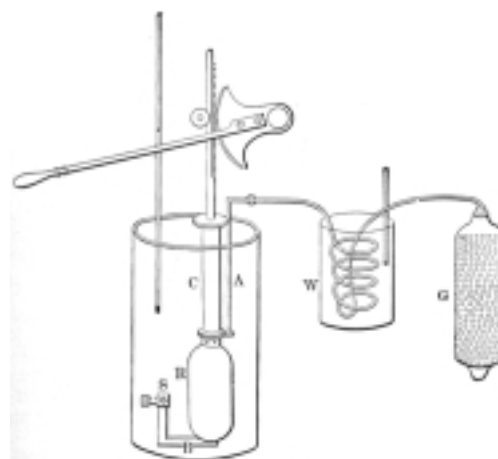
gov termometer je kazal do stotinke stopinje Celzija natančno; sprva je uporabljal termometer po idejah Rumforda in Leslija, pozneje pa je priredil sicer manj občutljivi termometer na alkohol. Ugotovil je, da se pri boljšem vakuumu osvobodi več toplote ob vdoru okoliškega plina. Zato je hotel najti zvezo med toploto, absorbirano v eni posodi, in toploto, osvobojeno v drugi posodi. Prav tako ga je zanimala odvisnost razlik temperatur od gostote zraka. Dokazal je, da se lažji vodik hitreje širi v vakuum od drugih plinov.<sup>113</sup>

Joule je svojemu učitelju Daltonu pripisal prve kvantitativne poskuse s širjenjem v vakuum; z njimi naj bi zanikal snovno naravo toplote.<sup>114</sup> Leta 1853 sta s Thomsonom opazovala pronicanje zraka skozi svilo. Uporabljala sta kompresijsko črpalko z dvojnimi hodoma, polmerom valja 4,5 inča in delovno dolžino hoda 9 inčev. Ob šestdesetih polnih udarcih na minuto je črpalka lahko vsako minuto odstranila po 16000 kubičnih inčev zraka. Zaradi mehanskega bata so bile izgube zaradi puščanja seveda velike; zato nista nikoli črpala več kot s polovično močjo.<sup>115</sup>

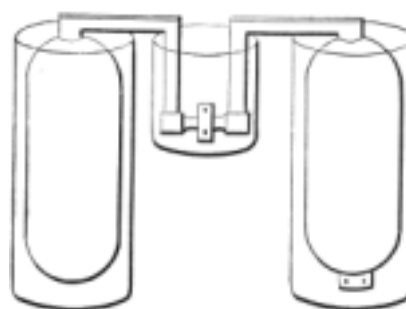
Pojav danes poznamo kot Joulovo ali prosto razpenjanje (ekspanzijo). K natančnejšim poskusom v odprtem sistemu je Joule leta 1852 pritegnil še Škota W. Thomsona; skupaj sta raziskala Joule-Thomsonovo ohlajanje. Vendar ga ni bilo mogoče pojasniti, dokler nista Irec Andrews in Nizozemec van der Waals<sup>116</sup> objavila, da se pri širjenju plina opravlja delo proti privlačnim silam med molekulami. Zato pride do spremembe temperature.<sup>117</sup>

Ohlajanje pri širjenju v prazen prostor je raziskoval še Ježičan Karel Robida.<sup>118</sup> Njegov primer za ponazoritev mešanja dveh plinov so bili napadalci, ki naskakujejo posadko trdnjave. V Joule-Thomsonovem poskusu se plini ohladijo pri širjenju v prazen prostor. Zato med delci plina nujno obstaja privlačna sila, ki se z večanjem medsebojnih razdalj manjša in hladi plin.

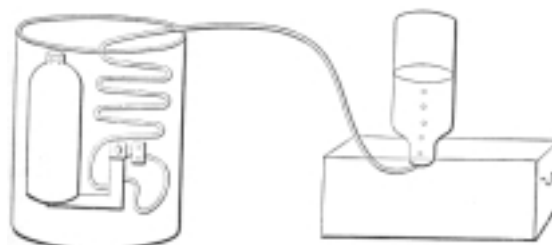
Večina plinov se pri navadnih temperaturah ohlaja med širjenjem v prazen prostor. Nekateri se pri tem segrevajo, med njimi tudi vodik in helij. Adiabatno hlajenje plinov ob širjenju v prazen prostor je postalo uporabno šele s Faradayevim načrtom za kondenzacijo vseh plinov; celo tistih, ki so dotlej veljali za permanentne. Izkazalo se je, da je prav širjenje plina v prazen prostor najprimernejši postopek za njegovo ohlajanje. Uporabljali so ga pri prizadevanjih za utekočinjanje zraka, vodika in helija v zadnji četrtini 19. stoletja. Danes ga uporabljamo v vseh domačih hladilnikih kompresorskega tipa; zanimiv je tudi za raziskovanje mikroskopskih lastnosti realnih plinov. V



Slika 6: Gay-Lussacova merilna naprava



Slika 7: Jouleovi merilniki iz leta 1845



Slika 8: Jouleova naprava za poskuse iz leta 1845

vseh teh sodobnih tehnologijah vidimo vgrajene poskuse našega Gruberja.

## 5 SKLEP

Polbrata Gabrijel in Tobija Gruber sta bila med vodilnimi raziskovalci v habsburški monarhiji. Svoj pečat sta pustila tudi pri raziskovanju ohlajanja plinov pri širjenju v vakuum. Razpravljala sta z najpomembnejšimi sodobniki, potegnili včasih s pravo in drugič znova z napačno stranjo in s tem proslavila slovensko fiziko daleč zunaj naših narodnostnih meja.

<sup>113</sup> Ames, 1898, 4, 6, 12

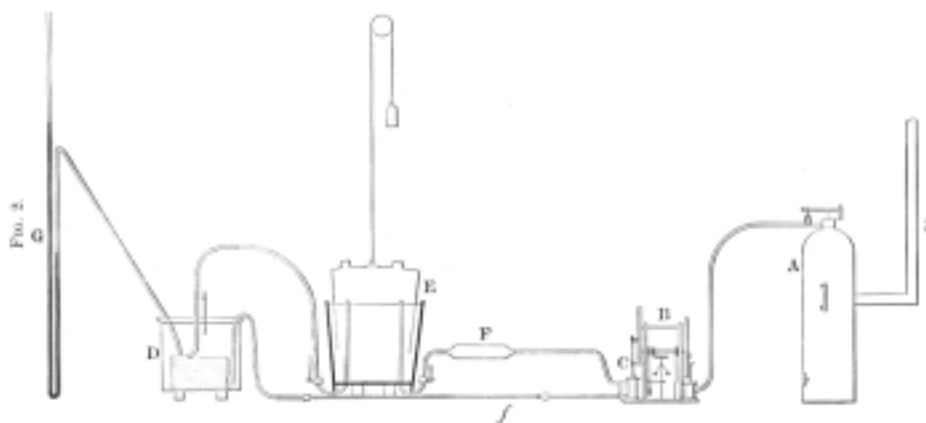
<sup>114</sup> Ames, 1898, 29

<sup>115</sup> Ames, 1898, 41, 88

<sup>116</sup> Johannes Diderik van der Waals (\* 1837; † 1923)

<sup>117</sup> Mendelssohn, 1977, 47–48; Ayber, 1965, 5

<sup>118</sup> Robida, 1865, 231



Slika 9: Jouleov in Thomsonov poskus iz leta 1862

## 6 LITERATURA

- Ames, Joseph Sweetman (ur.). 1898. The Free Expansion of Gases. *Memoirs by Gay-Lussac, Joule, and Joule and Thomson*. New York/London: Harper & Brothers
- Andrews, Thomas. 1869. The Scientific Papers of the Late Thomas Andrews, Vice President and Professor of Chemistry Queen's College Belfast. London
- Avogadro, Amedeo. 1911. *Opere Scelte di Amedeo Avogadro pubblicate dall R. Accademia delle scienze di Torino*. Torino: Unione tipografico-editrice Torinese
- Ayber, Refah. 1965. Thomson-Joule-Effekt von Methan-Wasserstoff- und Äthylen-Wasserstoff-Gemischen. Düsseldorf: Vereins Deutscher Ingenieure.
- Born, Ingnaß von. 22. 10. 1771. Wien 1771 (Recenzija Podove knjige). *Prager gelehrte Nachrichten*. 4: 57–59
- Brush Stephen G. 1976. *The kind of motion we call heat*. Amsterdam, New York, Oxford: North-Holland
- Carnot, Sadi. 1924. *Reflexions sur la puissance motrice du feu*. Paris. – Ponatis: 1953. Paris: A. Blanchard
- Clausius, Rudolph. 1864. *Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie*. Braunschweig
- Dulong, Pierre Louis. 1829. *Ann.Chim.* 41: 113
- Finn, Bernard S. 1964. Laplace and the Speed of Sound. *Isis*. 55: 7–19
- Fox, Robert. 1968. Dalton's Caloric Theory. *John Dalton & the Progress of Science*. Manchester: University Press. 187–202
- Fox, Robert. 1971. The Caloric Theory of Gases From Lavoisier to Regnault. Oxford: Clarendon Press
- Gerstner, Franz Joseph vitez. 1791. Zweyte Abteilung. Beobachtungen über den Gebrauch des Barometers bei Höhenmessungen. *Der Beobachtungen auf Reisen nach dem Riesengebirge*. 4: 271–309
- Gruber, Tobija. 1788. Versuche über die Ausdünstung des Wassers im leeren Raume des Barometers. *Böhm.Ges.* 4: 139–151
- Gruber, Tobija. 1790. Ueber die Bestandtheile der Atmosphäre in beziehung auf Dichtigkeit und Druck. *Böhm.Ges.* Ponatis: 1791. *Böhm.Ges.* Ponatis: 1791. Betrachtungen über die Bestandtheile der Atmosphäre (Considerationes de partibus constitutivis Atmosphaerae relate ad densitatem et pressuram). Neuere Abhandlungen. Wien und Prag: Degen. 1: 187–189. – Ponatis: 1791–1794. Johan Mayer, Sammlung Physikalisch Aufsätze, besonders d. Böhmschen Gesellschaft; Böhmschen Naturforscher)
- Gruber, Tobija. 1791. Bemerkungen über H. Erasmus Darwins Folgerungen aus Versuchen auf die Erzeugung der Kälte durch die mechanische Ausdehnung der Luft u.s.w. *Journal der Physik* 1 Heft S. 73, *Gren's J. Phys.* 3: 188–196
- Hantschk, Christian. 1988. Johann Joseph Prechtel und das Wiener Polytechnische Institut. Wien/Köln/Graz: Böhlav Verlag
- Kangro, Hans. 1976. Le developpement de la thermodynamique de Clausius á Planck. *Table ronde du CNRS: Sadi Carnot. Paris 1974*. Paris: Editions CNRS. 229–246
- Kuhn, Thomas S. 1958. The Caloric Theory of Adiabatic Compression. *Isis*. 49: 132–140
- Lavoisier, Antoine Laurent, Laplace, Pierre Simon. 1783 (1784). Mémoire sur la chaleur, Lü á l'Académie Royale des Sciences, le 18 Juin 1783. Prednatis pred avgustom 1783. *Histoire de l'Académie Royale des Sciences (Paris)*. Anne 1780, Avec les Mémoires de Mathématique et Physique, 355–408. – Prevod: 1982. New York: Neale Watson Academic Publications Inc.
- Lind, Gunter. 1992. Physik im Lehrbuch 1700–1850. Zur Geschichte der Physik und ihrer Didaktik in Deutschland. Berlin: Springer-Verlag
- Mach, Ernst. 1919. *Die Principen der Wärmelehre*. Leipzig: Barth
- Mendelssohn, Kurt. 1977. *The Quest for Absolute Zero*. London: Taylor & Francis LTD
- Morselli, Mario. 1984. *Amedeo Avogadro (1776–1856). A Scientific Biography*. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company
- Natterer Johann August. 1844. Stickstoffoxydul in freier Luft im flüssigen und festen Zustande dargestellt. *Pogg. Ann.* 62: 132–135
- Natterer Johann August. 1850. Gasverdichtungs-Versuche. *Wien.Ber.* 5: 315–358
- Natterer Johann August. 1851. Ueber Gasverdichtungs-Versuche. *Wien.Ber.* 6: 557–570
- Natterer Johann August. 1854. Gasverdichtungs-Versuche. *Wien.Ber.* 12: 199–208. Ponatis 1855. *Pogg. Ann.* 94: 436
- Priestley, Joseph. 1966. *A Scientific Autobiography of Joseph Priestley, 1733–1804*. Cambridge/London: The M.I.T. Press
- Robida, Karel. 1865. Einige Bemerkungen zur Abhandlung des Prof. Dr. Krönig in Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie Bd. 123, s. 299 ff.: Condensation der Luftarten. *Z.Math.Phys.* 10: 227–232
- Rosenberger, Ferdinand. 1890. *Die Geschichte der Physik in Grundzügen mit synchronistischen Tabellen*. III. Braunschweig: Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
- Rosner, Robert. Julij 2002. Organic Chemistry in the Habsburg Empire Between 1845–1865. *Ambix*. 49/2: 112–126
- Scherffer, Karl. 1773. *Institutionum mechanicarum / Pars prima sive de motu, et aequilibrio corporum solidorum in usum tironum / Pars secunda sive de motu, et aequilibrio corporum fluidorum in usum tironum*. Vindobonae: Trattner. (NUK-4225)
- Schiffer, Michael Brian. 2003. Draw the Lighting Down. Benjamin Franklin and Electrical Technology in the Age of Enlightenment. Berkeley/Los Angeles/London: University of California Press
- Solovjev, Ju. I. (ur.). 1983. *Stanovljenje himii kak nauki*. Moskva: Nauka
- Truesdell, Clifford Ambrose (1919–). 1980. *The tragicomical history of thermodynamics 1822–54*. New York: Springer
- Vdovičenko, Natalja Vasiljevna. 1985. Rol mehaniki v formirovanii termodinamiki. *Issledovanija po istorii fiziki i mehaniki*. Moskva: Nauka. 254–280

## NOVA KNJIGA

**Stanislav Južnič, Zgodovina raziskovanja vakuuma in vakuumskih tehnik**

V mesecu oktobru je izšla knjiga dr. Stanislava Južniča Zgodovina raziskovanja vakuuma in vakuumskih tehnik, ki jo je založilo Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije. Knjigo sta uredila dr. Peter Panjan in dr. Miha Čekada, lektorirala dr. Jože Gasperič in dr. Miha Čekada, recenzirala pa dr. Jože Gasperič in dr. Janez Šetina.

Dr. Južniča bralcem Vakuumista ni treba posebej predstavljati, saj je v naši reviji od leta 1993 do danes objavil že 46 prispevkov. Tako je počasi zorela ideja, da bi prispevke objavili v zaokroženi obliki – kot enotno monografijo o zgodovini vakuuma. Avtor je svoje do sedaj objavljeno gradivo preuredil in dopolnil, tako da je knjiga samostojno delo, in ne kompilacija do sedaj objavljenih člankov.

**1. poglavje** je najobsežnejše in se že po zasnovi razlikuje od preostalih. Gre za zgoščen pregled zgodovine vakuuma in vakuumskih tehnik od antike do danes, s posebnim poudarkom na prelomnih odkritjih, ki so večkrat zamajala temelje takratne znanosti. V **2. poglavju** se srečamo s "katodnimi žarki", to je curek elektronov, ki so jih odkrili konec 19. stoletja. S tem povezano razprševanje katode je kasneje preraslo v danes izjemno pomembno tehnologijo tankih plasti, s katero se podrobneje seznanimo v **3. poglavju**, ki je namenjeno uporabi vakuuma v metalurgiji.

Naslednji dve poglavji opisujeta "napravi", ki nikoli nista imela posebne praktične vrednosti, sta pa pomembno prispevali k razvoju znanosti. V **4. poglavju** so to (tehnično zaenkrat neizvedljivi) vakuumski baloni, v **5. poglavju** pa t. i. radiometer, bolj znan po imenu "svetlobni mlinček". Sledita poglavji o dveh vsakdanjih predmetih, tako samo po

sebi umevnih, da nas nekoliko preseneča, koliko raziskav je bilo potrebnih za njihovo uveljavitev. To sta termovka v **6. poglavju** in žarnica v **7. poglavju**.

Naslednja štiri poglavja so namenjena nekoliko bolj znanstvenim temam. V **8. poglavju** je opisano odkritje rentgenskih žarkov, kjer spet ne gre brez vakuuma, v **9. poglavju** pa vrsta raziskav, ki so privedla do odkritja elektrona. **10. poglavje** je namenjeno odkritju in razvoju elektronskega mikroskopa, **11. poglavje** pa pospeševalnikom delcev.

V **12. poglavju** se spet vrnemo k bolj vsakdanjim predmetom, govor je o televiziji; v širšem pomenu besede obsega tako snemanje (kamera) kot predvajanje (televizor). Osnovna komponenta obeh naprav je vakuumski element – katodna elektronka. Obširno **13. poglavje** najprej predstavi ionsko implantacijo, na kateri sloni polprevodniška tehnologija, po obsegu najpomembnejša vakuumaska tehnologija. Opisan je razvoj tranzistorja, ki je danes v obliki integriranega vezja osnova vsake elektronske naprave. Knjiga se sklene s **14. poglavjem**, namenjeno je plazmi. Ker plazma nastopa tudi v prej opisanih tehnologijah, je to poglavje namenjeno raziskovanju same plazme, danes predvsem v povezavi s fuzijo, pričakovanim novim virom energije.

Na koncu knjige je še obsežen seznam literature, abecedni seznam v knjigi omenjenih raziskovalcev vakuuma in preko 900 sklicev na literaturo.

Kot smo bralci Vakuumista pri dr. Južniču že vajeni, je besedilo napisano jasno, tekoče in razumljivo. Biografije pomembnejših oseb (117 jih je) so priložene v ločenih okvirčkih. Knjiga je opremljena z 209 slikami, od katerih je mnogo reprodukcij starih dokumentov iz začetka razvoja vakuumske znanosti, tj. iz 17. stoletja. Posebno težo knjigi pa daje uravnotežena obravnava slovenskih in mednarodnih dosežkov s tega področja. Jasno utemljuje dejstvo, da smo Slovenci soustvarjali vakuumsko znanost že od samega začetka, od slovitega magdeburškega poskusa naprej. Žal je to danes malo poznano, in ravno to vrzel naj knjiga zapolni. Kot je napisal avtor predgovora akad. prof. dr. Boštjan Žekš, predsednik SAZU, "... je dr. Južnič jasno pokazal, da smo bili na Slovenskem že od samega začetka razvoja moderne znanosti z dogajanjem dobro seznanjeni, da smo najnovejše dosežke hitro vključevali v pouk na naših šolah in da smo vedno imeli ljudi, ki so te dosežke tudi razumeli in k njim prispevali."

Izid knjige je finančno podprlo Ministrstvo za šolstvo, znanost in šport ter oglaševalci. Knjiga ima 365 strani in stane 6.000 SIT. Naročite jo lahko na naslovu: [peter.panjan@ijs.si](mailto:peter.panjan@ijs.si). Vsem članom DVTS, ki ste že plačali članarino za leto 2004, in vsem tistim, ki jo boste poravnali do konca tega leta, dajemo poseben popust. Knjigo dr. Južniča in knjigo "Nasveti za uporabnike vakuumске tehnike", avtorja dr. Gasperiča, ki smo jo v DVTS izdali pred dvema letoma, ponujamo v paketu za 4.000 SIT. Ne zamudite priložnosti.

dr. Miha Čekada



# DRUŠTVENE NOVICE

## SVETOVNI VAKUUMSKI KONGRES IVC-16 IN SKUPŠČINA MEDNARODNE VAKUUMSKE ZVEZE (28. 6. do 1. 7. 2004)

Mednarodna organizacija za vakuumsko stroko IUVSTA (International Union for Vacuum Science, Technique and Applications) ima seje svojega izvršnega odbora (IO) dvakrat na leto, na tri leta pa redno organizira občni zbor oz. generalno skupščino vseh (sedaj 31) vključenih držav. Vzporedno s tem dogodkom je vedno (tj. na 3 leta) organiziran tudi velik vakuumski kongres (letos 16. po vrsti) in razstava vakuumske znanstvene in tehnološke opreme.

Letošnje leto je ravno meja med dvema trolejtjema in je generalna skupščina (ki pa je 15. po vrsti v zgodovini obstoja zveze) potekala na otoku Lido pri Benetkah.

V zadnjih šestih letih sem kot predstavnik Društva za vakuumsko tehniko Slovenije v izvršnem odboru IUVSTE zastopal našo državo podpisani A. Pregelj, na zadnjih sejah (jeseni 2003 v Dubrovniku, februarja letos v Lyonu in junija v Trentu) pa je že sodeloval novi predsednik našega društva dr. Šetina, ki je po sedanjem statutu DVTS tudi predstavnik društva v IUVSTI. Seja generalne skupščine (GM-15) je potekala 30. junija v eni od dvoran beneške Cinema Palace, kjer se je tudi dogajal kongres (podrobneje v zadnjem odstavku).

Istočasno s 16. svetovnim vakuumskim kongresom (IVC-16) sta bili z njim združeni še konferenci: 12. mednarodna o površinah trdnih snovi (ICSS-12) in 8. mednarodna o nanotehnologijah in tozadevni znanosti (NANO-8), ter 17. simpozij italijanskega vakuumskega društva. Vzporedno je potekala velika razstava proizvajalcev vakuumske opreme in elementov.

Kongres je zares dajal mednarodni vtis, saj je prišlo okrog 1500 udeležencev. Med njimi nas je bilo tudi blizu 20 iz Slovenije. Govornih prispevkov smo našli okrog 650 (od tega okoli 100 vabljenih), posterjev pa nad 1200. Kljub svetovnemu dogodku, atraktivnim bližnjim Benetkam in trudu članov italijanskega društva so mnogi udeleženci imeli tudi kako pripombo na izvedbo, predvsem na pomanjkanje pripravljenih možnosti za družabna srečanja. Navduševala pa so jih mnoga dobra predavanja; kot sedaj najzanimivejša področja so se izkazale: nanotehnologije, površine trdnih snovi, tanke plasti in inženirstvo površin (bivša vakuumška metalurgija).

V naslednjih odstavkih so na kratko podane sedanje aktivnosti naše mednarodne zveze.

### Občni zbor Zveze, GM-15 (15<sup>th</sup> General meeting of the IUVSTA)

Generalna skupščina je potekala v sredo, 30. 6. 2004. Zelena prisotnost tročlanskih delegacij vseh 31 članic Zveze je bila s predstavniki 25 držav dobro dosežena. Slovenijo smo zastopali dr. Šetina, dr. Mozetič in podpisani. Zasedanje je odprla dosedanja predsednica dr. Marie G. Barthes-Labrousse. Po ugotavljanju prisotnosti in

predstavljanju delegatov smo najprej pregledali poročilo s prejšnje skupščine (GM-14, l. 2001 v San Franciscu). Nato je svoje poročilo o delovanju zveze v preteklem obdobju podal sekretar dr. Westwood. Poročilo o delu STD (Scientific technical directory) je podal skupaj s predstavniki sekcij (Applied surface science, Electronic materials & processing, Nanometer structures, Plasma science and technique, Surface science, Thin films, Surface engineering, Vacuum science and technology) dr. Sancrotti. Sledilo je finančno poročilo, ki ga je podal blagajnik dr. Wahl, in poročila komitejev, ki so obravnavala: nagrade, šolnine, dolgoročne plane, publiciranje, vzgoja in izobraževanje, tehnični seminarji oz. tečaji na lokacijah v manj razvitih državah itd. Po govoru umikajoče se predsednice dr. M. G. Labrousse je sledil prenos funkcije na novo osebo, ki bo v naslednjem trolejtju prof. dr. Ugo Valbusa iz Genove.

V naslednjih točkah smo obravnavali še:

- pregled in komentar k financam IUVSTE
- volitve predsednika za obdobje 2007–2010 (president-elect postane dr. Rogers, ZDA)
- volitve generalnega sekretarja (postane Ronald Reid, Anglija), blagajnika (postane John Grant; ZDA) ter znanstvenega direktorja (postane ga. Maria Asensio iz Španije) in sekretarja (postane Hongjun Gao iz Kitajske)
- naslednja kongresa bosta v Stockholmu 2007 in v Pekingu 2010
- predstavitev zastopnikov držav in njihovih namestnikov za obdobje 2004–2007



Predsedniki IUVSTA: Segovia (Španija) 1989–1992 – tretji z leve, zadaj; Madey (ZDA) 1992–1995 – drugi z leve; Robins (Avstralija) 1995–1998 – tretji z leve, spredaj; Woodruff (Anglija) 1998–2001 – prvi z leve; M. G. Labrousse (Francija) 2001–2004 – edina gospa; Valbusa (Italija) 2004–2007 – prvi z desne; Rogers (ZDA) 2007–2010 – drugi z desne, zadaj

- govor novega predsednika (vzhod postaja pomemben tudi v vakuumski tehniki, potreba po evropski zvezi, izobraževanje, doseči večjo prepoznavnost, zahvala bivšim funkcionarjem in spodbuda ekipi, ki bo delovala sedaj)
  - na koncu je sledila še zahvala vodstva IUUVSTE domačemu italijanskemu vakuumskemu društvu (AIV-Associazione Italiana del Vuoto) za organizacijo vseh delovnih srečanj Zveze v Trentu in Benetkah in za gostoljubnost ter vsem prisotnim za sodelovanje.
- Pod točko razno ni bilo posebnosti, razen fotografiranja za spomin in čestitk novoizvoljenim funkcionarjem.

### Iniciativa za ustanovitev Evropske zveze

V ponedeljek ob 14<sup>h</sup> smo imeli predstavniki evropskih društev še en sestanek, in sicer o možnostih oz. o potrebi za ustanovitev Evropske vakuumске zveze. Ta misel je že nekaj let navzoča v okviru tukajšnjih društev, predvsem zaradi vzora in moči ameriškega društva in bližajočih se novih korenjakov z vzhoda. Razprave o tem so doslej potekale v Parizu, Regensburgu in Berlinu; današnja (pri Benetkah) je vodil predvsem prof. Valbusa, ki je poudarjal

potrebo po skupnem evropskem dežniku in hkrati predstavil še naslednje misli: pridružitve močnih konferenc, kot sta ECASIA in ECOSS, kako nadaljevati EVC, stiki s sorodnimi manjšimi društvi, oblikovanje foruma predsednikov itd. V razpravi se je izkristaliziralo še nekaj problemov: ali se lotiti izdelave nekakšnega statuta, ali zaradi financ in širine bolj pritegniti tudi industrijski sferi, ali je možno najti posebno zanimivo področje (npr. izplinjanje, desorpcija, ..), kako ojačati sedanje evropske vakuumске konference in razstave (zadnja v Magdeburgu je bila bolj šibka), vpeljava evropskih štipendij itd. Končnega sklepa ni bilo, pač pa je prevladalo mnenje, da se o našeti problematiki razmišlja in nadaljuje s podobnimi združevalnimi srečanji.

### ECM-95

Zaključno sejo celotnih dogajanj v Benetkah in hkrati prvo sejo novega izvršnega odbora je v petek, 2. 7. 2004 popoldne vodil že novi predsednik IUUVSTE prof. Ugo Valbusa. Iz slovenskega društva sta bila prisotna naš novi zastopnik dr. Janez Šetina in namestnik dr. Miran Mozetič.

mag. Andrej Pregelj

## 10. ZDRUŽENA VAKUUMSKA KONFERENCA (JVC-10)

Naše društvo je med 28. septembrom in 2. oktobrom 2004 organiziralo v Portorožu jubilejno 10. združeno vakuumsko konferenco. JVC (Joint Vacuum Conference) je dobro uveljavljena serija konferenc, ki so praviloma vsaki dve leti. Do sedaj so jih izmenoma organizirale sosednje dežele: Slovenija, Avstrija, Madžarska in Hrvaška. Vesel sem, da vam lahko sporočim, da smo v Portorožu v skupino držav organizatoric sprejeli tudi Češko in Slovaško. Člani njenih društev so se zelo aktivno vključili s svojimi prispevki na zadnjih nekaj srečanjih. V Portorožu smo se tudi dogovorili, da bo naslednjo konferenco JVC-11 organiziralo Češko vakuumsko društvo.

V uvodnem jubilejnem predavanju nam je dr. Peter B. Barna lepo predstavil motive, ki so privedli do organizacije prve konference leta 1979 v Györu na Madžarskem. Sledile so konference v Brunu am Gebirge (Avstrija, 1981), Debrecenu (Madžarska, 1985), Portorožu (1988), Dunaju (1991), Bledu (1995), Debrecenu (1998), Puli (2000) in Seggau pri Lipnici (Avstrija, 2002).

Pokrovitelj konference je bila mednarodna zveza IUUVSTE (International Union for Vacuum Science, Technique, and Applications), ki je krovna organizacija preko 50 nacionalnih vakuumskih združenj iz vseh celin. Tematika konference so bila vsa področja znanosti, ki so vključena v delovanje IUUVSTA:

- vakuumska znanost, ki obsega meritve in ustvarjanje oz. vzdrževanje vakuum
- temeljna in uporabna znanost o površinah
- tanke plasti
- inženirstvo površin
- nanotehnologije
- plazma in plazemske tehnologije
- materiali za elektroniko

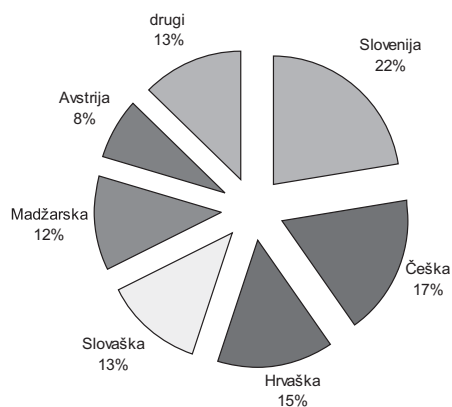
Znanstveni program JVC-10 je obsegal 4 plenarna predavanja, ki so predstavila področja, zanimiva za najširši krog poslušalcev, 13 vabljenih predavanj (vključno z jubilejnim predavanjem o seriji konferenc JVC), 53 govornih prispevkov in 111 posterjev.

Predavanja so potekala v znanem portoroškem hotelskem kompleksu "Bernardin", v prostorih nove kongresne dvorane, ki je bila zgrajena letos spomladi. Zaradi velikega števila prispevkov smo v petkovem delu programa organizirali predavanja v dveh paralelnih sekcijah. Posterski sekciji sta bili v sredo in v petek zvečer v predverju kongresne dvorane.

Vseh udeležencev, ki so prišli v Portorož predstaviti svoje delo, je bilo 142. Struktura udeležencev po državah je prikazana na grafikonu. V skupini "drugi" sta po dva udeleženca iz Velike Britanije, Japonske, Francije in Ukrajine ter po en udeleženec iz Španije, Koreje, Srbije in Črne gore, Portugalske, Tajske, Italije in Izraela. Na drugem grafikonu je prikazana porazdelitev prispevkov po tematiki. Sama vakuumska znanost je bila zastopana z majhnim deležem. Največ prispevkov je bilo s področij tankih plasti in inženirstva površin ter temeljne in uporabne znanosti o površinah.

Namen konferenc JVC je poročanje o znanstvenih dosežkih in izmenjava informacij med strokovnjaki in raziskovalci, predvsem iz držav organizatoric. Prepričan sem, da je konferenca omogočila okrepitev obstoječih in navezovanje novih osebnih stikov med slovenskimi in tujimi znanstveniki ter povezav med sorodnimi in komplementarnimi skupinami v sosednjih državah, ki bodo pripeljale do skupnih mednarodnih projektov. Posebna priložnost za sklepanje prijateljskih vezi je bila v četrtek, 30. septembra 2004, popoldne, ko smo za vse udeležence





Struktura udeležencev po državah

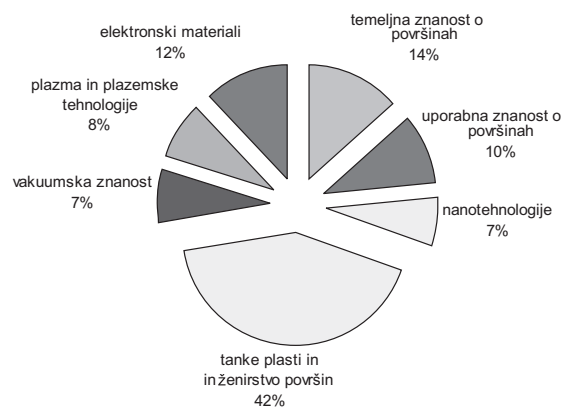
organizirali izlet v Postojnsko jamo. Sklenili smo ga v prijetni atmosferi ob dobri večerji na Krasu.

Za objavo v *Vakuumistu* smo izbrali nekaj fotografij s konference. Več fotografij ter mnoge druge informacije, skupaj s knjigo abstraktov, si lahko ogledate na spletni strani konference [www.jvc10.si](http://www.jvc10.si).

Glede na odzive številnih udeležencev lahko rečem, da je bila konferenca dobro organizirana. Za to se moram zahvaliti predvsem vodji lokalnega organizacijskega odbora Jožetu Gasperiču ter članom: Alenki Vesel, Lidiji Irmančnik Belič, Barbari Šetina, Janezu Kovaču, Miru Pečarju, Andreju Preglju, Miranu Mozetiču in Bojanu Jenku. Na pomoč nam je priskočil tudi Andrej Batič. Vsi so zelo požrtvovalno in s profesionalnim odnosom prispevali k uspešni izvedbi srečanja. Poleg tega se zahvaljujem tudi



Dvorana z udeleženci konference



Prikaz prispevkov po področjih

Moniki Jenko in Antonu Zalarju, ki sta kot naša člana mednarodnega programskega odbora prispevala k oblikovanju znanstvenega programa srečanja.

Izvedbo konference so finančno podprli Ministrstvo za šolstvo, znanost in šport, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije ter Institut "Jožef Stefan". Materialno so jo podprli tudi sponzorji: Lek, Scan in Varian.

**Janez Šetina**, predsednik DVTS

P.S.: Največ dela, zagona in svoje energije pa je prispeval vodja konference dr. Janez Šetina, zato se mu vsi vakuumisti iskreno zahvaljujemo

Peter Panjan, urednik *Vakuumista*



Vneta razprava med postersko sekcijo



Posterska sekcija v preddverju glavne dvorane



Večerja na Krasu

# IN MEMORIAM

## SMILJAN JERIČ, 1922–2004



Vsi smo ga poznali kot pronicljivega znanstvenika in izkušenega vakuumista, kot čutečega človeka, ki je bil s svojim širokim znanjem in neumorno delavnostjo povsod dobrodošel. Med nastajanjem in kasneje v času največje moči Inštituta za elektroniko in vakuumsko tehniko je bil eden od stebrov vrhunskega poznanja materialov in tehnologij. Vedno je tudi aktivno pomagal pri strokovnem delu v našem DVTS. Leta v pokoju je živel na svojem domu na Groharjevi blizu bivšega svojega IEVT; septembra letos smo izvedeli, da je za vedno odšel od nas. Vsi, ki smo ga poznali, z njim sodelovali, ki nas je učil in nam pomagal, vsi, ki smo ga imeli radi, bi mu radi rekli še kako besedo v slovo, a žal, čas in življenje tega nista dopustila. Zbrali smo nekaj podrobnosti iz njegovega življenja, ki nas bodo v mislih družile z njim.

Smiljan Jerič je bil rojen v Ljubljani 11. 10. 1922 v pravniški družini. Po štiriletni osnovni šoli je v letih 1933–1941 obiskoval klasično gimnazijo. Že kot fant je rad igral violino in celo načrtoval, da bo igral v radijskem orkestru. Vendar se je odločil za študij tehnike in se vpisal na Fakulteto za kemijo, TVŠ Ljubljana. Zaradi kulturnega molka je med vojno opravljal le posamezne izpite, takoj po osvoboditvi pa se je intenzivno posvetil študiju. Ob veliki potrebi študentov in sploh vseh, ki so v tistih časih želeli končati študij, se je priključil prof. Škraku najprej kot demonstrator, kasneje kot asistent. Nekaj let je tako delal na Inštitutu za fizikalno kemijo na svoji fakulteti, vmes pa krajša obdobja še na drugih ustanovah. V tem kontekstu sta s Sonjo Kandare napisala učbenik Fizikalno-kemijski praktikum. Knjiga je bila zelo priljubljena in so jo uporabljali študentje še dolgo po izidu. Diplomiral je leta 1951 in potem odšel za eno leto k vojakom. V obdobju od 1952

do 1954 je bil zaposlen na Inštitutu za elektrovezve (IEV). Nato se je po seznanjenju s prof. Dušanom Lasičem zaposlil na Inštitutu za elektroniko in vakuumsko tehniko. V naslednjih letih je poglobljeno strokovno delal, o čemer pričajo članki v priznanih tujih revijah. Leta 1958 je prijavil doktorsko disertacijo; kmalu potem je pridobil mednarodno štipendijo in po poroki (1961) skupaj z ženo za eno leto odšel v Dakar (Senegal) na francosko Fakulteto za fiziko. Po vrnitvi je živel in delal na IEVT; v veliko veselje in oporo mu je bila družina s tremi otroki, v prostem času je zelo rad hodil v naravo in veliko bral. Uspešno delo na Inštitutu ga je postavilo na vedno bolj odgovorne položaje: vodja odseka v laboratoriju za fotoelektronke, kasneje vodja delovne skupine, raziskovalni svetnik, vodilni raziskovalec itd. Verjetno je prav, da v tem zapisu prav zaradi boljšega prikaza njegove široke znanstvenoraziskovalne dejavnosti omenimo tudi krog njegovih ožjih sodelavcev in prijateljev. To so bili: dr. Kansky, dr. Lah, Bradač, dr. Belič, prof. Tavzes, Tavčar, dr. Gspan, dr. Gasperič, Jančar, mag. Slokan in še mnogi drugi. Pogosto so po službi še pozno v noč snovali načrte in pisali programe za nadaljevanje in razširitev dejavnosti.

Kaj je bilo področje njegovega strokovnega udejstvovanja, morda najlepše opisuje utemeljitev vzroka za podelitev nagrade sklada Borisa Kidriča, ki jo je prejel leta 1990 za življenjsko delo. Tam piše, da so bile osrednja dejavnost raziskave in razvoj tankih plasti in da so iz tega znanja prihajali končni optoelektronski elementi kot npr.: fotopomnoževalke, infrardeči detektorji, vakuumске fotodiode, slikovne cevi za nočno gledanje, sončni kolektorji ter diskretni pasivni elementi kot npr.: keramični kondenzatorji, upori, polprevodniki in integrirana vezja. Poleg nagrade je prejel še več drugih nagrad in priznanj tako doma kot tudi v tujini.

Sodeloval je z industrijskimi razvojnimi skupinami v Iskrinih tovarnah (Šentjernej, Podnart, Trbovlje) v Jelovici (Škofja Loka), v MIPOT-u (Krmín, Italija) ter pri snovanju projektov in raziskav (Tuzla, Sarajevo, Niš, Beograd, Bologna, Rim, Nemčija, Francija).

Napisal je veliko tehničnih člankov, sodeloval kot soavtor, veliko je bral (v nemščini, angleščini, francoščini, ruščini in italijanščini); rad je imel našo slovensko domovino.

Bil je učitelj in mentor številnim diplomantom, magistrantom in doktorantom, bil član ocenjevalnih komisij in nepogrešljiv predavatelj na društvenih tečajih iz vakuumске tehnike.

Smiljan Jerič je bil vedno zelo skromen; poudarjal je predvsem trud in zasluge sodelavcev, ne pa svojih. Vendar si je s svojim delom, z vključevanjem mladih v raziskave, z razvozlanjem problemov v tehniki in s koristnimi razvoji za nešteta industrijska podjetja postavil trajen spomenik. Vsi, ki smo ga poznali, ga bomo obdržali v trajnem in hvaležnem spominu.

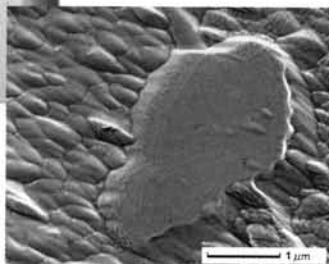
Andrej Pregelj, Jože Gasperič



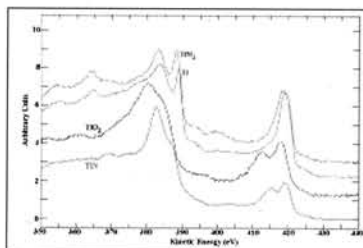
## INŠTITUT ZA KOVINSKE MATERIALE IN TEHNOLOGIJE



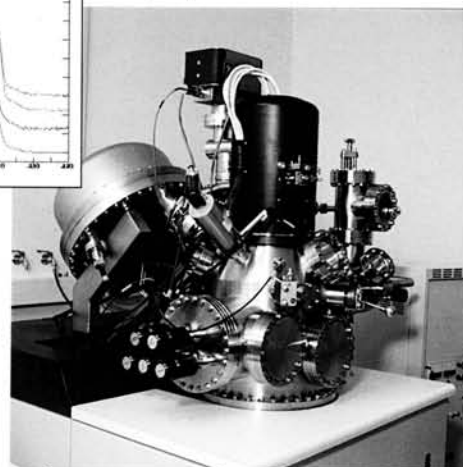
Elektronski mikroskop Jeol JSM-6500F opremljen z ED, WD in EBSD



Zrno kromovega karbida (desno)



AES spekter štirih različnih kemijskih stanj titana (levo)



Elektronski spektrometer MicroLab 310-F za HRAES, SAM, SEM in XPS analize površin

### Naslov:

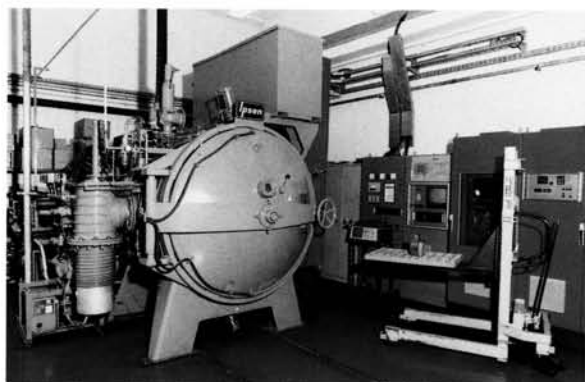
IMT, Lepi pot 11,  
SI-1000 Ljubljana,  
Slovenia  
Tel.: +386 1 4701 800,  
Faks: +386 1 4701 939  
<http://www.imt.si>,  
e-pošta: [imt@imt.si](mailto:imt@imt.si)



Tlačna tehnica RUSKA 2465A za kalibracije merilnikov tlaka



Akreditacijska listina L-030



Vakuumska peč VTTC-324R za toplotno obdelavo kovinskih materialov

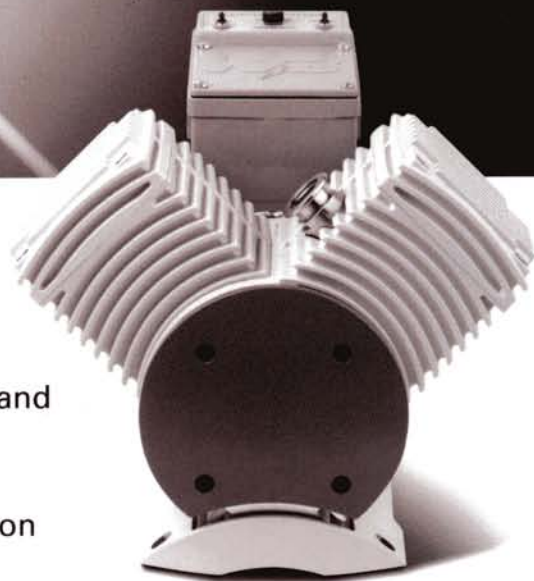


METAPLAS IONON HZIW 600/1000 peč za nitiranje v pulzirajoči plazmi

# XtraDry™

The pump that always stays "clean"!

- ▶ The two-stage piston vacuum pump for clean and reliable processes
- ▶ Absolutely "dry" and oil-free
- ▶ Innovative engineering without particle emission



# CompactTurbo™

The new process turbos of the 1000-2000 l/s class.

- ▶ Economical all the time
- ▶ Reliable operation
- ▶ Universal



**PFEIFFER**  **VACUUM**

**Pfeiffer Vacuum Austria GmbH & C.E. Europe**

Diefenbachgasse 35 · A-1150 Wien · Telefon +43-1-8941-704 Fax +43-1-8941-707 · office@pfeiffer-vacuum.at

SCAN d.d.o. Slovenija

Breg ob Kokri 7 · SI-4205 Preddvor · Phone +386 (0) 42750200 · Fax +386 (0) 42750240 · scan@siol.net

[www.pfeiffer-vacuum.net](http://www.pfeiffer-vacuum.net)