



VAKUUMIST

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



40 let
DVTS

LJUBLJANA, DECEMBER 99

ISSN 0351-9716

LETNIK 19, ŠT. 4, 1999

UDK 533.5.62:539.2:669-982

When your **P**risma™
Process requires
the **B**est in RGA.

When your process demands the highest sensitivity residual gas analyzer, you need Prisma. With detection limits to parts per billion, Prisma is suitable for trace elemental analysis. Built on 50 years of gas analysis experience with support to match, Prisma's performance meets the demanding requirements of the space shuttle Columbia. It's sure to meet yours:

- 64 measurement channels
- Powerful Windows®-based software interface
- Fast LAN fiber optic communication
- Closed ion source for high pressure gases
- 10 Analog/Digital IO's
- High temperature capabilities for UHV



PFEIFFER VACUUM

Pfeiffer Vacuum Austria GmbH
Diefenbachgasse 35, A-1150 Wien
Tel. +43-1-894-1704
Fax +43-1-894-1707
<http://www.pfeiffer-vacuum.at>
office@pfeiffer-vacuum.at
Prisma is a trademark of Balzers Instruments.

PK 801 015 PE

Finally,
a leak detector
built the way
you want it.

Leak Detector Requirements

1. Rugged
2. Simple to operate
3. Indestructible remote
4. Easy to maintain
5. Made for my application

The NEW QualyTest™ Helium Leak Detector.

- Steel construction plus convenient work surface
- On-screen prompts – simple as a bank ATM
- Remote designed for impact resistance
- Components accessible within 3 minutes
- Many versions to choose from – dry, general vacuum or custom-configured



PFEIFFER VACUUM

Pfeiffer Vacuum Austria GmbH
Diefenbachgasse 35, A-1150 Wien
Tel. +43-1-894-1704
Fax +43-1-894-1707
<http://www.pfeiffer-vacuum.at>
office@pfeiffer-vacuum.at
Prisma is a trademark of Balzers Instruments.

PK 801 010 PE

VSEBINA

- Kanalna fotopomnoževalka CPM - nova generacija visoko zmogljivih fotodetektorjev (R. Barden, B. Erjavec)

- Kemijske reakcije v nizektemperaturni plazmi (P. Klampfer, A. Jesih)

- Vakuumska molekularna destilacija - 2. del (B. Povh)

- Radiometer in prizadevanja za popolni vakuum (S. Južnič)

- NASVETI

- OBVESTILA

Obvestilo

Naročnike Vakuumista prosimo, da čim prej poravnate naročnino za leto 2000.

Cena štirih števil, kolikor jih bo izšlo v letu, je 2000,00 tolarjev.

SPONZORJI VAKUUMISTA:

- **Ministrstvo za znanost in tehnologijo**
- **Ministrstvo za šolstvo in šport**
- **PFEIFFER Vacuum Austria GmbH**

- VAKUUMIST
- Izdaja Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije
- Glavni in odgovorni urednik: dr. Peter Panjan
- Uredniški odbor: 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, Janez Kovač, dipl. ing., dr. Ingrid Milošev, dr. Miran Mozetič, dr. Vinko Nemanič, Marjan Olenik, dr. Boris Orel, mag. Andrej Pregelj, dr. Vasilij Prešern in dr. Anton Zalar
- Lektor: dr. Jože Gasperič
- Korektor: Miha Čekada, dipl. ing.
- Naslov: Uredništvo Vakuumista, Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Teslova 30, 1000 Ljubljana, tel. (061)177 66 00
- Elektronska pošta: DVTS.group@guest.arnes.si
- Domača stran DVTS: <http://www2.arnes.si/guest/ljdvts/index.htm>
- Številka žiro računa: Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, 50101-678-52240
- Oblikovanje naslovne strani: Ignac Kofol
- Grafična obdelava teksta: Jana Strušnik
- Tisk: PLANPRINT, d.o.o., Rožna dolina, c. IV/32-36, 1000 Ljubljana
- Naklada 400 izvodov

KANALNA FOTOPOMNOŽEVALKA CPM - NOVA GENERACIJA VISOKO ZMOGLJIVIH FOTODETEKTORJEV

Raimund Barden, Perkin Elmer Optoelectronics, Heimann Optoelectronics GmbH, Wiesbaden, Nemčija

Bojan Erjavec, Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, d.d., Teslova 30, 1000 Ljubljana

CPM Channel Photomultiplier - A New Generation of High-efficiency Photodetectors

ABSTRACT

In this paper we are presenting a new generation of photomultipliers exhibiting high sensitivity, fast time response, low background and extended dynamic range. The new photodetector is of very compact design and very rugged. Due to small volume, the maintenance of ultra-high vacuum conditions is of great importance for the tube storage and operational life. All available photocathodes are processed and hermetically sealed using the transfer technique. Electron multiplication is enabled by a high-gain and extremely low-background channel electron multiplier serving also as an enclosure of the new mini electron tube. The applied channel electron multipliers exhibit good single electron response, i.e. narrow pulse height distribution and high peak-to-valley ratio, and are therefore, able to distinguish single electron events. The new channel photomultipliers are very useful in single photon counting applications, especially when detecting very weak light signals.

POVZETEK

V članku predstavljamo novo generacijo fotopomnoževalk, ki se odlikujejo z veliko občutljivostjo, hitrim časovnim odzivom, nizkim ozadjem in razširjenim dinamičnim obsegom. Novi fotodetektor je zelo kompakten in zelo odporen proti mehanskim obremenitvam. Zaradi majhnega volumna je vzdrževanje ultra visokovakuumskih razmer zelo pomembno za trajnostno dobo elektronke, tako v stanju mirovanja kakor med njenim delovanjem. Vse razpoložljive fotokatode so procesirane in hermetično zatesnjene s transferno tehniko. Elektronsko pomnoževanje poteka v kanalni elektronski pomnoževalki, za katero sta značilna zelo velik elektronski pomnoževalni faktor in ekstremno nizko ozadje. To je kontinuirna elektronska pomnoževalka, ki je obenem tudi ohišje nove mini elektronke. Odlikuje se tudi z dobrim enoelektronskim odzivom oziroma dobro ločljivostjo porazdelitve višine pulzov in visokim razmerjem vrh proti dolini, kar omogoča razločevanje posamičnih elektronskih dogodkov. Nove kanalne fotopomnoževalke so zelo primerne za delovanje v posamično-fotonsko-števem načinu, posebnost v primeru detekcije zelo šibkih svetlobnih signalov.

1 Uvod

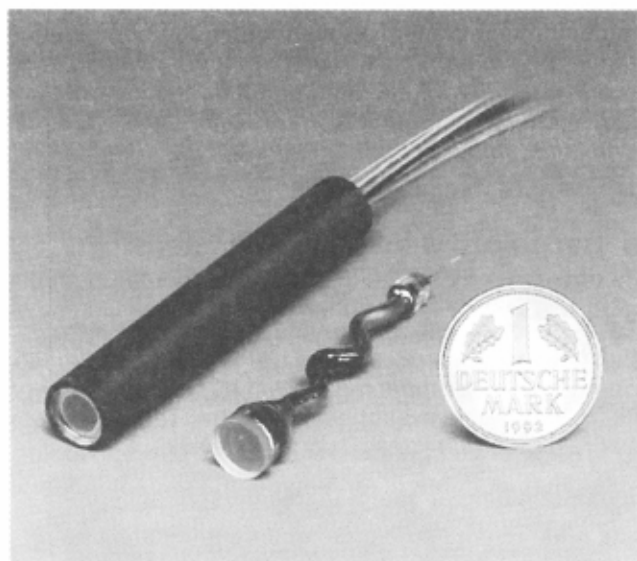
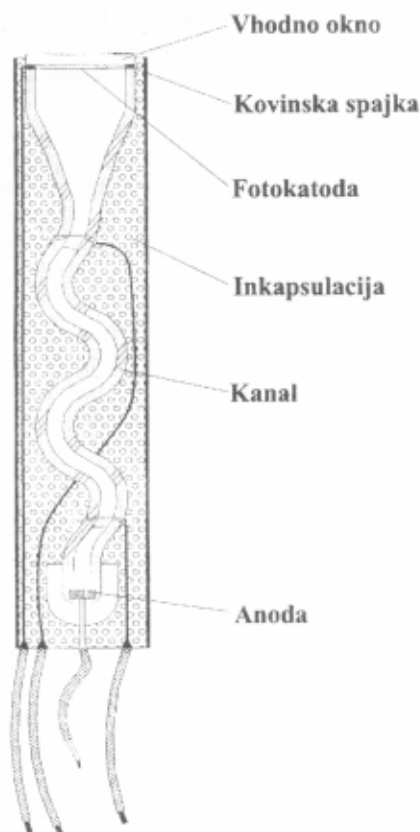
Fotopomnoževalke se uporabljajo za detekcijo sevanja in merjenje sevalne energije v ultravijoličnem, vidnem in bližnjem infrardečem območju elektromagnetnega spektra. Skupaj s scintilatorji in Čerenkovimi radiatorji se fotopomnoževalke uporabljajo tudi za detekcijo in merjenje energije x-žarkov, γ -žarkov in jedrskih delcev. Glede na namen uporabe fotopomnoževalke delujejo v analognem (tokovnem), scintilacijsko-števem in posamično-fotonsko-števem načinu. Pri aplikacijah, kot so UV-, vidna- in IR-spektrofotometrija, emisijska spektrofotometrija, atomska absorpcijska spektrofotometrija, beta in gama spektroskopija, detekcija plina radona, detekcija kozmičnih žarkov, detekcija Čerenkovega sevanja, pozitronska emisijska tomografija, fluorescenca, bio- in kemiluminiscenca ter fotometrija v astronomiji, naraščajo potrebe po visoko zmogljivih fotopomnoževalkah. Te so tako najbistvenejši del sodobne analize opreme in najrazličnejših sistemov za scintilacijsko ter fotonsko štetje. V več naštetih primerih

uporabe je potrebna detekcija posamičnih fotonov. V nekaj primerih je zaželena detekcija zelo šibkih svetlobnih tokov velikostnega reda 1 foton na sekundo in manj, za kar so potrebne fotopomnoževalke z visokim kvantnim izkoristkom, velikim elektronskim pomnoževalnim faktorjem, nizkim ozadjem, hitrim časovnim odzivom in dobrim enoelektronskim odzivom.

Sedem desetletij po izumu fotopomnoževalke predstavljamo novo generacijo visoko zmogljivih fotopomnoževalk, ki po karakteristikah ne le presegajo najboljše karakteristike konvencionalnih fotopomnoževalk, temveč istočasno izkazujejo bistvene prednosti. Občutljivost novega fotodetektorja je močno povečana, še močneje pa je znižan nivo ozadja in poboljšana stabilnost nivoja ozadja, kar ima za posledico zelo širok dinamični obseg in znižano spodnjo mejo detekcije. Fotodetektor je kompaktno oblike, je enostaven za uporabo in vgradnjo. V primerjavi s konvencionalnimi fotopomnoževalkami je tudi bolj odporen proti mehanskim obremenitvam. Za delovanje ne potrebuje uporovne verige kot zunanega delilnika napetosti.

2 Princip delovanja kanalne fotopomnoževalke CPM

Na sliki 1 je shematsko prikazan prerež nove kanalne fotopomnoževalke CPM (Channel Photomultiplier). Podobno kot pri konvencionalnih fotopomnoževalkah z vgrajenimi polprepustnimi fotokatodami vpade svetloba skozi vstopno okno na polprevodniško fotokatodno plast, ki je nanosena na notranji površini vstopnega okna. Z zunanjim fotoefektom se svetloba v fotokatodni plasti spremeni v fotoelektrone, ki potujejo do površine fotokatodne plasti in izstopijo v vakuum. Zaradi visoke napetosti in ustreznega električnega polja se fotoelektroni pospešijo v smeri anode. Na svoji poti proti anodi morajo preiti ozek, nekajkrat upognjjen polprevoden kanal. Vsakokrat, ko posamezni fotoelektron zadene steno kanala, se iz njegove površinske plasti emitirajo sekundarni elektroni. Ti se ravno tako pospešijo vzdolž kanala. Pri tem vsak sekundarni elektron, ki trči ob steno kanala, znova proizvede sekundarne elektrone. Ta proces se večkrat ponovi. Tako nastane iz vsakega fotoelektrona plaz sekundarnih elektronov, ki se odrazi v obliki izhodnega pulza z elektronskim pomnoževalnim faktorjem, večjim od 100 milijonov. Rezultirajoči tok se zbere in odčita na anodi. Upognjena oblika kanala omogoča definirano elektronsko pomnoževanje, obenem pa onemogoča dodatno emisijo sekundarnih elektronov zaradi ionskega bombardiranja stene vhoda kanala in fotokatodne plasti (ion feedback). Povraten ionski tok in ionsko bombardiranje sta posledica morebitne desorpcije plinskih molekul s površine stene v bližini izhoda kanala ter njihove ionizacije, ki potekata med procesom elektronskega pomnoževanja.



Slika 1: Zgoraj: shematski prikaz prereza kanalne fotopomnoževalke CPM (Channel Photomultiplier)
 Spodaj: Na fotografiji je prikazana nova kompaktna kanalna fotopomnoževalka z zelo veliko občutljivostjo, ekstremno nizkim ozadjem in z razširjenim dinamičnim obsegom. V sredini je nezalita elektronka. V ospredju je vidno vstopno okno s fotokatodo, v sredini kanalna elektronska pomnoževalka in v ozadju anodni del. Na levi je inkapsulirana elektronka. Kanalna fotopomnoževalka je bile razvita pri Heimann Optoelectronics (Perkin Elmer Optoelectronics) iz Wiesbadna v sodelovanju s Schott Glaswerke iz Mainza in Inštitutom za elektroniko in vakuumsko tehniko iz Ljubljane.

Opisani princip elektronskega pomnoževanja se uporablja že mnogo let v tako imenovanih kanalnih elektronskih pomnoževalkah CEM (Channel Electron Multiplier). Te se lahko kot odprti detektorji uporabljajo za detekcijo posamičnih elektronov, ionov, vakuumske UV-svetlobe in mehkih x-žarkov. Poznana je njihova uporaba v kvadrupolnih masnih spektrometrih za detekcijo ionov po izstopu iz masnega filtra /1/. V sedemdesetih letih je bilo pri konvencionalnih fotopomnoževalkah izvedenih več poskusov zamenjave diskretnega dinodnega sistema s kontinuirno kanalno elektronsko pomnoževalko, toda zaradi različnih težav, kot sta kontaminacija s parami alkalijskih kovin in uporno segrevanje kanala, ni bil dosežen omembe vreden uspeh.

Kot je prikazano na sliki 1, je steklena kanalna elektronska pomnoževalka obenem ohišje elektrone, ki je na prednji strani hermetično zaprto z vstopnim oknom, na zadnji strani pa se konča z anodnim delom. Spajanje okna je izvedeno z mehko kovinsko spajko. Ta se plastično deformira tudi pri nižjih temperaturah, kar omogoča kompenziranje razlike ekspanzijskih koeficientov v primeru, ko se med seboj spajajo različni materiali. Tako se lahko spojijo ohišja elektronek z vhodnimi okni, izdelanimi iz različnih materialov. Na izbiro so vstopna okna iz različnih vrst stekel, kremenovega stekla kakor tudi nekaterih kristalov, kot je MgF_2 . Z izbiro slednjega in ustrezne fotokatodne plasti se spektralna občutljivost kanalnih fotopomnoževalk pomakne v vakuumsko UV-območje s spodnjo mejo 115 nm.

Elektronka s priključnimi žicami je inkapsulirana v plastično ohišje, v katerega je vložena in zalita s silikonskim zalivnim materialom z dobro toplotno prevodnostjo. Zalivanje ima tri prednosti: prvič, zagotovljena je odpornost proti močnejšim mehanskim obremenitvam, drugič, zagotovljena je visoka električna napestostna trdnost, in tretjič, uporabljeni zalivni material zagotavlja termično stabilnost elektrone.

Za učinkovito delovanje kanalne elektronske pomnoževalke je potrebna sprotna dobava elektronov, potrebnih za proces elektronskega pomnoževanja. Zaradi tega je stena steklenega kanala prevlečena s polprevodno plastjo. Po priključitvi kanala na visoko napestost teče skozi to plast delovni tok. Ker je pri kanalnih fotopomnoževalki uporabljeni zalivni material v direktnem termičnem kontaktu s steklenim kanalom, se lahko toplota, ki nastaja zaradi uporabnega segrevanja, preko njega sproti odvaža v okolico. V primerjavi z odprto kanalno elektronsko pomnoževalko, ki deluje v vakuumu, se lahko s to tehniko dosežejo od 3- do 30-krat večji delovni tokovi. To vodi k znatno večjemu maksimalnemu linearnemu anodnemu toku, ki je navadno od 5 do 10 % delovnega toka, in razširjenemu dinamičnemu obsegu elektrone.

Kanalna fotopomnoževalka je zelo kompaktna. Njen premer, skupaj z inkapsulacijo, je 10,5 mm in njena dolžina 75 mm. Premer vstopnega okna je 9 mm. V sredini 1999. leta je bila predstavljena na več mednarodnih razstavah, njene osnovne karakteristike so bile istočasno objavljene v več mednarodnih revijah, znanstveni srenji pa je bila prvič predstavljena oktobra istega leta na strokovni konferenci v Magdeburgu, Nemčija /2/.

3 Tehnologija izdelave

Aktivacija polprepustnih fotokatodnih plasti pri konvencionalnih fotopomnoževalkah poteka *in situ*, in sicer z napajanjem izbrane kovine na vstopno okno, ki je del steklenega ohišja, in razvijanjem par izbranih alkalijskih kovin. Steklo podnožje elektronke s kovinskimi prevodi je nosilec elektronsko-optičnega vhodnega sistema, dinodnega sistema, kolektorskega sistema, getra in izvirov za napajanje, potrebnih za aktivacijo fotokateode. Podnožje vsebuje tudi steklen črpalni pecelj, skozi katerega poteka črpanje elektronke. Z uporabo steklenih vilic se lahko hkrati črpa več elektronk. Po vsaki posamezni aktivaciji fotokateode se ustrezna elektronka s pretalivitvijo črpalnega pečlja loči od črpalnega sistema.

Zaradi kompaktnosti kanalne fotopomnoževalke in načrtovanja izdelave velikega števila elektronk v enem ciklu smo razvili in uvedli v proizvodnjo tehnologijo izdelave kanalnih fotopomnoževalk na osnovi tako imenovane transferne tehnike, poznane iz tehnologije izdelave slikovnih ojačevalnikov druge generacije z bližinsko preslikavo. Proizvodnja kanalnih fotopomnoževalk tako že poteka v velikih UVV transfernih napravah. Vsaka izmed teh naprav vsebuje komoro za aktivacijo fotokatod, komoro za pripravo anodnih podsklopov, transferni mehanizem in ustrezno število vakuumskih črpalk, ventilov, manipulatorjev ter merilnikov totalnega in parcialnih tlakov. Osnovni tlak je velikostnega reda $1,0 \cdot 10^{-10}$ mbar. Vzdrževanje UVV razmer je zelo pomembno, na eni strani zaradi velike kemijske reaktivnosti nanosenih fotokatodnih plasti in na drugi zaradi potrebe po ekstremno razplinjenih podsklopih elektronke. V komori za aktivacijo fotokatod istočasno poteka napajanje fotokatodnega materiala na veliko število vhodnih oken. Dosežena je velika enakomernost pri ploskovni porazdelitvi fotokatodne občutljivosti. Po aktivaciji se vhodna okna v vakuumu prenesejo v komoro za pripravo anodnih podsklopov. Sledi spajanje katodnih in anodnih podsklopov, ki se ravno tako izvede v vakuumu z uporabo mehkih kovinskih spajk. Tehnologija izdelave kanalnih fotopomnoževalk na osnovi transferne tehnike je bila razvita s sodelovanjem Inštituta za elektroniko in vakuumsko tehniko iz Ljubljane.

Nanos polprevodne prevleke na notranjo površino kanala poteka po postopku, poznanem iz tehnologije izdelave kanalnih elektronskih pomnoževalk. Osnovni material kanala je steklo z visoko vsebnostjo svinčevega oksida. Po oblikovanju lijaka na vходу kanala, preoblikovanju ravnega v nekajkrat upognjeni kanal in spajanju izhoda kanala z anodnim delom sledi postopek žarjenja v atmosferi vodika. Med žarjenjem poteka na površini kanala delna redukcija svinčevega oksida. Po žarjenju je površinska plast polprevodna. Za vrhnji del te plasti, ki vsebuje več SiO_2 , je tudi značilen povečan koeficient sekundarne emisije. Zaradi zanesljivega doseganja predpisane upornosti kanala in optimalnega koeficienta sekundarne emisije smo izhodni material razvili v sodelovanju s Schott Glaswerke iz Mainza, Nemčija.

4 Ultra visokovakuumska tehnika kot izziv

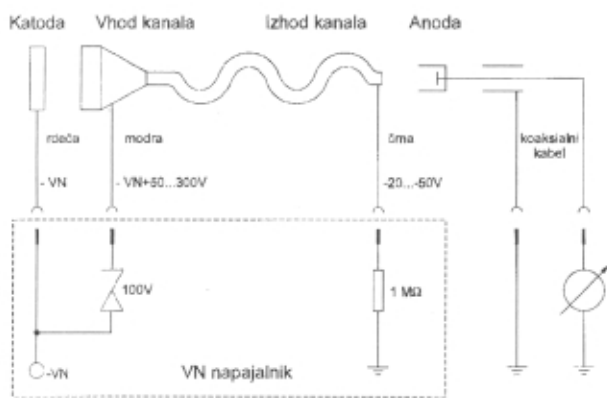
Ocenjeni volumen kanalne fotopomnoževalke je samo $0,3 \text{ cm}^3$, ki je tako ena izmed najmanjših elektronk. Za primerjavo navajamo, da je volumen konvencionalnih fotopomnoževalk od nekaj deset do nekaj sto cm^3 . Še enkrat moramo poudariti, da so ekstremno razplinjene komponente eden izmed osnovnih pogojev za delovanje elektronke, kajti vsako najmanjše sproščanje plina lahko povzroči znaten porast tlaka v njej. Pomembna je izbira UVV kompatibilnih materialov. Razviti smo morali mehanske in kemijske čistilne postopke, optimizirati postopek termičnega razplinjevanja v vakuumu, kakor tudi preučiti efekt vzbujanja anodnih podsklopov s širokim elektronskim curkom in UV- svetlobo v komori za pripravo anodnih podsklopov na njihovo razplinjevanje med delovanjem elektronke. Pomembna sta tudi izbira getskega materiala in postopek za njegovo aktivacijo, ki omogoča dolgo trajnostno dobo elektronke.

5 Razpoložljivi fotokatodni materiali in vstopna okna

Za vrsto raznih aplikacij so na razpolago različni fotokatodni materiali in vstopna okna, ki pokrivajo spektralno območje od vakuumskega UV-(115 nm) do bližnjega IR-(850 nm) dela svetlobnega spektra. Tabela 1 je spisek razpoložljivih kanalnih pomnoževalk.

Tabela 1: Razpoložljive kanalne fotopomnoževalke za delovanje v analognem načinu. Kanalne fotopomnoževalke, ki so izbrane za delovanje v posamično-fotonsko-števem načinu, imajo pri oznaki tipa pripet P, npr. C 944P.

| Tip | Fotokatoda | Vhodno okno | Spektralno območje |
|-------|---------------------------|----------------------|--------------------|
| C 911 | CsJ | MgF_2 | 115 - 200 nm |
| C 922 | CsTe | kremen | 165 - 320 nm |
| C 942 | bialkalijska (KCsSb) | kremen | 165 - 650 nm |
| C 943 | bialkalijska (KCsSb) | UV-steklo | 185 - 650 nm |
| C 944 | bialkalijska (KCsSb) | borosilikatno steklo | 300 - 650 nm |
| C 962 | multialkalijska (NaKCsSb) | kremen | 165 - 850 nm |



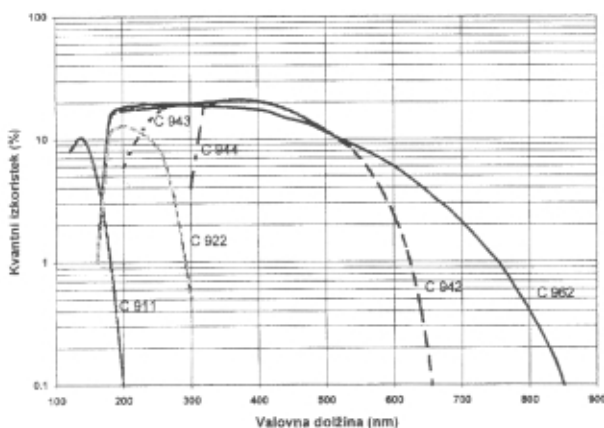
Slika 2: Shema električnega kroga kanalne fotopomnoževalke

6 Podatki o zmogljivosti kanalne fotopomnoževalke

Na sliki 2 je prikazana priporočena shema električnega kroga za delovanje fotopomnoževalke v analognem načinu, ki ga sestavljajo visokonapetostni napajalnik, precizni elektrometer in kanalna fotopomnoževalka. Na katodo je priključena negativna visoka napetost od -1,5 do -2,5 kV (-3 kV za delovanje v fotonsko-števni načinu). Vhod kanala leži na nekoliko višjem potencialu, za kar se lahko uporabi Zenerjeva dioda za 100V. S tem je omogočeno učinkovito zbiranje fotoelektronov, ki izstopajo iz fotokatodne plasti. Anoda je ozemljena. Signal se preko koaksialnega kabla (50 Ω) odčita z elektrometrom. Izhod kanala je postavljen na nizko negativno napetost (od -20 do -50 V), s tem da se uporabi ustrezen upor (1 MΩ).

6.1 Katodna občutljivost

Na sliki 3 je prikazana spektralna občutljivost, kot kvantni izkoristek v odvisnosti od valovne dolžine, različnih fotokatodnih plasti, ki so nanese na vhodna okna, izdelana iz različnih materialov. Izbira določene kombinacije materialov je odvisna od posamezne aplikacije. Pri tem je spodnja meja spektralnega območja določena z izbiro materiala vhodnega okna, zgornja pa

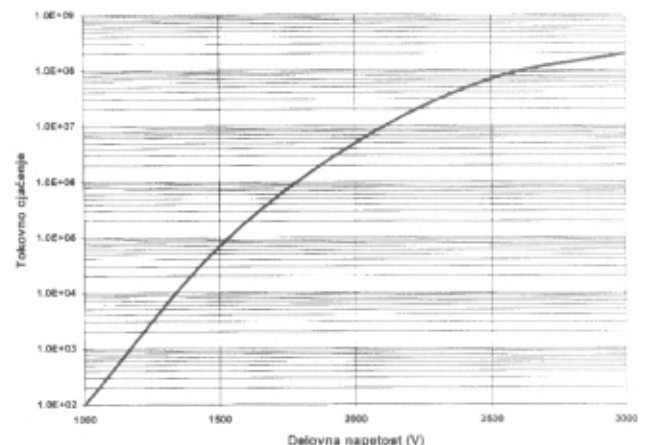


Slika 3: Spektralna občutljivost fotokatod pri različnih tipih kanalnih fotopomnoževalk

z izbiro materiala fotokatode. Prikazane spektralne občutljivosti so primerljive s tistimi pri sodobnih standardnih fotopomnoževalkah, ki se proizvajajo z drugimi tehnologijami /3/. Prednost tehnologije izdelave kanalnih fotopomnoževalk na osnovi transferne tehnike ni samo pri doseganju enakomerne ploskovne porazdelitve fotokatodne občutljivosti pri posamezni kanalni fotopomnoževalki, temveč tudi pri doseganju enakomerne porazdelitve fotokatodne občutljivosti pri večjem številu kanalnih fotopomnoževalk. V teku je razvoj posebnih postopkov za sintezo multialkalijskih fotokatod, s katerimi bomo povečali spektralno občutljivost v bližnjem IR- področju.

6.2 Elektronski pomnoževalni faktor in anodna občutljivost

Slika 4 prikazuje elektronski pomnoževalni faktor kot tokovno ojačenje kanalne fotopomnoževalke v odvisnosti od delovne napetosti. Pri maksimalni napetosti -3 kV območje tokovnega ojačenja sega preko $1,0 \cdot 10^8$. Pri napetosti -2400 V se za tokovno ojačenje doseže značilna vrednost $5,0 \cdot 10^7$. To ustreza anodni občutljivosti $3,0 \cdot 10^6$ A/W pri 400 nm za kanalno fotopomnoževalko z bialkalijsko fotokatodo. Pri -3 kV se za anodno občutljivost lahko dosežejo značilne vrednosti preko $1,0 \cdot 10^7$ A/W. V primerjavi s konvencionalnimi fotopomnoževalkami je anodna občutljivost presežena za en do dva velikostna reda.

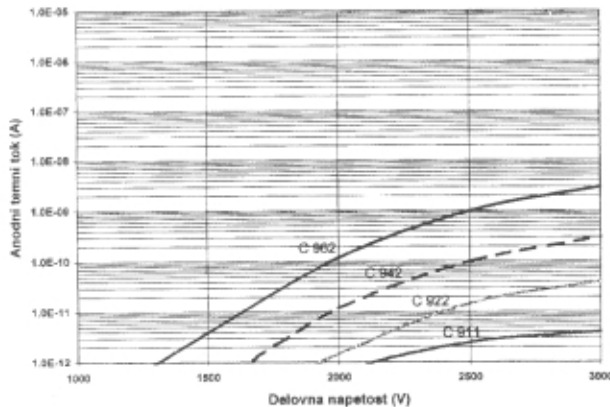


Slika 4: Tokovno ojačenje kanalne fotopomnoževalke v odvisnosti od delovne napetosti

6.3 Nivo ozadja

Posebnost tehnologije izdelave kanalnih fotopomnoževalk na osnovi transferne tehnike je tudi doseganje zelo nizkega nivoja ozadja. Pri tem se izraz ozadje fotopomnoževalke nanaša na anodni signal, ki se lahko izmeri, ko je fotopomnoževalka v popolni temi. Slika 5 prikazuje odvisnost anodnega temnega toka od delovne napetosti. Pri kanalni fotopomnoževalki z bialkalijsko fotokatodo je npr. anodni temni tok pri tokovnem ojačenju $1,0 \cdot 10^6$ samo 3 pA. Značilne vrednosti anodnega temnega toka pri konvencionalnih fotopomnoževalkah so večinoma v spodnjem nA-področju. Značilne vrednosti anodnega temnega toka pri kanalnih fotopomnoževalkah z UV-fotokatodo pri tokovnem

ojačenju $1,0 \cdot 10^6$ so celo v fA področju. Posledica nizkega nivoja ozadja je razširjen dinamični obseg, ki je pri tokovnem ojačenju $1,0 \cdot 10^6$ značilen: šest velikostnih redov pri kanalnih fotopomnoževalkah z bialkalijsko fotokatodo in sedem do osem velikostnih redov pri kanalnih fotopomnoževalkah z UV-fotokatodo.



Slika 5: Anodni temni tok pri različnih tipih kanalnih fotopomnoževalk v odvisnosti od delovne napetosti

Prvi vzrok za zelo nizko ozadje je v bistvu v tem, da v kanalu poteka proces elektronskega pomnoževanja navidezno tiho. Meritve ozadja pri kanalni elektronski pomnoževalki so dale vrednosti, ki ustrezajo ekvivalentnemu vhodnemu toku od 0,01 do 0,1 elektrona na sekundo. Pri konvencionalnih fotopomnoževalkah je ozadje, ki je posledica poljsko-emisijskega efekta in izvira iz elektronsko-optičnega vhodnega in dinodnega sistema, navadno znatnejši delež celotnega ozadja. Poljsko-emisijski efekt je namreč zelo odvisen od hrupavosti kovinskih elektrod in množine par alkalijskih kovin, adsorbiranih na kovinskih elektrodah.

Drugi vzrok za zelo nizko ozadje so majhni izolacijski tokovi v anodnem krogu, kajti anoda je električno dobro izolirana predvsem zaradi preprečitve kontaminacije steklenih izolatorjev anodnega podsklopa s parami alkalijskih kovin. Signal se tudi odčita preko koaksialnega kabla (50Ω) z majhnim šumom.

Naslednji vzrok za zelo nizko ozadje leži v pravilni izbiri materialov kanalne fotopomnoževalke. Posebno je treba paziti, da izbrani materiali ne vsebujejo elementov z naravnimi radioaktivnimi izotopi, kot je ^{40}K . Edina izjema je vhodno okno iz UV-stekla pri kanalni fotopomnoževalki tipa C 943.

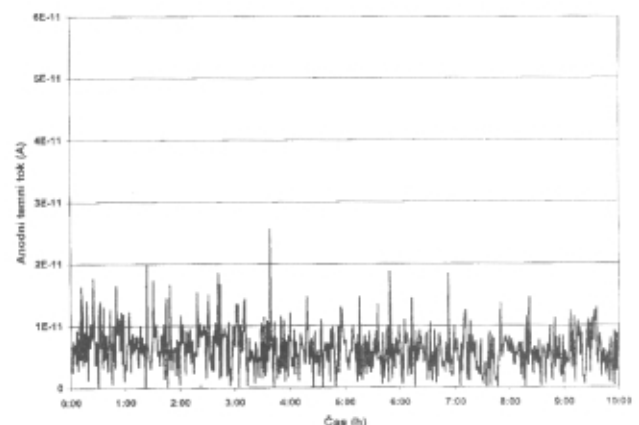
Iz navedenih dejstev lahko sklepamo, da pri kanalni fotopomnoževalki k ozadju praktično prispeva le fotokatoda zaradi termično-emisijskega efekta. Termični emisijski tok je pri obeh tipih UV-fotokatod zanemarljiv in pri bialkalijski fotokatodi zelo majhen. Pri multialkalijski fotokatodi se hkrati s povečano fotokatodno občutljivostjo v bližnjem IR-področju ustrezno poveča tudi njen termični emisijski tok. S kontrolirano sintezo multialkalijske fotokatode, ki jo omogoča tehnologija izdelave kanalnih fotopomnoževalk na osnovi transferne tehnike, lahko dosežemo povečano in stabilno fotokatodno občutljivost v bližnjem IR-področju kakor tudi definiran fotokatodni temni tok /4/.

6.4 Stabilnost nivoja ozadja

Nenadne razelektritve elektrostaticnega naboja so vzrok nestabilnosti nivoja ozadja oziroma porasta temnega šuma in so značilen pojav pri konvencionalnih fotopomnoževalkah. V nasprotju z njimi, ki imajo za svoja ohišja steklene bučke z dobrimi električnimi izolacijskimi lastnostmi, pa pri kanalnih pomnoževalkah elektrostaticno nabijanje steklenih delov ni možno. Meritve časovnega poteka anodnega temnega toka pri kanalni fotopomnoževalki kažejo na njegovo zelo visoko stabilnost. Pri tem je temni šum samo posledica statističnih fluktuacij anodnega temnega toka. Notranjo površino kanala namreč sestavlja polprevodna plast, ki preprečuje kopičenje in spontano razelektritev elektrostaticnega naboja. S tem je odstranjena pomembna pomanjkljivost klasičnih fotopomnoževalk.

Na sliki 6 je prikazan anodni temni tok izbrane kanalne fotopomnoževalke C 942P z nizkim ozadjem, ki je bil izmerjen v časovnem obdobju desetih ur. Nivo anodnega temnega toka je ekstremno stabilen. Majhni vrhovi v spektru odgovarjajo eno- in večelektronskim dogodkom. Meritev anodnega temnega toka je narejena pri tokovnem ojačenju $3,0 \cdot 10^7$. Izmerjena srednja vrednost anodnega temnega toka je 5 pA. Če se ta vrednost deli s faktorjem elektronskega pomnoževanja, je ocenjena vrednost ekvivalentnega katodnega temnega toka približno $1,6 \cdot 10^{-19}$ A ali 1 elektron na sekundo. To pomeni, da se s kanalno fotopomnoževalko lahko detektira posamične fotone tudi v analognem načinu delovanja! Meritev, narejena pri delovanju fotopomnoževalke v posamično-fotonsko-števni načinu, potrjuje ta rezultat: pri isti kanalni pomnoževalki je izmerjena frekvenca sunkov ozadja 1 cps (counts per second).

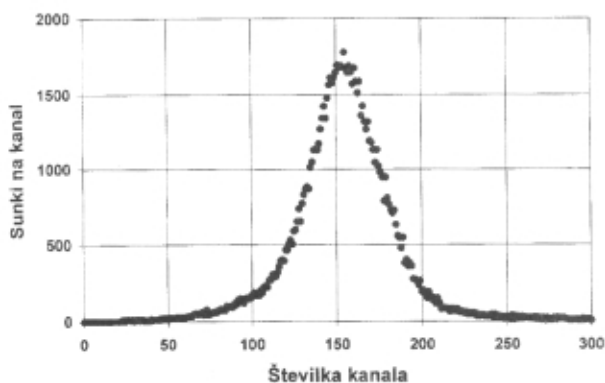
Zgoraj opisane meritve zelo impresivno prikazujejo zmogljivost nove kanalne fotopomnoževalke, ki lahko tudi v analognem načinu delovanja izkazuje zelo nizko ozadje, primerljivo z ozadjem fotopomnoževalk, izbranih za delovanje v posamično-fotonsko-števni načinu.



Slika 6: Časovna odvisnost anodnega temnega toka: nivo ozadja 5 pA pri tokovnem ojačenju $3,0 \cdot 10^7$ ustreza ekvivalentnemu katodnemu temnemu toku 1 elektron na sekundo.

6.5 Ločljivost porazdelitve višine pulzov

Pri tokovnih ojačenjih, ki presegajo $1,0 \cdot 10^7$, se pri kanalni fotopomnoževalki enofotoelektronski pulz zelo jasno loči od elektronskega šuma. Pri tokovnih ojačenjih, večjih od $1,0 \cdot 10^8$, se zaradi porasta prostorskega naboja blizu izhodne strani kanala pojavi efekt nasičenja, ki je značilen za konvencionalne kanalne elektronske pomnoževalke. Pri delovanju kanalnih fotopomnoževalk v nasičenju postanejo tako izhodni pulzi po višini skoraj enaki. Slika 7 prikazuje porazdelitev višine izhodnih pulzov, ki so posledica enofotonskih dogodkov, posnetih z večkanalnim analizatorjem, ki vsakemu pulzu na osnovi njegove višine določi vrednost in prešteje ter prikaže število pulzov, zaznanih pri vsaki vrednosti. Za prikazano porazdelitev, ki je po videzu Gaussove oblike, je značilna odlična ločljivost in zelo visoko razmerje vrh proti dolini. Vzrok za to leži v velikem elektronskem pomnoževalnem faktorju in ekstremno nizkem ozadju kanalne elektronske pomnoževalke (slednje je brez prispevka, ki je značilen za konvencionalne fotopomnoževalke in izvira iz elektronsko-optičnega vhodnega in dinodnega sistema).



Slika 7: Porazdelitev višine pulzov pri kanalni fotopomnoževalki, posneta z večkanalnim analizatorjem. Opazna je dobra ločljivost porazdelitve in zelo visoko razmerje vrh proti dolini.

Zelo visoko razmerje vrh proti dolini, ki se nahaja na levi strani porazdelitve, znatno olajša nastavitvev nivojev diskriminatorja, kar vodi k bistveno boljši stabilnosti in večji natančnosti, posebno pri aplikacijah, ki temeljijo na posamično-fotonskem šteju.

7 Sklep

Nova kanalna fotopomnoževalka je visoko zmogljiv fotodetektor za detekcijo zelo nizkih svetlobnih nivojev. Kombinacija zelo velike anodne občutljivosti in ekstremno nizkega ozadja lahko pri mnogih analitskih metodah znatno zniža spodnjo mejo detekcije, kar zagotavlja identifikacijo elementov, ki so v manjših sledeh. Kompaktnost in robustnost novega fotodetektorja olajšujeta njegovo praktično uporabo. Serijska proizvodnja predstavljene kanalne fotopomnoževalke se je začela poleti 1999. leta v Wiesbadnu, Nemčija.

8 Načrtovanje

V bližnji prihodnosti nameravamo razširiti spekter kanalnih fotopomnoževalk s povečanjem dimenzij vstopnih oken in z novimi fotokatodnimi materiali. V načrtu je razvoj in proizvodnja linijskih in mrežnih večkanalnih fotopomnoževalk. V kratkem bodo na voljo tudi moduli, ki so sestavljeni iz visokonapetostnega napajalnika, kanalne fotopomnoževalke in elektronike za posamično-fotonsko štetje.

9 Literatura

- /1/ CHANNELTRON[®] Electron Multiplier, Handbook for Mass Spectrometry Applications, GALILEO Electro-optics Corp., 1991
- /2/ R. Barden, "Miniaturization of vacuumelectronic components: The new CPM - Channel Photomultiplier - a mini electron tube with high sensitivity and low noise", Fachkonferenz: "Festkörper-Gas-Wechselwirkung unter dem Gesichtspunkt vakuumelektronischer und vakuummikroelektronischer Anwendungen", ITG(VDE)-Fachausschuß 8.6 "Vakuumelektronik und Displays", Magdeburg, 15. Okt. 1999
- /3/ Photomultiplier Tubes, Principle to Application, HAMAMATSU, 1994
- /4/ B. Erjavec, Thin Solid Films 303, (1997), 4-16

Delovanje organov IUVESTA

V letu 1999 je naša mednarodna organizacija imela dve seji svojega izvršnega odbora in sicer v Bains de Saillon (Švica) februarja in v Cancunu (Mexico) konec avgusta. Od Slovencev se je prve udeležil Andrej Pregelj, druge pa Monika Jenko. Taki sestanki trajajo navadno dva do tri dni. To niso le seje izvršnega odbora (Executive Council Meeting - ECM), ampak skupek sestankov vseh strokovnih in tehničnih pododborov. Najštevilnejša udeležba je tam, kjer je govor o aktualnih znanstveno-tehničnih področjih in načrtovanju kongresov, izobraževanja ter financah. Tu so podana poročila o posameznih dejavnostih, snujejo pa se tudi ideje za nadaljnje delo. Naslednji seji ECM 85 in ECM 86 v letu 2000 sta predvideni v Namurju v Belgiji (konec marca) in v Portorožu ob priliki 8. konference o tehnologijah in materialih ter 20. slovenskega posvetovanja o vakuumski tehniki. V Namurju bo letos nekoliko bolj slovesno zaradi obletnice pričetka delovanja mednarodne vakuumske organizacije. Tu je bil namreč leta 1958 v sklopu svetovne razstave prvi mednarodni kongres za vakuumsko tehnologijo in takrat je prišlo do pobude za ustanovitev mednarodne organizacije, imenovane IOVST, ki je vključevala posamezne vakuumske strokovnjake. Čez štiri leta pa je bila ta organizacija spremenjena tako, da jo sestavljajo le zastopniki iz držav članic in se preimenovala v IUVESTA. Tudi to se je zgodilo v Belgiji, in sicer 8. decembra 1962 v Bruslju. Doslej smo bili Slovenci že dvakrat lokalni organizatorji sestankov organov IUVESTA, in sicer leta 1988 v Portorožu (EMC) in leta 1995 na Brdu pri Kranju (EMC 73), obakrat v nadaljevanju združenih vakuumskih konferenc sosednjih dežel (Avstrije - Madžarske - Hrvaške in Slovenije). Želimo, da bi nam tudi letošnja ECM 86 v Portorožu uspelo organizirati tako dobro kot prejšnji dve.

A. P.

KEMIJSKE REAKCIJE V NIZKOTEMPERATURNI PLAZMI

Peter Klampfer in Adolf Jesih, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

Chemical reactions in a low temperature plasma

ABSTRACT

Reactions in a low temperature plasma represent an effective method for the synthesis of certain inorganic and organic compounds. In spite of a great number of chemical reactions in plasma, which were the subject of research, the details about these reactions appeared to be known and studied rarely. Described or mentioned are fields of inorganic and organic chemistry in which there was the most research work done in the past and in which the development of synthetic procedures at nonequilibrium conditions is expected in the future.

POVZETEK

Reakcije v nizkotemperaturni plazmi so učinkovita metoda za sintezo nekaterih anorganskih in organskih spojin. Kljub velikemu številu reakcij v plazmi, ki so bile predmet raziskav, pa so podrobnosti o teh reakcijah znane in študirane bolj redko. Opisana oziroma omenjena so področja anorganske in organske kemije, na katerih je bilo v preteklosti opravljenih največ raziskav in na katerih lahko tudi v bodoče pričakujemo razvoj sintez v neravnotežnih razmerah.

1 Uvod

Plazma je eden izmed načinov dovajanja energije reakcijski zmesi. Plazemski gorilniki in obločne plazme se uporabljajo kot izvir energije pri neposrednem segrevanju ali pa pri segrevanju plinov, ki prenašajo toplotno energijo na reaktante. Pri uporabi takih izvirov energije se reakcije odvijajo pri visokih temperaturah.

Reakcije, ki potekajo v ozonizatorjih in razelektritvenih reaktorjih, pa potekajo pri temperaturah, ki so blizu sobne temperature, zato jih imenujemo nizkotemperaturne in neravnotežne, ker potekajo v neravnotežnih razmerah. Že v prejšnjem stoletju so bile preizkušene možnosti uporabe plazme v kemiji. Prvi eksperimenti in poskusi sintez v plazmi so bili zasnovani tako, da je pričakovani končni produkt nastal v sami plazmi. Takšne kemijske reakcije v plazmi obravnava prispevek. Začetni eksperimenti niso imeli velike uporabne vrednosti, kajti izkoristki reakcij so bili nizki in produkti so bili onesnaženi z velikimi množinami kondenziranih stranskih produktov. Izjema je sinteza ozona /1/. Pri eksperimentih z dvoatomnimi plini in manjšimi molekulami pa so se kmalu pokazali želeni rezultati. Bolj zahtevne so se izkazale reakcije z organskimi molekulami, in sicer zaradi kompleksne strukture in nizke termične stabilnosti. Mnogo eksperimentov z organskimi spojinami se je končalo z nastankom oljnih in polimernih produktov /2/. Kasnejše raziskave pri manjših energijah elektronov in nižjih temperaturah so privedle do številnih uporabnih sintez.

2 Teoretične osnove

Molekule reagirajo v primeru, ko pride do trka pri ustreznih geometriji in kadar imajo dovolj energije. Molekule lahko prejmejo energijo, ki je potrebna za reakcijo na različne načine. Klasični izviri toplote vzbujajo translacijo, rotacijo in vibracijske stopnje, eno za drugo, dokler molekule nimajo energije, ki je večja od aktivacijske energije za določeno reakcijo.

Ionizacijska energija molekule je lahko občutno višja kot aktivacijska. Vendar zaradi postopnega sprejemanja energije pri klasičnem segrevanju molekul ne pride do ionizacije brez predhodnih strukturnih sprememb. Poleg tega ta način vzbujanja molekul ne omogoča vzbujanja do energijskih stanj, ki bi bila višja kot je energija, potrebna za razcep vezi. Če naj generiramo visoko vzbujene molekule, radikale ali ione, moramo dovesti delcu energijo v enem samem ekscitacijskem procesu. Dovajanje energije na takšen način lahko dosežemo s fotokemijskimi tehnikami z uporabo vidne ali ultravijolične svetlobe z energijami od 2 do 5,5 eV. Vzbujanje z višjimi energijami od 5,5 do 9 eV, ni mogoče s fotokemijskimi tehnikami ali klasičnimi izviri toplote, pač pa s trki elektronov. Pri vzbujanju v tem energijskem območju nastanejo visoko vzbujene molekule. Kemija teh je manj znana, vendar omogočajo reakcije, pri katerih je potrebna visoka aktivacijska energija. Posledica prenosa večjih količin energije je nastanek različnih reaktivnih delcev. Pri vzbujanju v klasični kemiji nastanejo pretežno vibracijsko vzbujene molekule, z uporabo fotokemijskih tehnik pa dosežemo, da so molekule vibracijsko in elektronsko vzbujene. Vzbujanje v plazmi poleg tega generira še visoko vzbujene nevtralne molekule, pozitivne in negativne ione. V klasični kemiji so pozitivni ioni v obliki ionskih parov ali solvatiranih ionov, v plazmi pa so prosti, zato kažejo višjo stopnjo reaktivnosti. Visoko vzbujene nevtralne molekule in pozitivni ioni odpirajo nove možnosti v kemiji. Tovrstni delci lahko nastanejo le v plazmi, zato je pričakovati, da bodo postajale reakcije v plazmi bolj in bolj pomembne /2/. V plazmi potekajo reakcije med ioni, vzbujenimi in metastabilnimi molekulami, radikali in atomi. Nekatere reakcije v plazmi privedejo do termodinamsko stabilnih anorganskih spojin. Takšne reakcije so manj zanimive, kajti termodinamsko stabilne spojine navadno lahko pripravimo z bolj enostavnimi in bolj ekonomičnimi tehnikami. Nekatere reakcije pa vodijo do termodinamsko nestabilnih produktov, ki imajo nenavadno strukturo in jih je težje pripraviti z drugačnimi tehnikami. Tovrstne reakcije so s stališča kemika bolj zanimive, ker omogočajo sintezo novih nenavadnih tipov spojin /3/.

2.1 Eksperimentalna tehnika

Za sinteze v plazmi je bilo preskušanih in uporabljenih več vrst reaktorjev, ki jih lahko delimo glede na vrsto napajanja z energijo. Reaktorji so lahko priključeni na enosmerno napetost, izmenično napetost nizke frekvence, visokofrekvenčno napetost ali pa je izvir energije magnetron v primeru mikrovalovnega reaktorja.

V preteklosti je bil na področju kemije najbolj pogosto uporabljen stekleni radiofrekvenčni reaktor, kjer je plazma kapacitivno ali induktivno sklopljena (slika 1), v sedanjem času pa ga izpodriva mikrovalovni reaktor, predvsem zaradi cene in enostavnega upravljanja.

Razmere, pri katerih navadno potekajo reakcije v laboratorijskih plazemskih reaktorjih, so naslednje: energija elektronov 1 - 10 eV, gostota elektronov $10^9 - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$,

moč 5 -1000 W. Tlak v reaktorju je od 0,1 mbar do 10 mbar. Pri nižjih tlakih je povprečna prosta pot elektronov predolga in so trki prerediti, pri višjih tlakih pa je povprečna prosta pot elektronov prekratka in lahko pride do preboja. Pretok plina skozi reaktor pa je navadno okrog $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Radiofrekvenčni reaktorji navadno delujejo pri frekvenci 13,5 MHz, ki je rezervirana za industrijske naprave /4/.

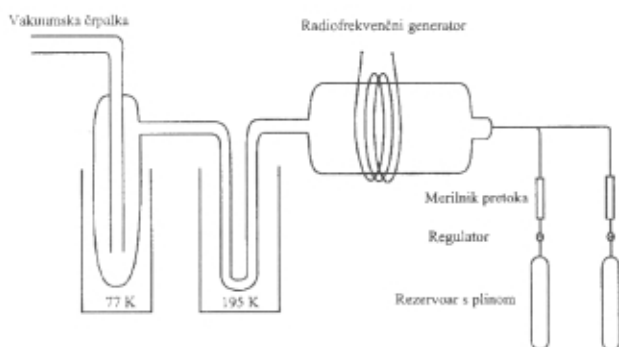
2.2 Vrste reakcij

Reakcije v plazmi delimo na homogene in heterogene. Homogene potekajo med delci v plinski fazi in so posledica neelastičnih trkov med elektroni in težjimi delci ali med samimi težjimi delci, heterogene pa so reakcije med delci v plazmi in trdno snovjo (stene reaktorja ali trdni vzorci) /5/.

Elektroni v plazmi v elektromagnetnem polju pridobijo energijo, ki jo z neelastičnimi trki prenašajo na težje delce v plinu. Posledica so v večini primerov naslednje homogene reakcije: disociacija, ionizacija, disociativna pritegnitev, disociativna ionizacija, vzbujanje in rekombinacija. K reakcijam težjih delcev spadajo reakcije ionov z molekulami in radikalov z molekulami. K reakcijam ionov z molekulami štejemo rekombinacije ionov, prenose naboja, ionizacije z izmenjavo in asociativne odtegnitve. Reakcije radikalov z molekulami pa so prenos naboja, ionizacija, Penningova ionizacija/disociacija, pritegnitev atomov, disproporcionacija, rekombinacija radikalov in kemiluminescenca.

K heterogenim reakcijam sodijo adsorpcija, rekombinacija, deekscitacija metastabilnih delcev, naprševanje in polimerizacija /5/.

Gostota molekul v plinu pri tlaku 1 mbar je približno $3,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. V plazmi s povprečno energijo elektronov 1 eV, kjer je disociacijska energija molekul 5 eV in ionizacijska 10 eV, je ocenjena gostota disociiranih molekul 10^{14} cm^{-3} /6/. Gostoti ionov in elektronov v nizkotemperaturni plazmi pa sta navadno od 10^9 - 10^{11} cm^{-3} . Glede na relativne gostote delcev pričakujemo, da so reakcije molekul z radikali bolj pogoste in pomembne kot reakcije molekul z ioni. Čeprav je to res, imajo reakcije ionov z molekulami znaten prispevek v kemiji plazme in poleg tega lahko vplivajo na hitrost posameznih reakcij.



Slika 1: Stekljeni induktivno sklopljeni radiofrekvenčni reaktor za sintezo v plazmi.

3 Kemijske reakcije v plazmi

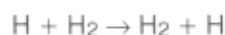
Glede na vrsto reaktantov delimo reakcije v plazmi na anorganske in organske. Prve, ki so bile raziskovane, so bile reakcije elementov kot npr. vodik, kisik, dušik in halogeni v plazmi ter reakcije teh elementov s posameznimi plini /4/.

3.1 Vodik

Rekombinacije: Wood /7/ je že leta 1922 v nizkotemperaturni plazmi pri tlaku od 0,2 do 1,0 mbar dosegel 50-odstotno disociacijo vodikovih molekul v atome in tudi v novejšem času je uporaba plazme za pripravo atomarnega vodika zelo pogosta /8/. Energija vodikovih atomov v plazmi je zelo velika in pri trkih ne pride do rekombinacije, če ne sodeluje tretje telo, ki to energijo prejme /5/. Sledovi vode katalizirajo nastanek atomov vodika in obenem povečajo hitrost rekombinacije z naslednjimi reakcijami /9/:



Dodobra so bile raziskane tudi reakcije zamenjave:



ter reakcije vodika z naslednjimi spojinami oziroma vrstami spojin: nenasičenimi ogljikovodiki /10/, s spojinami ogljika, vodika in kisika /11/, kovinskimi oksidi, halogeniranimi ogljikovodiki, z ogljikovim monoksidom, anorganskimi halidi, ogljikom, s kisikom, z dimetil - živim srebrom, dušikom, amoniakom in s hidrazinom, z vodikovim cianidom, dušikovimi oksidi in žveplovimi oksidi. V plazmi so bili sintetizirani hidridi, borani in vodikovi halogenidi. Raziskane so bile tudi reakcije benzena s tritijem /12/.

3.2 Kisik

Rekombinacija: Dva različna mehanizma sta znana za homogeno rekombinacijo kisika pri sobni temperaturi in tlaku nekaj mbar:

-ozonski mehanizem



-neposredna kombinacijska reakcija



Poleg sinteze ozona so pozornost v preteklosti privlačile naslednje reakcije kisika v plazmi: z ogljikovodiki, s spojinami vodika, ogljika in kisika, tetraklorogljikom, z dušikovimi oksidi, vodikom, žveplom in žveplovimi oksidi, s halogeni, kovinami, z ogljikovim monoksidom in ogljikom, s silicijem, z vodikovim cianidom in amoniakom /12/.

3.3 Dušik

Rekombinacija: Študij rekombinacije dušikovih atomov je pokazal, da njena hitrost ni odvisna od vrste tretjega delca, kadar je $\text{M} = \text{N}, \text{N}_2, \text{Ar}$ ali He :



Raziskovane so bile reakcije dušika z dušikovimi oksidi, s kisikom, z ozonom, organskimi spojinami, amoniakom, s hidrazinom, fosfinom, silicijevimi spojinami, germanijevimi spojinami, borovim trikloridom, vodikovim bromidom, vodikovim kloridom, s fluorom, z ogljikovim monoksidom, ogljikom, vodikom, žveplom in žveplovimi spojinami /12/.

3.4 Halogeni

Nastanek klorovih in bromovih atomov v plazmi je bil objavljen že leta 1933 /13/ in eksperimenti so pokazali, da se atomi klora, broma in joda zelo hitro rekombinirajo na stenah reaktorja. Klorovi atomi preživijo manj kot 20 trkov, atome joda pa je bilo celo težko dokazati zaradi rekombinacije v plinski fazi. Raziskovanih je bilo precejšnje število reakcij halogenov z organskimi hlapnimi spojinami ter z ogljikovim monoksidom, žlahtnimi plini, nikljem, molibdenom, dušikom, s fosforjem in z žveplom /12/.

3.5 Sinteze anorganskih spojin

Sinteza v plazmi je kot metoda v anorganski kemiji pogosto uporabljena predvsem za pripravo spojin elementov glavnih skupin, kajti veliko teh ima pri sobni temperaturi relativno visok parni tlak. Hidridi bora, silicija, germanija, fosforja in arzena v plazmi razpadejo in reagirajo do zmesi spojin z višjo molekularno maso. Te reakcije so eksotermne. Na ta način so bili pripravljani že znani (tabela 1), kot tudi nekateri novi hidridi, kot npr. B_9H_{15} /14/.

Na enak način so bili iz izhodnih spojin $SiCl_4$, $GeCl_4$ in BCl_3 sintetizirani višji homologe kloridov silicija, germanija in bora /15/.

Tvorba hidrazina v manjših količinah v plazmi vodika in dušika je bila objavljena že leta 1958 /16/, medtem ko nastane hidrazin v večjih količinah pri uporabi amoniaka kot izhodnega materiala. Prvi patenti v zvezi s sintezo hidrazina v plazmi so bili vloženi že v šestdesetih letih /17/.



V plazmi je bil sintetiziran tudi strateški plin NF_3 , in sicer iz elementov fluora in dušika v razmerju 3:1 s 30-odstotnim izkoristkom /18/. Plina tetrafluorhidrazin in

difluorodiazin pa sta bila pripravljena v prirejenem plazemskem reaktorju iz NF_3 z izkoristkom 50 - 60 oziroma 12 - 14 % /19/.

Na začetku šestdesetih let so bile objavljene prve sinteze spojin žlahtnih plinov, in sinteze v plazmi so bile najbolj primeren način priprave fluoridov žlahtnih plinov: XeF_2 /20/, XeF_4 /21/, XeF_6 /22/ in KrF_2 /23/. V nekaterih laboratorijih po svetu še danes pripravljajo izredni oksidant in fluorirno sredstvo KrF_2 s sintezo v plazmi, čeprav je mogoče z novo fotokemično sintezo /24/ pripraviti 4-krat več KrF_2 v časovni enoti (1g na uro).

Z namenom prispevati k pojasnjevanju nastanka življenja na planetu Zemlja je Miller /25/ mešanico plinov, ki naj bi predstavljali Zemljino atmosfero v zgodnjem obdobju, t.j. metana, amoniaka, vodika in vodne pare za en teden izpostavil razelektritvi. Analiza plinov po končani reakciji je poleg metana, amoniaka, vodika in vodne pare pokazala, da je v zmesi tudi ogljikov monoksid, ogljikov dioksid in dušik. Poleg tega so dokazali tudi nastanek manjših količin različnih aminokislilin, organske kisline, aldehide, hidrokso spojine in vodikov cianid. Rezultati tovrstnih raziskav kažejo na to, da so osnovne enote za bolj kompleksne molekule ob nastanku in oblikovanju življenja na Zemlji lahko nastale na začetku ob razelektritvah.

S tvorbo radikalov CF_3^* v radiofrekvenčni plazmi je uspelo Lagowu sintetizirati celo vrsto organokovinskih spojin /26/. Kot izvir radikalov je uporabil poleg C_2F_6 tudi C_2H_6 , CF_3SCF_3 , Si_2F_6 in S_2F_{10} (tabela 2.). Metodo je izpopolnil s sokondenzacijo radikalov in kovinskih par na hladni površini (77 K). Ob naknadnem počasnem segrevanju površine pride do kontrolirane reakcije.



S to tehniko je uspelo sintetizirati tudi $Xe(CF_3)_2$ /27/, prvo spojino z vezjo ksenon - ogljik, ki pa je slabo karakterizirana. Prav tako nikoli ni bila potrjena sinteza spojin tipa $M(SF_5)_2$ /26/. CuF in AuF sta nestabilna fluorida, katerih obstoj je bil dokazan šele nedavno, in sicer z uporabo plazme. Med reakcijo v plazmi med parami bakra in mešanico He in F_2 v razmerju 95:5 v pretočnem reaktorju je bil opažen CuF , novi bakrov fluorid, in spektroskopsko karakteriziran /28,29/. Med

Tabela 1: Sinteza hidridov v plazmi /15/

| Izhodna spojina | Izolirani produkti |
|---------------------------|---|
| SiH_4 | Si_2H_6 , Si_3H_8 , Si_4H_{10} , Si_5H_{12} , Si_6H_{14} , Si_7H_{16} , Si_8H_{18} |
| GeH_4 | Ge_2H_6 , Ge_3H_8 , Ge_4H_{10} , Ge_5H_{12} , Ge_6H_{14} , Ge_7H_{16} , Ge_8H_{18} , Ge_9H_{20} |
| AsH_3 | As_2H_4 |
| B_2H_6 | B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} , B_6H_{10} , B_9H_{15} |
| $B_5H_9 (+ H_2)$ | $B_{10}H_{16} + \dots$ |
| $B_5H_9 (+ B_2H_6 + H_2)$ | $B_8H_{12} + \dots$ |
| $B_{10}H_{14} (+ H_2)$ | $B_{20}H_{16} + \dots$ |

jedkanjem folije iz zlata v radiofrekvenčni plazmi plinov $O_2 + CF_4$ in $O_2 + SF_6$ pa je Saenger leta 1992 opazil optični emisijski trak pri 17757 cm^{-1} , ki bi ga bilo mogoče pripisati AuF^+ , AuO ali AuO^+ /30/. Kasnejši teoretični izračuni so potrdili, da je bil AuF resnično prisoten v Saengerjevem eksperimentu /31/ in avtorji so pokazali, da je AuF v plazmi mogoče sintetizirati /32/.

Tabela 2: V plazmi sintetizirane spojine /26/

| Izhodna spojina | Produkt | Izkoristek (%) |
|------------------------------------|--|----------------|
| HgJ ₂ | Hg(CF ₃) ₂ | 95 |
| | Hg(CF ₃)J | 3 |
| TeBr ₄ | Te(CF ₃) ₂ | 20 |
| | Te ₂ (CF ₃) ₂ | 33 |
| SnJ ₄ | Sn(CF ₃) ₄ | 90 |
| GeBr ₄ | Ge(CF ₃) ₄ | 64 |
| BiJ ₃ | Bi(CF ₃) ₃ | 32 |
| S | S ₂ (CF ₃) ₂ | 32 |
| | S ₃ (CF ₃) ₂ | 27 |
| CJ ₃ | C(CF ₃) ₄ | 24 |
| | C(CF ₃) ₃ J | 73 |
| C ₆ H ₅ Br | C ₆ H ₅ -CF ₃ | 15 |
| 1-C ₇ H ₁₅ J | 1-C ₇ H ₁₅ -CF ₃ | 20 |
| Hg | Hg(CF ₃) ₂ | 89 |
| | Te(CF ₃) ₂ | 10 |
| Te | Te(CF ₃) ₂ | 10 |
| | Te ₂ (CF ₃) ₂ | 20 |
| Bi | Bi(CF ₃) ₃ | 31 |
| Sn | Sn(CF ₃) ₄ | 8 |
| Ge | Ge(CF ₃) ₄ | 50 |
| Hg | Hg(CH ₃) ₂ | 9 |
| Cd | Cd(CH ₃) ₂ | 31 |
| Bi | Bi(CH ₃) ₃ | 13 |
| Sn | Sn(CH ₃) ₄ | 87 |
| Ge | Ge(CH ₃) ₄ | 16 |
| Hg | Hg(SiF ₃) ₂ | 26 |
| Bi | Bi(SiF ₃) ₃ | 21 |
| Te | Te(SiF ₃) ₂ | 25 |
| Sb | Sb(SiF ₃) ₃ | 31 |
| Ni | (CF ₃) ₂ Ni[P(CH ₃) ₃] ₃ | 21 |
| Hg | Hg(SCF ₃) ₂ | 18 |
| Te | Te(SCF ₃) ₂ | 17 |

3.6 Sinteze organskih spojin

Praktično vse organske plinaste, tekoče in trdne snovi reagirajo v plazmi, zato je število vseh možnih reakcij izredno veliko. Reakcije, ki so bile do sedaj preiskovane v večji meri, so naslednje:

- izomerizacije
- eliminacije
- kondenzacije in
- kompleksne večstopenjske reakcije.

izomerizacije

Veliko število organskih spojin izomerizira v plazmi. V mnogih primerih je izomerizacija nepomembna stranska reakcija, lahko pa tudi vodi do glavnega produkta /2,33/ (tabela 3). V klasični organski kemiji potekajo premestitve preko kationov ali karbenov, v fotokemiji pa preko elektronsko vzbujenih molekul. V plazmi so prvi kot drugi, zato je pričakovati različne premestitve, toda le redke so bile raziskane bolj podrobno. Enostavno premestitev predstavlja cis-trans izomerizacija olefinov /2,33,34/ :



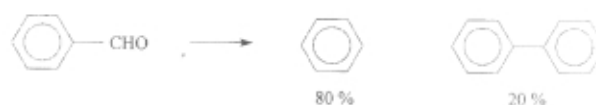
Nekatere izomerizacije vključujejo tudi migracijo substituent kot v primeru arilalkil etrov, ki reagirajo do alkil fenolov:



Podobno reagirajo naftiletil etri do metilnaftolov, in tudi ustrezne dušikove spojine, pri katerih pride poleg izomerizacije tudi do delne fragmentacije. Posebni primeri izomerizacije so reakcije indola, pri kateri nastane benzil cianid, piridina do ciklobutadiena in kinolina do nitrila cimetove kisline (tabela 3).

Eliminacije

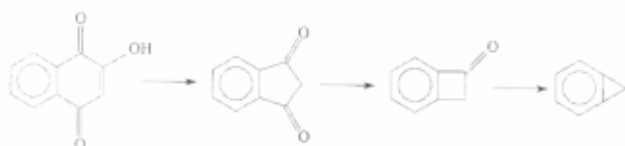
Od vseh organskih reakcij v plazmi so se eliminacije največkrat pokazale kot uporabne v praksi. Glede na razlike v strukturi izhodnih spojin in produktov delimo eliminacije na sedem skupin. Izstopajoče skupine so pogosto vodik ali halogeni ter skupine, vezane na ogljikove atome z relativno šibko vezjo: azo, karbonylne, karboksilne, sulfoksilne in sulfonilne skupine /4/. Pri aldehydih na primer pride do dekarboksilacije, in produkti so enostavni ogljikovodiki /35/ :



Pri molekulah z več takimi skupinami lahko pride do eliminacije v več stopnjah. Takšni procesi so bili raziskovani na primeru kinonov in različnih di- in triketonov /36/:

Tabela 3. Reakcije izomerizacije v plazmi [4,33,34]

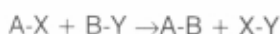
| Izhodna spojina | Produkt (%), (o - orto, p - para) | Pretvorba (%) |
|-----------------------------|--|---------------|
| <i>trans</i> -stilben | <i>cis</i> -stilben, 95 | 20 |
| anisol | krezol, o:48; p:29 | 67 |
| fenetol | etilfenol, o:41; p:29 | -30 |
| <i>N</i> -propil-fenil-eter | propilfenol, o:38; p:19 etilfenol, o:1; p:0.5 krezol, o:7; p:4 | -30 |
| 1-naftil-metil-eter | metil-1-naftol, 2:48; 4:35 | 13 |
| 2-naftil-metil -eter | 1-metil-2-naftol, 45 | 88 |
| difenil-eter | hidroksibifenil, 2:36; 4:18 dibenzofuran, 9 | 40 |
| <i>N,N</i> -dimetilanilin | <i>N</i> -metil-toluidin, o:28; p:15 | 15 |
| <i>N</i> -metilanilin | toluidin, o:28; p:6 | 6 |
| ciklooktatetraen | stiren, 40 | 80 |
| pirol | <i>cis-trans</i> -kroton nitril, 57 | 6 |
| kinolin | nitril cimetove kisline, <i>cis</i> :5; <i>trans</i> :33 | 8 |



- čiste spojine reagirajo do zmesi različnih spojin
- med strukturo izhodnih spojin in produktov je le šibka zveza
- deloma pride do tvorbe polimernih materialov.

Kondenzacije

Pri kondenzaciji pride do kombinacije dveh molekul in pri tem se odcepita dva atoma ali skupini.



Izstopajoče skupine so navadno vodik ali halogeni ter šibko vezane skupine. Veliko raziskav je bilo opravljenih na področju kondenzacije silanov [2]. Mono-, di- in trimetilsilani eliminirajo vodik in nastanejo disilani. Tetrasubstituirani ogljikovi atomi reagirajo podobno kot tetraklorosilani do C_2X_6 :



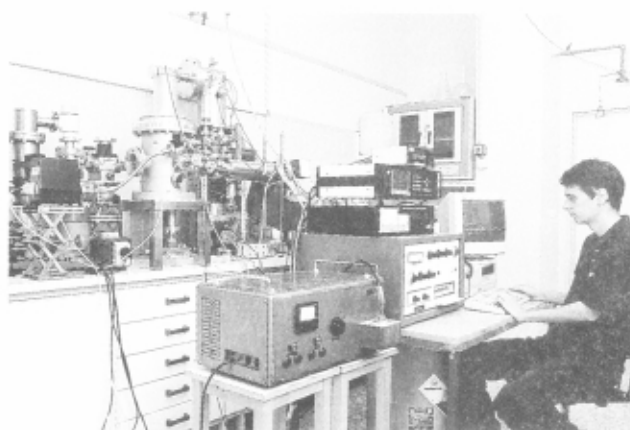
Kompleksne večstopenjske reakcije

Poleg reakcij v plazmi, kjer pride le do delnih strukturnih sprememb, poznamo tudi sinteze, pri katerih je v strukturi izhodnih spojin in produktov zelo malo podobnosti. Značilen primer takšne reakcije je sinteza kompleksnih molekul iz enostavnih izhodnih spojin, kot je Millerjeva sinteza aminokislin [25]. Obsežna literatura obstaja o reakcijah ogljikovodikov v plazmi [37]. Ogljikovodiki reagirajo v neravnotežni plazmi predvsem v odvisnosti od kontaktnega časa in moči reaktorja. Značilni rezultati tovrstnih reakcij so naslednji:

- nasičeni in v večini primerov tudi nenasičeni ogljikovodiki oddajajo vodik, ki je pogosto glavni produkt

4 Raziskave v Sloveniji

Raziskovalno delo na področju kemijskih reakcij v nizkotemperaturni plazmi pri nas poteka v Odseku za anorgansko kemijo in tehnologijo na Institutu "Jožef Stefan" od leta 1996. Predmet teh raziskav je razkroj žveplovih fluoridov, reakcije anorganskih in organskih spojin z različnimi anorganskimi fluoridi v radiofrekvenčni plazmi [38] in modifikacija površin polimernih materialov s plazmo (Slika 2).



Slika 2: Radiofrekvenčni plazemski reaktor, ki je povezan z masnim spektrometrom, Odsek za anorgansko kemijo in tehnologijo na Institutu "Jožef Stefan"

5 Sklep

Kemijske reakcije v nizekotemperaturni plazmi potekajo v neravnotežnih razmerah. Obravnavane so reakcije, pri katerih produkti nastanejo v sami plazmi. Termodinamsko nestabilni produkti z nenavadno strukturo, ki lahko nastanejo v plazmi, pomenijo možnost sinteze novih nenavadnih spojin. Prve reakcije v plazmi, ki so bile raziskovane, so reakcije elementov s posameznimi plini. V plazmi je bilo sintetiziranih veliko število anorganskih spojin, najštevilnejši so bili hidridi, kloridi in fluoridi. Nestabilna fluorida CuF in AuF sta bila dokazana v plazmi. Domala vse organske snovi pri razelektrivni reagirajo in reakcije izomerizacije, eliminacije, kondenzacije in kompleksne večstopenjske reakcije so bile raziskovane v večji meri.

6 LITERATURA

- /1/ H. Suhr, Plasma Chemistry: Principles and Problems, Physics of Ionized Gases, Proceedings of Invited Lectures given at the VIII. International Summer School on the Physics of Ionized Gases, ed. B. Navinšek, Dubrovnik, Yugoslavia, August 27 - September 3, 1976, 783-793
- /2/ H. Suhr, Plasma Chem. Plasma Process. 3, 1983, 1-61
- /3/ W. L. Jolly, The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1970
- /4/ H. W. Boenig, Plasma Science and Technology, Cornell University Press, Ithaca and London, 1982
- /5/ A. Grill, Cold Plasma in Materials and Fabrication, IEEE Press, New York, 1993
- /6/ F. Jansen, Plasma Deposited Thin Films, eds. J. Mort, F. Jansen, CRC Press, Boca Raton, FL: 1986
- /7/ R. W. Wood, Proc. Royal Soc., A102 (1922) 1
- /8/ M. Mozetič, Vakuumist, 15, 1, (1995) 18-22
- /9/ F. S. Larkin, B. A. Thrush, 10th Int. Symp. Combust., The Combustion Institute, 1965, 397
- /10/ P. E. M. Allen, H. W. Melville, J. C. Robb, Proc. Royal Soc. (London), A218 (1953) 311
- /11/ E. W. Steacie, Atomic and Free Radical Reactions, NY, 2nd Edn., 1954
- /12/ F. K. McTaggart, Plasma Chemistry in Electrical Discharges, Elsevier, Amsterdam, 1967
- /13/ W. H. Rodebusch, W. C. Klingelhoefer, J. Am. Chem. Soc., 55 (1933) 130
- /14/ W. V. Kotlensky, R. Shaeffer, J. Am. Chem. Soc., 80 (1958) 4517
- /15/ W. L. Jolly, Inorganic Synthesis with Electric Discharges, Chemical Reactions in Electrical Discharges, Eds. B. D. Blaustein, Advances in Chemistry Series No. 80, American Chemical Society, Washington, D.C., 1969, 157
- /16/ G. B. Kistiakowsky, G. G. Volpi, J. Chem. Phys., 28 (1958) 665
- /17/ Ger. Pat. 1,144,238 (1963); Brit. Pats. 915,771 (1963); 958,772; 958,776-8 (1964)
- /18/ W. Maya, Inorg. Chem. Am. Chem. Soc., 3/7 (1964) 1063
- /19/ J. W. Frazer, J. Inorg. Nucl. Chem., 11 (1959) 166
- /20/ D. E. Milligan, D. Sears, J. Am. Chem. Soc., 85 (1963) 823
- /21/ A. D. Kirstenbaum, L. V. String, A. V. Grosse, J. Am. Chem. Soc., 85 (1963) 360
- /22/ A. D. Kirstenbaum, L. V. String, A. V. String, A. V. Grosse, Noble Gas Compounds, Univ. of Chicago Press, Illinois, 1963, 73
- /23/ F. Schreiner, J. G. Malm, J. C. Hindman, J. Am. Chem. Soc., 87 (1965) 25
- /24/ J. Slivnik, A. Šmalc, K. Lutar, B. Žemva, B. Frlec, J. Fluorine Chem., 5 (1975) 273-274
- /25/ S. L. Miller, J. Am. Chem. Soc., 77 (1964) 1320
- /26/ R. J. Lagow, J. A. Morrison, Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Eds. J. H. Emeleus, A. G. Sharpe, Academic Press, NY, 1980, 177 - 210
- /27/ L. J. Turbini, R. E. Aikman, R. J. Lagow, J. Am. Chem. Soc. Chem. Commun. (1992) 53
- /28/ P. Baltayan, F. Hartmann, J. C. Pebay-Peyroula, N. Sadeghi, Chem. Phys., 120 (1988) 123
- /29/ U. Näher, A. Bracker, X. R. Chen, P. Jakob, J. Warner, J. Phys. Chem., 95 (1991) 8376
- /30/ K. L. Saenger, C. P. Sun, Phys. Rev., A46 (1992) 670
- /31/ P. Schwerdtfeger, J. S. McFeaters, R. L. Stephens, M. J. Liddell, M. Dolg, B. A. Hess, Chem. Phys. Lett., 218 (1994) 362
- /32/ D. Schroeder, J. Hrusak, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapoetke, H. Schwartz, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 33 (1994) 212
- /33/ H. Suhr, U. Schücker, Synthesis, 431 (1970)
- /34/ H. Suhr, R. I. Weiss, Z. Naturforsch., 256, (1971) 41
- /35/ H. Suhr, G. Kruppa, Liebigs Ann. Chem., 1 (1971) 744
- /36/ A. Szabo, Doktorska Disertacija, Tübingen (1975)
- /37/ H. Drost, Plasmachemie, Akademie-Verlag, Berlin (1978)
- /38/ P. Klampfer, T. Skapin, B. Kralj, D. Žigon, J. S. Thrasher, A. Jesih, Reactions in a Low Temperature Plasma of Gases SF_6 and CF_3SF_5 , 12th European Symposium on Fluorine Chemistry, Berlin, August 29 - September 2, 1998

JOINT-8 - osma združena vakuumška konferenca sosednjih dežel

Pulj, 4.-9. junij 2000

Hrvatsko društvo za vakuumsko tehniko, ki tokrat organizira tradicionalno in priljubljeno vakuumško konferenco Hrvaške, Avstrije, Slovenije in Madžarske, si je za prizorišče izbralo starodavno obmorsko mesto Pulj. Kot navadno bo srečanje obravnavalo vsa standardna področja (tj. merilno tehniko, vakuumške elemente in naprave, znanost o površinah in njeno uporabo, plazmo, elektronske materiale, nanometrične strukture ter vakuumsko znanost, metalurgijo in tehnologije).

Potekalo bo od ponedeljka do petka v modernem hotelu blizu morja, delovni jezik bo angleški.

Kotizacija je 400 DEM (za študente 200 DEM), prispevki bodo objavljeni v reviji Vacuum, kontaktna oseba je dr. M. Milun (Institute of Physics, PO Box 304, 10000 Zagreb, Croatia, tel. +3851-4680211, e-pošta: milun@ifs.hr), sicer pa najdete vsa obvestila in sprotne informacije (rok za oddajo povzetkov prispevkov je 1. marec!) na internetu "<http://faust.irb.hr/~JVC8/>".

Doslej so znana že skoraj vsa vabljená predavanja in večina razstavljalcev, ki bodo sodelovali s prospekti in manjšimi eksponati. Prav je, da bi s svojo udeležbo pokazali našo (slovensko) naklonjenost in podporo tej, tudi naši strokovni prireditvi, ki bo kot vedno kraj za izmenjavo znanj in druženja.

Ta prireditve bo letos istočasno tudi **7. strokovno srečanje hrvaških in slovenskih strokovnjakov s področja vakuumške tehnike in tehnologij**.

VAKUUMSKA MOLEKULARNA DESTILACIJA (2. del)

Bojan Povh¹, Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, 1000 Ljubljana

Vacuum molecular distillation (Part II)

ABSTRACT

In the previous contribution the basic principle of separation of substances by distillation was described. Differences between conventional and molecular still and advantages of the latter for high-boiling and heat-sensitive compounds, as well as parameters which influence on the evaporation rate and still efficiency were also explained. In this part a short theoretical basis for centrifugal molecular still is given.

POVZETEK

V prejšnjem prispevku smo opisali osnovni princip ločevanja snovi z destilacijo, razliko med konvencionalno in molekularno destilacijo, prednosti le-te ter okoliščine, ki vplivajo na hitrost izparevanja in destilacije. Nato smo podali kratek pregled razvoja molekularne destilacije in opis ključnih tipov naprav. V nadaljevanju bomo na kratko opisali teorijo delovanja centrifugalne molekularne destilacije.

1 Uvod

Pri molekularni destilaciji sta se uveljavili dve vrsti naprav: na padajočo plast destilanda, ki jo otirajo teflonski valjčki, ter na centrifugalni princip, ki daje tanko plast na površini ogrevanega rotorja. Obe vrsti sta bistveno skrajšali čas zadrževanja snovi pri povišani temperaturi. Ker je temperatura destilacije pri nizkem tlaku že tako bistveno nižja kot pri konvencionalni destilaciji, je na ta način mogoče separirati tudi malo hlapne organske snovi velike molekularne mase.

Za teoretično obravnavo smo izbrali centrifugalni princip molekularne destilacije. V tem primeru tekočina odpareva s stalno se obnavljajoče tanke plasti na ogrevanem, hitro se vrtečem disku ali stožčastem rotorju.

2 Teoretična obravnava centrifugalne destilacije

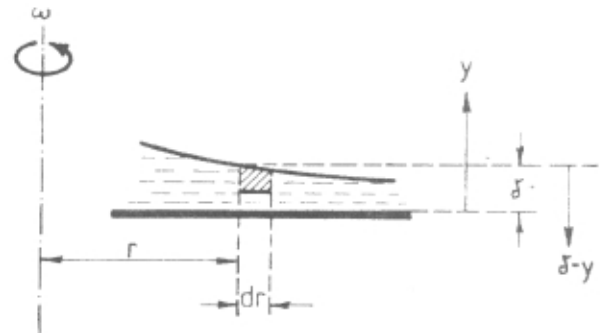
Najprej bomo določili glavne mehanske parametre takega toka za primer, da ni odparevanja. Kasneje bomo v obravnavo vključili tudi odparevanje ter zanj potrebno toploto in temperaturo plasti. Obravnavali bomo tudi razmere, pri katerih lahko difuzija komponent v tekočinski plasti ovira destilacijo.

2.1 Laminarni tok plasti po vrtečem se disku

Predpostavili bomo, da je tok tekočine laminaren, kar lahko kasneje, po določitvi potrebnih podatkov, tudi preverimo. Za tok plasti po plošči izračunamo ustrezno Reynoldsovo število (to število določa, kdaj je gibanje tekočine laminarno in kdaj turbulentno) z njeno debelino δ , hitrostjo toka u na površini plasti ter kinematično viskoznostjo ν : $Re = u\delta/\nu$. Če je to število pod 590, se turbulenca nikoli ne razvije [1]. Če ni motenj, bo tok ostal laminaren tudi pri višjih Re , iz motenj pa se razvije

turbulenca, kadar je njih frekvenca v določenem frekvenčnem pasu (odvisnem od Re in δ).

Na sliki 1 je prikazan del diska v prerezu, na njem pa plast tekočine, ki je na razdalji r od osi debela δ . Kaj je blizu same osi, nas ne bo zanimalo (tam tudi sil zaradi površinske napetosti in težnosti ne bi mogli zanemariti), a tam nekje dovajamo stalen dotok tekočine, ki jo končno vrže z roba diska v obliki drobnih kapljic.



Slika 1: Plast tekočine na vrtečem se disku

Na majhen izsek plasti širine dr , dolžine dl (del krožnega loka v smeri pravokotno na risbo) in globine od površja (kjer je $y = \delta$) do nivoja y deluje v koordinatnem sistemu, ki se vrti z diskom s krožno frekvenco ω , centrifugalna sila $dl \cdot dr (\delta - y)\rho\omega^2 r$. Zaradi nje odteka tekočina navzven, njena hitrost u bo sicer odvisna od y , pri samem disku bo nič, na vrhu pa maksimalna. Zaradi viskoznosti deluje na dno našega izseka strižna sila $dl \cdot dr \cdot \beta \cdot (du/dy)$ in le-ta drži ravnotežje centrifugalni sili (vztrajnost tekočine tu ne pride do veljave, ker so spremembe hitrosti v radialni smeri veliko manjše kot v smeri y). Iz izenačenja in po integraciji sledi za hitrost:

$$u(y) = \frac{\omega^2}{\nu} \left(y\delta - \frac{y^2}{2} \right) r$$

Hitrostni profil v odvisnosti od koordinate y je torej paraboličen, pri samem disku je nič, na vrhu plasti (pri $y = \delta$) pa je $u_{max} = (\omega^2/2\nu)r\delta^2$. Lahko izračunamo še povprečno hitrost \bar{u} :

$$\bar{u} = \frac{1}{\delta} \int_0^{\delta} u(y) dy = \frac{\omega^2}{3\nu} r \delta^2 \quad (1)$$

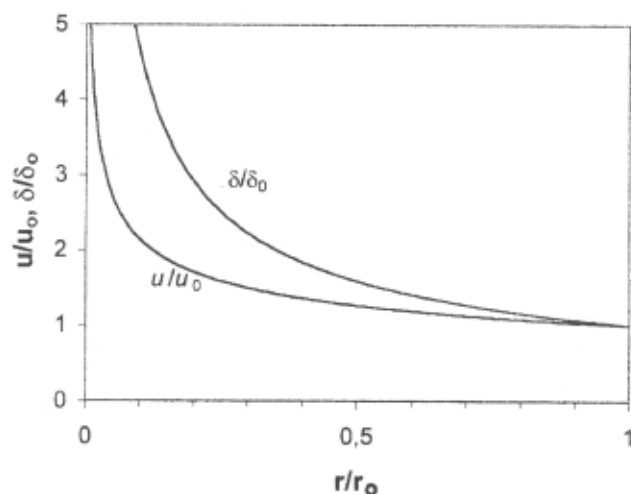
Debelina δ za zdaj še ni znana, odvisna bo od jakosti dotoka v sredi diska. Če je celoten volumetrični dotok ϕ znan, sledi zaradi kontinuitete $\phi = 2\pi r \delta \bar{u}$ in enačbe (1):

$$\delta(r) = \sqrt[3]{\frac{3\nu\phi}{2\pi\omega^2 r^2}} \quad (2)$$

V relativnih enotah je ta odvisnost od r prikazana na sliki 2. Če gremo s tako izračunanim δ v enačbo (1), do-

¹ Mag. Bojan Povh je upokojeni sodelavec Inštituta za elektroniko in vakuumsko tehniko iz Ljubljane, ki je pred leti v okviru raziskovalne naloge obdelal to področje. Besedilo je za objavo priredil urednik Vakuumista.

bimo, da povprečna hitrost tekočinske plasti pojema v smeri naraščajočega radija kot $r^{-1/3}$.



Slika 2: Radialna odvisnost debeline plasti tekočine in hitrosti le-te (obe količini sta prikazani v relativnih enotah) na vrtečem se disku

Ta potek je razviden, spet v relativnih enotah, s slike 2. Obakrat smo za r_0 vzeli največjega (na robu diska). Čas potovanja tekočine od sredinskega področja do roba diska dobimo z integracijo:

$$t = \int_0^{r_0} \frac{dr}{\bar{u}(r)} = \frac{3r_0}{4\bar{u}_0} \quad (3)$$

Integrirali smo kar od $r = 0$, ker je pri sredi hitrost zelo velika in poraba časa zanemarljiva. Čas torej preprosto izračunamo iz radija diska ter povprečne hitrosti na robu diska, ki jo dobimo iz enačbe (1) po vstavitvi $r=r_0$ in z upoštevanjem (2).

Vzemimo konkretne podatke za značilno komercialno napravo, ki naj ima naslednje karakteristike. Premer rotorja (v rešnici sicer stožčastega) je 127 mm, torej $r_0 = 6,35 \cdot 10^{-2} \text{ m}$. Hitrost vrtenja je približno 1700 obr./min., torej $\omega = 178 \text{ s}^{-1}$. Srednja hitrost napajanja z destilandom je 30 ml/min, torej $\phi = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$. Za glicerol, ki ima pri 70°C gostoto 1,23 g/cm³ in dokaj veliko viskoznost $\eta = 5 \cdot 10^{-2} \text{ N s/m}^2$, je $\nu = 4,07 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$. S temi podatki dobimo $\delta_0 = 4,24 \cdot 10^{-2} \text{ mm}$, $u_0 = 2,95 \text{ cm/s}$ in $t = 1,6 \text{ s}$. Pri manjši viskoznosti, večji krožni frekvenci in večjem dotoku se ta čas skrajša. Zdaj lahko tudi za Re ugotovimo, da je res zelo majhen.

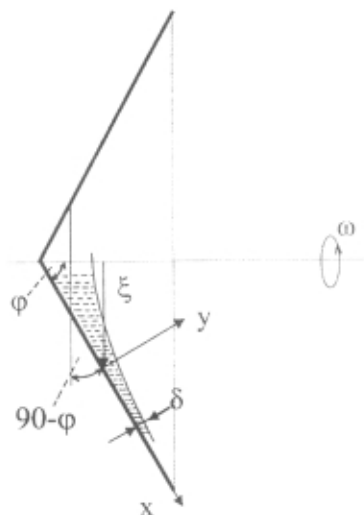
V tem preprostem opisu nismo upoštevali izparevanja s plasti. V nadaljnjem bomo prikazali popolnejšo teorijo, ki upošteva tudi izparevanje s površine plasti, ki pa ni povsod enako vroča (kjer je plast debelejša, je hladnejša). Ta teorija, ki jo povzemamo po literaturi [2,3], tudi vzame namesto ravnega diska stožčasto površino, ki oklepa z osjo vrtenja splošen kot ϕ (prej smo imeli $\phi = 90^\circ$).

2.2 Popolnejša teorija

Jakost izparevanja z enote površine označujemo z w . Teoretično jo podaja enačba, ki smo jo utemeljili v prejšnjem prispevku:

$w(\text{g/cm}^2\text{s}) = 0,0438 \cdot p(\text{mbar}) \sqrt{M/T}$, kjer je T lokalna temperatura. Povprečni temperaturi površine bi ustrezala neka \bar{w} . Dejansko pa eksperimentalno ugotovimo neko drugačno povprečje w_e , ki ga lahko izrazimo kot $\alpha \bar{w}$ (α imenujemo izparevalni koeficient). Potem lahko tudi w korigiramo z istim α .

Slika 3 prikazuje površino stožčastega rotorja in izbiro koordinat. Začetek osi x sicer postavimo na poljubno mesto površine rotorja, a vse parametre, ki se nanašajo na to mesto, bomo opremili z indeksom nič (debelina plasti bo tam npr. δ_0 , radij kroženja za to točko ξ_0 itd.). Rezultate pa bomo na koncu preoblikovali tako, da bodo v njih normirani parametri: $\delta^* = \delta/\delta_0$, $\xi^* = \xi/\xi_0$, $\bar{u}^* = \bar{u}/\bar{u}_0$.



Slika 3: Površina stožčastega rotorja in izbira koordinat

Pokaže se, da lahko težnost zanemarimo, prav tako Coriolisov pospešek, ki deluje v vrtečem se sistemu na plast tekočine pravokotno na njeno osnovno gibanje v radialni smeri [3]. Tudi druge predpostavke so enake kot prej, le da je treba upoštevati komponento centrifugalne sile, vzporedno s površino. Zato dobimo namesto (1):

$$\bar{u} = (\omega^2 \sin \phi / 3\nu) \xi \delta^2 \quad (4)$$

Masni pretok tekočine, ki je na sredi enak $\phi \cdot \rho$, bo zaradi odparevanja proti periferiji vse manjši. Označimo z G ($= 2\pi \xi \rho \bar{u}$) masni pretok prek vsega obsega $2\pi \xi$. Ta pretok bo po preteku dx po rotorju padel za toliko, kolikor tam izpari, torej $dG = -w 2\pi \xi dx$. Zaradi $\xi = \xi_0 + x \cdot \sin \phi$ dobimo $dG = -(2\pi w / \sin \phi) \xi d\xi$. To lahko približno integriramo, če vzamemo namesto w kar konstanto \bar{w} :

$$G - G_0 = \frac{2\pi \bar{w}}{2 \sin \phi} (\xi^2 - \xi_0^2) \quad (4)$$

Vstavimo ustrezna izraza za G in G_0 , upoštevamo (4) in po preoblikovanju (5) dobimo:

$$\delta^* = \left(\frac{1}{\xi^*}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot [1 - \beta \bar{w}(\xi^{*2} - 1)]^{\frac{1}{3}} \quad (6)$$

kjer smo vpeljali okrajšavo $\beta = 3v/2\rho\omega^2 \sin^2\varphi \delta_0^3$. Ker sledi iz (4) zveza $u^* = \xi^* \cdot \delta^{*2}$, dobimo iz (6) takoj tudi približno vrednost u^* :

$$u^* = \left(\frac{1}{\xi^*}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot [1 - \beta \bar{w}(\xi^{*2} - 1)]^{\frac{1}{3}} \quad (7)$$

Točnejši izraz za δ^* bomo dobili z upoštevanjem, da temperatura površine plasti ni povsod enaka, temveč raste proti periferiji, ko se δ tanjša. Destiland naj se že dovaja segret na temperaturo rotorja in predpostavimo, da se toplotni tok, ki prihaja z ogrevanega rotorja, porablja praktično samo za izparevanje (sevanje s površine zanemarimo). Gostoto toplotnega toka izrazimo s prevodnostjo (k) plasti ter z diferenco ΔT , nastalo na njej, namreč $q = k \cdot \Delta T / \delta$. Izparevanje w pa izrazimo z izparilno toploto λ : $w = q / \lambda$. S tem lahko pišemo dG v obliki:

$$dG = -\frac{2\pi k}{\lambda \delta \sin\varphi} \Delta T \xi d\xi \quad (8)$$

Izpišimo še G v obliki, v kateri nastopa \bar{u} po (4):

$$G = \frac{2\pi\omega^2\rho\sin\varphi}{3v} \xi^2 \delta^3 \quad (9)$$

To enačbo diferenciramo in rezultat izenačimo z (8) :

$$\frac{2}{3} \delta^4 + \xi \delta^3 \frac{d\delta}{d\xi} = -\frac{vk\Delta T}{\omega^2 \lambda \rho \sin^2\varphi}$$

Množimo s 4, prvi člen razbijemo na $(5/3)\delta^4 + \delta^4$, in leva stran se nam pretvori v obliko

$$\frac{5}{3} \delta^4 + \frac{d(\xi \delta^4)}{d\xi}$$

Z vpeljavo nove spremenljivke $\tau = \xi \delta^4$ dobimo končno

$$\frac{d\tau}{d\xi} + \frac{5}{3} \left(\frac{\tau}{\xi}\right) = -\frac{4vk\Delta T}{\omega^2 \lambda \rho \sin^2\varphi} \quad (10)$$

ΔT je tu še funkcija od ξ (ali δ , ki je pa funkcija ξ). Če vzamemo, da je q po vsem rotorju vsaj približno enak, je $\Delta T/\delta = \text{konst.}$, torej

$$\Delta T^* \approx \delta^* \quad (11)$$

S tem se da (10) integrirati takole:

$$\tau^{\frac{2}{3}} \xi^{\frac{2}{3}} = -\frac{\xi_0}{\tau_0} \left[\frac{4vk\Delta T_0}{\omega^2 \lambda \rho \sin^2\varphi} \right] \cdot \int \xi^{\frac{2}{3}} \delta^*(\xi^*) d\xi^* + C \quad (12)$$

Konstanto C določa pogoj, da je pri $\xi = \xi_0$ obenem s ξ^* tudi $\tau^* = 1$. Za δ^* si izposodimo približni izraz (6), namesto $k\Delta T_0/\lambda$ pišemo $w_0\delta_0$, namesto $4v/(\omega^2\rho\sin^2\varphi)$ pa $8\beta\delta_0^3/3$ in po integraciji in ureditvi dobimo rezultat v obliki:

$$\delta^* = \left(\frac{1}{\xi^*}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left[1 - \frac{w_0}{\bar{w}} \left\{ 1 - [1 - \beta \bar{w}(\xi^{*2} - 1)]^{\frac{4}{3}} \right\} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

Izračunane vrednosti za komercialno napravo, s karakteristikami, kot smo jih omenili na koncu prejšnjega poglavja, in glicerol pri 91°C ($w = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^2\text{s}$, eksperimentalni $\alpha = 0,88$), so zbrane v tabeli 1 /4/.

Tabela 1:

| Radialna lega (cm) | Debelina plasti (mm) | Masni tok (g/s) | Srednja hitrost plasti (cm/s) | Površinska temperatura (°C) |
|--------------------|----------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------------------|
| 1,11 (dovod) | 0,1 | 0,54 | 6,39 | 91 |
| 2,08 | 0,065 | 0,51 | 5,0 | 87,9 |
| 2,72 | 0,053 | 0,48 | 4,39 | 88,3 |
| 5,66 | 0,025 | 0,21 | 1,98 | 89,5 |

Nekaj podatkov obstaja še za dibutil ftalat, sicer pa v literaturi nismo našli primerjav med teorijo in meritvami.

2.3 Vloga difuzije

Odparevanje s površine smo računali po formuli na začetku prejšnjega poglavja; za homogeno snov je treba vstaviti njen nasičeni parni tlak, za izparevanje iz raztopine pa ustrezno znižani tlak komponente. Glicerol v prejšnjem primeru mora imeti parni tlak že nad 10^{-1} mbar, da utegne v znatni meri odpareti v kratkem času potovanja po disku. Kadar gre za zmes, se lahko zgodi, da bolj hlapna komponenta s same površine hitro izhlapi, v globini pa ostaja, ker ne utegne dovolj hitro prihajati na površje. Zato smo posvetili pozornost tudi temu problemu.

Difuzija iz debele plasti, v kateri je na začetku povsod enaka koncentracija C_0 difundirajoče komponente (in tako ostane v veliki globini tudi naprej), ob času nič pa površino izpostavimo vakuumu, poteka po znani funkciji: $C(x,t) = C_0 \operatorname{erf}(x/2\sqrt{Dt})$, kjer je x globina pod površjem, t čas in D difuzijski koeficient. To velja, kadar odhajanje plina ali pare s površine praktično ni ovirano, tako da je koncentracija pri sami površini od $t=0$ naprej nič. V tem primeru odhaja v vakuum tale gostota toka:

$$F = C_0 \sqrt{D/\pi t} \quad (14)$$

Tako se izplinjujejo iz destilanda npr. raztopljeni plini (ali zelo hlapne pare pri višjih temperaturah). Če je C_0 tako visok, da ustreza ravnotežnemu tlaku nad

tekočino nekaj mbar ali več, izhaja plin tudi v obliki mehurjev /5/. Če je plast tekočine tanka, velja (14) le za začetno oddajanje, ko pa se difundirajoča komponenta v globini izčrpa, pada F hitreje kot $t^{1/2}$.

Težja je splošna obravnava, ko ni vnaprej rečeno, da samo difuzija omejuje izhajanje pare, saj ga lahko tudi ali celo predvsem sam proces izparevanja. Prilagodili jo bomo po literaturi /1/, ki obravnava proces izplinjavanja materialov v vakuumu ob hkratnem upoštevanju difuzije in desorpcije s površine. Odparevanje s površine bomo obravnavali kot desorpcijo iz polno (v primeru zmesi tudi delno) zasedene površine, saj fizikalno ni razlike med procesoma.

Število desorbiranih molekul na enoto časa in ploskve je podano z razmerjem σ/τ (σ je število molekul na enoto ploskve, τ je poprečni čas vezanosti, odvisen od vezavne energije in temperature). Značilni kandidati za molekularno destilacijo (dioktil ftalat, dioktil sebakat, lanolin, polifenil eter) imajo molekularno maso okrog 400 in dosežejo parni tlak 10^{-3} mbar pri temperaturi okrog 160°C . V površinsko enomolekularno plast gre okrog $1 \cdot 10^{14}/\text{cm}^2$ takih molekul. Iz primerjave σ/τ z enačbo za w dobimo, da mora biti τ pri tej temperaturi okrog $1,6 \cdot 10^{-3}$ s. Le za kakih 65°C višje, ko parni tlak naraste na 0,1 mbar, je ta čas že 100-krat krajši. Koncentracija C_s v površinski plasti, debeli okrog 1×10^{-7} cm, je pri polni zasedenosti okrog 10^{21} molekul/ cm^3 , pri delni pa le tak delež tega, kot ustreza odstotkovni sestavi snovi. Če hočemo odparevanje zapisati namesto σ/τ kot αC_s , mora biti koeficient α razmerje debeline enomolekularne plasti in τ . V navedenem primeru je $\alpha = 0,6 \cdot 10^{-4}$ cm/s za nižjo ali $0,6 \cdot 10^{-2}$ cm/s za višjo temperaturo.

Spet vzemimo najprej debelo plast destilanda, ki ima sprva povsod C_0 (koncentracija hlapne snovi v njem). Ob izpostavitvi površine vakuumu začne odparevanje z gostoto toka $F_0 = \alpha C_0$, a kmalu se površina delno izčrpa in se vzpostavi ravnotežje med odparevanjem $F(t) = \alpha C_s(t)$ in prihajanjem iz globine z difuzijo. Časovni potek je podan /1/ z:

$$F = F_0 \exp(\alpha^2 t / D) \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \sqrt{\alpha^2 t / D}\right) \quad (15)$$

Dokler je $\alpha^2 t / D < 1$, F le prav počasi pada od začetnega $F_0 = \alpha C_0$, ki ga kontrolira izključno "desorpcija". Kasneje, pri $\alpha^2 t / D > 1$, začne odparevanje kontrolirati difuzija in se končno (15) poenostavi v (14).

Kaj pa, če je plast tanka? Za F(t) ni pripravnih izrazov, pač pa ga najdemo za f /1/, to je razmerje količine opazovane komponente, ki je še ostala v plasti po času t, proti njeni začetni količini:

$$f = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L^2 \exp\left[-\beta_n^2 (Dt / \ell^2)\right]}{\beta_n^2 (\beta_n^2 + L^2 + L)} \quad (16)$$

Tu je ℓ debelina plasti, ki jo izpostavimo vakuumu le enostransko, L je brezdimenzijski parameter ($\ell\alpha/D$), β_n pa so pozitivni koreni enačbe $\beta \cdot \operatorname{tg}\beta = L$. Vedenje te vsote ugotovimo že s prvim členom (nadaljnji so majhni).

Za majhen L je $\beta_1 = \sqrt{L}$ in $f \approx \exp(-\alpha t / \ell)$, torej neodvisen od D, odvisen le od "desorpcijskega" parametra α , in

difuzija ne pomeni nobene ovire. Za zelo velik L je $\beta_1 = \pi/2$ in f pada približno sorazmerno z $\exp(-2,46 Dt/\ell^2)$ odparevanje omejuje le difuzija, desorpcija sproti sledi. Za približno e-krat upade f, ko je eksponent 1, od koder sledi karakterističen čas za difuzijo $t_D = \ell^2/2,46 D$.

Na osnovi pregleda splošnih fizikalnih in kemijskih priročnikov, ki pa so s takimi podatki zelo skopi, sodimo, da lahko za take organske tekočine in temperaturo računamo z D okrog 10^{-8} m²/s. V tem primeru bi pri debelini $\ell = 0,05$ mm, značilni za centrifugalni destilator, dobili $t_D = 10^{-1}$ s in bi lahko rekli, da pri časih potovanja po rotorju okrog 1 s difuzija ne bo bistveno prepočasna, da se zaradi nje ne bi utegnila izločiti hlapna komponenta. Rezerve pa ni veliko in se lahko pri drugačnih podatkih stvar tudi obrne. Pač pa lahko spet vidimo, da je izparevanje pri temperaturi, ki ji pripada nasičeni parni tlak komaj 10^{-3} mbar, prepočasno za navedeno debelino plasti in čas potovanja po rotorju. Z navedenimi podatki dobimo $L = 3 \cdot 10^{-3}$, ki je tako majhen, da omejuje proces izključno odparevanje. Časovna konstanta eksponentalnega upadanja f je kar $\ell/\alpha = 83$ s. Šele pri višji temperaturi, za parni tlak 10^{-1} mbar, se ta konstanta zniža na sprejemljivih 0,8s. Tam pa je L že 0,3 in bi za točen račun morali uporabiti splošno formulo (16), ki upošteva hkrati površinsko odparevanje in difuzijo.

3 Sklep

Teoretična obravnava centrifugalne molekularne destilacije je pokazala, da je tok plasti po rotorju praviloma laminaren. Določili smo tudi glavne mehanske parametre takega toka za primer, da ni odparevanja. Na to obravnavo smo navezali popolnejšo teorijo, ki vključuje tudi odparevanje, zanj potrebno toploto in temperaturo plasti. Lotili smo se tudi vprašanja, v katerih razmerah lahko počasna difuzija komponent v tekočinski plasti ovira destilacijo.

4 Literatura

- /1/ Lexikon der Physik, Deutscher Taschenbuch Verlag
- /2/ G.J. Rees, Vacuum, 23 (1973) 5
- /3/ G.J. Rees, Chem. Eng. Sci., 35 (1980) 837
- /4/ D. B. Greenberg, AI ChE Journal, 18 (1972) 269
- /5/ G. Burrows, Molecular Distillation, Oxford University Press, 196

Popravki

V prvem delu prispevka o vakuumski molekularni destilaciji (Vakuumist, št. 3, letnik 19, 1999, 23-27) se je prikradlo kar nekaj tiskarskih napak, zato v nadaljevanju objavljamo popravke. Avtorju prispevka mag. Bojanu Povhu se za ta spodrslijaj iskreno opravičujemo. Popravki so naslednji:

- 5. vrstica po naslovu 2; narobe: »(12«, pravilno: » α_2 «
- 5. vrstica nad en. (3); narobe: »s korenem Avogadrovega števila«, pravilno: »z Avogadrovim številom«
- slika 3; narobe: »posoda za razplinjevanje«, pravilno: »vakuumaska črpalka«
- 1. vrstica na str. 26; narobe: »katerega«, pravilno: »katere«
- 2. vrstica na str. 26; narobe »destilata«, pravilno: »destilat«
- slika 5: pri drugi puščici spodaj manjka napis »ostanek«
- 8. vrstica pred koncem str. 26; narobe: /12/, pravilno: /11/
- 4. vrstica po naslovu 4; narobe: »parcialnim«, pravilno »pamim«
- 4. vrstica po naslovu 4: narobe »300°C«, pravilno: »300«

RADIOMETER IN PRIZADEVANJA ZA POPOLNI VAKUUM

Stanislav Južnič*

Radiometer and search for ultimate vacuum

ABSTRACT

Radiometer was the most popular and widely discussed physical instrument for a couple of years. But it eventually nearly fell into oblivion when it was proved that it did not measure the pressure of radiation. The knowledge and research about radiometer in Austria and in lands inhabited by Slovenes is also described.

POVZETEK

Radiometer je bil nekaj let najbolj zanimiva fizikalna naprava, ki je spodbudila živo razpravo. Vendar je pozneje skoraj utonil v pozabo, saj se je izkazalo, da le ne meri tlaka sevanja. Opisali smo tudi poznavanje in raziskovanje radiometra v Avstriji in v deželah, poseljenih s Slovenci.

1 UVOD: Popolni vakuum

Mnogi raziskovalci so poskušali doseči popoln (absoluten) vakuum, v katerem ne bi bilo prav nič molekul. Prizadevanje je bilo podobno tistemu, usmerjenemu proti absolutni temperaturni ničli, konec 19. in v začetku 20. stoletja. Oba raziskovalna načrta sta se tudi končala na podoben način; z nepopolnim uspehom, ki je v drugem primeru utemeljil tudi "tretji" Nernstov zakon termodinamike o nedosegljivosti absolutne temperaturne ničle. Vendar tekma za doseganje popolnega oziroma vsaj popolnejšega vakuuma ni dobila tolikšne mednarodne pozornosti kot sočasno tekmovanje med vakuumistom sorodnimi raziskovalci za utekočinjanje dotlej "permanentnih" plinov. Ni imela namreč ostro določenega cilja, saj se je že zgodaj pokazalo, da milijarde molekul letijo tudi v najboljšem vakuumu.

Čeprav Galileo sam ni delal poskusov z vakuumom, je bil miselni poskus s padanjem v popolnem vakuumu eden temeljev njegovega opisa pospešenega gibanja. Popolni vakuum je bil pozneje središče Crookesovega raziskovalnega programa. Kljub Crookesovemu neuspehu ideja o skrajnih mejah vakuuma ni povsem zamrla. Tako so v dobi stagnacije pri doseganju najboljšega vakuuma med letoma 1920 in 1950 mnogi raziskovalci menili, da so z 10^{-8} mbar dosegli skrajni vakuum, kot ga ionizacijski merilnik z vročo katodo še lahko meri, tako da napredek sploh več ne bo mogoč /1/.

2 Crookesov radiometer in popolni vakuum

2.1 Crookesovi predhodniki

Radiometer je naprava, ki jo pogosto opazimo v trgovinah, še v posebno zlatarnah. Je "svetlobni mlinček", ki se vrti v posodi pod nizkim tlakom, ko ga osvetlimo. Poganja ga temperaturna razlika in z njo povezan podtlak na krilih. Vendar je sredi sedemdesetih let 19.

stoletja večina raziskovalcev menila, da se lopute mline vrtijo pod tlakom svetlobnih žarkov. Zato je Crookes napravi dal ime radiometer, ki se uporablja še danes, čeprav v resnici ne meri "radiacij". Zanimiva zgodovina naprave je bila tesno povezana z raziskovanjem vakuuma.

Crookesovemu radiometru podobno napravo so poznali že pred njim. Tajnik pariške akademije Mairan je takole opisal svoj svetlobni mlinček /2/: "Je vodravno kolo iz železa s premerom okoli 7,5 cm, na železni osi, ki ima na vsaki strani poševno krilo. Kolo in os sta skupaj lažji od 1,95 g".

Pod žarki sončne svetlobe v gorišču leče se kolo ni vrtelo pravilno. Mairan je opisal tokove zraka v bližini naprave. Nameraval jo je preizkusiti v vakuumu, vendar je načrt odložil zaradi težavne izvedbe.

Leta 1751 je francoski duhovnik J.E.Bertier (1710-1783) pariškim akademikom Réaumurju, Nolletu in drugim pokazal poskus, pri katerem se je igla, zaprta v posodi, premaknila pod vplivom plamena. Za podoben poskus je geolog John Michell (1724-1793) uporabil torzijsko tehtnico /3/, ki jo je pozneje uporabljal Henry Cavendish (1731-1810) za meritev gravitacijske konstante.

Leta 1792 se župniku iz Bentleyja Abrahamu Bennetu (1750-1799) podoben poskus ni posrečil. Njegov negativni rezultat so različni raziskovalci še dolgo uporabljali proti korpuskularni teoriji svetlobe; med njimi tudi Anglež Thomas Young (1773-1829) v Londonu in Škot Balfour Stewart (1828-1887) še leta 1866 na observatoriju Kew /4/.

Avtor transverzalne valovne teorije svetlobe Augustine Fresnel (1788-1827) je na pariški politehniko leta 1825 sestavil mlinček z dvema tankima kovinskima loputama v izčrpani posodi s tlakom 1 ali 2 mbar. Mlinček se je vrtel, ko ga je osvetlil s sončno svetlobo. Podobno kot Crookes pol stoletja pozneje je tudi Fresnel menil, da pojava ne povzročata konvekcija segretega zraka ali izparevanje s površin, saj se je pojav komaj kaj spremenil pri dvajsetkrat višjem tlaku /5/. Istega leta je v vakuumsko posodo postavil dve plošči, obešeni na svilenih nitih. Plošči sta se med seboj odbijali, ko je v bližino z zbiralno lečo usmeril sončno svetlobo. Podoben pojav je naslednje leto opazil von Leballif in pozneje še J.Fr. Saigey /6/. Vendar je Fresnel kmalu umrl, tako da so na njegovo odkritje pozabili, dokler ga ni omenil Crookes.

Claude Servais Mathias Pouillet (1790-1868) in Cesar Mansoète Desperetz (1792-1863), profesorja fizike na Sorboni, sta leta 1849 pojasnjevala takšne poskuse s toploto in z gibanjem segretega zraka. Desperetz je tudi preučil toplotne vplive na premikanje igle galvanometra /7/.

2.2 Crookesovo odkritje

Crookes se je začel že zelo zgodaj zanimati za Kirchhoffovo in Bunsenovo odkritje spektroskopa, s katerim

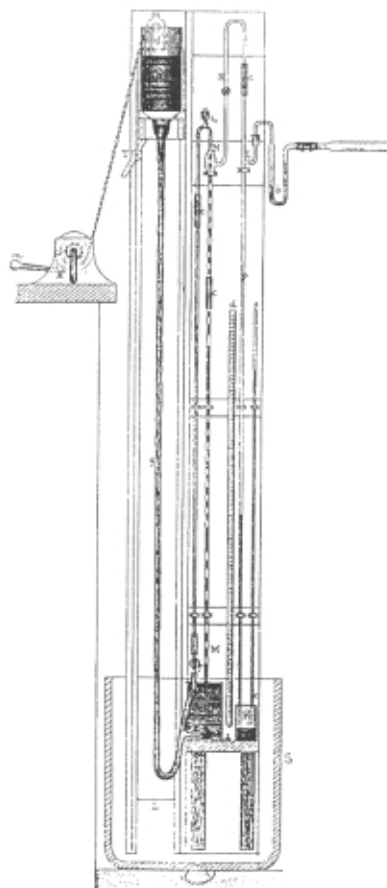
* Dr. Stanislav Južnič je profesor fizike in računalništva na srednji šoli v Kočevju. Leta 1980 je diplomiral iz tehnične fizike na Fakulteti za naravoslovje in tehnologijo, magistriral leta 1984 iz zgodovine fizike na Filozofski fakulteti v Ljubljani, kjer je leta 1999 tudi doktoriral.

sta leta 1860 v Heidelbergu odkrila cezij in leto pozneje rubidij. Nova elementa sta imenovala po značilni barvi spektra. Njunemu zgledu je sledil tudi Crookes, ki je leta 1861 odkril talij /8/.

Oče **Williama Crookesa** (1832-1919) je obogatel kot krojač. Zato se je W. Crookes po študiju in službovanju na Royal College of Chemistry leta 1854 lahko povsem posvetil raziskovanju. Leta 1863 je bil izvoljen v Royal Society (RS) of London. Leta 1885 se je preselil v Oxford, kjer je do zadnjih dni vztrajno raziskoval najbolj žgoča vprašanja tedanje fizike. Po letu 1900 se je uspešno lotil tudi raziskovanja radioaktivnosti. Leta 1897 ga je kraljica počastila z naslovom viteza, med letoma 1913 in 1915 pa je predsedoval RS.

Crookes je verjel domnevi rojaka Williama Prouta (1785-1850) iz leta 1815, da imajo vsi elementi cele mnogokratnike vodikove atomske mase. Zato si je prizadeval za točno določitev atomske mase talija. Vendar je zanjo izmeril vrednost 203,642, nekoliko nižjo od sodobne 204,39, vsekakor pa nasprotno Proutovi domnevi.

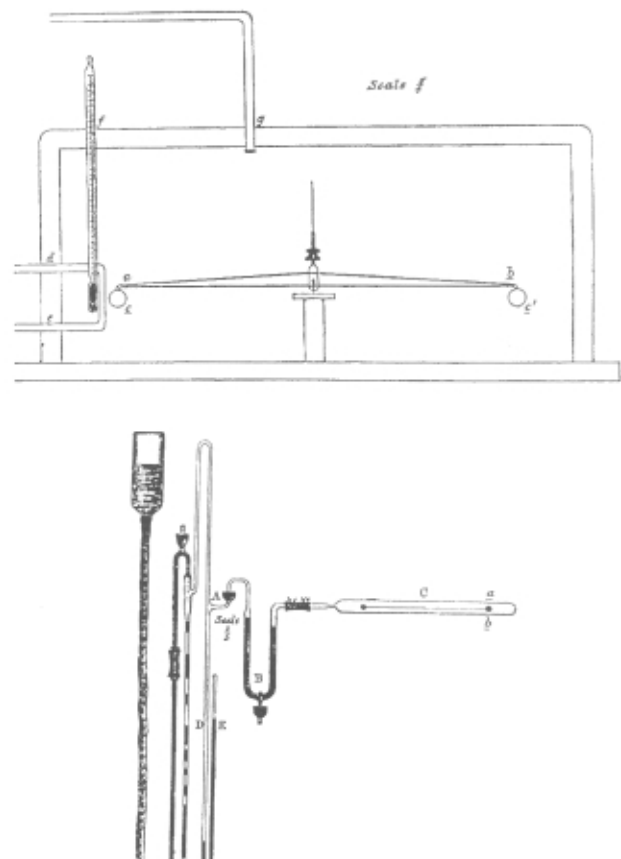
Crookesov pomočnik je bil izjemno spreten steklopihalec, mladi Charles H. Gimmingham. V Crookesovem raziskovalnem delu je imel pomembno vlogo, tako kot Geissler pri Plückerju v Bonnu.



Slika 1: Crookesov in Gimminghamov črpalni sistem z eno samo Sprenglovo črpalko ob začetku raziskovanja radiometrijskega pojava (Redhead, 1999, n.d., str.143)

Da bi čim natančneje določila atomsko maso, sta Crookes in Gimmingham merila v vakuumu. Ugotovila sta, da segrevanje naprave zmanjša izmerjeno maso. Podrobnejše raziskave so pokazale da se masa zmanjša, če je vir toplote pod njim, ker se merjenec giblje navzgor /9/. Zato sta v sedemdesetih letih poskušala izčrpati posodo do "popolnega" vakuuma, v katerem tokovi preostalih molekul ne bi motili tehtanja. K Sprenglovi črpalki sta dodala še kemične metode črpanja, povzete po Andrews /10/. Črpalni sistem z eno samo Sprenglovo črpalko sta razvila že leta 1872. Do poletja 1873 sta že dosegla vakuum, skozi katerega ni bilo mogoče razelektirati Ruhmkorffovega induktorja /11/.

Za raziskovanje sile, ki je motila meritev atomske mase v vakuumu, sta sestavila napravo za merjenje "odboja zaradi sevanja". Tako sta imenovala vrsto šestih razprav, ki sta jih med letoma 1874 in 1878 priobčila pri RS. Prva naprava je bila uravnovešena palica v vakuumski posodi, ki jo je na eni strani grel bližnji tok vroče vode. Merilnik sta pozneje izboljšala tako, da sta merila premike preprostega vzvoda z bezgovima kroglicama na krajiščih v manjši vakuumski posodi. Ko sta kroglico grela od spodaj, se je dvignila /12/. Če sta posodo bolj izčrpalala, se je efekt zmanjševal in pri 7 mbar, ko je "bila še zadnja sled zraka odstranjena iz posode ...", sta bezgovi kroglici ostali nepremični" /13/. Ko sta tlak še znižala, se je bezgova kroglica zopet dvigovala, če sta jo grela od spodaj.



Slika 2: Crookesovi prvi napravi za merjenje radiometrijske sile iz leta 1874 (Phil.Trans 164 (1874); ponatis v: A.E.Woodruff, William Crookes and the Radiometer, Isis 57/188 (1966) str.189-190)

Crookes je menil, da je na sledi povezavi med toploto in gravitacijo: "Čeprav sila, o kateri sem govoril, gotovo ni gravitacija, kot jo poznamo, privlak izvira iz kemijskega delovanja in povezuje največjo in najbolj skrivnostno naravno silo, delovanje na daljavo, z bolj razumljivimi delovanji snovi. Energija sevanja sonca se lahko končno izkaže za "stalno delujočo v skladu z določenimi zakoni, ki jih je Newton imel za vzrok gravitacije" /14/.

Crookes je upal, da njegovo odkritje lahko reši problem repa kometov. Komet Coggia je prav leta 1874 nekaj poletnih tednov vzbujal občudovanje po Evropi. Astronomi so že dlje časa domnevali, da neka odbojna sila Sonca, morda ravno svetlobni tlak, tišči plinasti del kometa proč od jedra. Pojav je gotovo pripravil znanstvene kroge za razprave o radiometru, ki so sledile. Zaradi pogostih pogovorov o kometu v hiši Jamesa Clerka Maxwella v Cambridgeu je domači terier Toby ob vsaki omembi repa kometa tekel v krogu in lovil svoj lasten rep.

Leta 1874 je Crookes predstavil svojo napravo pred RS, kjer so jo nato imeli postavljeno na ogled. Pri vseh obiskovalcih je vzbudila občutek, da gre za neposreden vpliv mehanske energije svetlobe. Splošnemu mnenju je pritegnil tudi Maxwell. Pojav ga je zanimal tako zaradi kinetične teorije, ki jo je objavil leta 1867, kot zaradi elektromagnetne teorije, kjer je podoben pojav napovedal, čeprav je pričakoval precej nižji tlak:

"...Od tod je povprečna sila, s katero (sončna svetloba) pritiska ob kvadratni meter površine enaka 0,00000041 kilogrammetrom. Ta tlak nastane le na osvetljeni strani telesa, zato bo telo potiskal v smeri gibanja sončnih žarkov /15/. Osredotočena električna svetloba bi verjetno pritiskala še bolj in ni nemogoče, da bi žarki takšne svetlobe, ki bi padali na kovinsko ploščico v vakuumu, povzročili opazen mehanski učinek".

Maxwell je dobil Crookesovo razpravo v oceno za objavo v Phil.Trans. v začetku leta 1874. Tedaj je bil še prepričan, da Crookes meri tlak sevanja, trke valov ob trdno površino. Enako je menil sam Crookes 18.6.1874, ko je vakuum v posodi po Dewarjevem nasvetu še izboljšal z uporabo oglja kot getra /16/.

2.3 Crookesovi kritiki

Pomladi 1874 je Crookesovim trditvam med prvimi nasprotoval Reynolds z domnevo, da Crookes meri odbojni pojav zaradi gradienta temperatur. Leto prej je Reynolds objavil raziskavo o kondenzaciji mešanice pare in zraka na mrzlih podlagah v parnem stroju. Zato je trdil, da je tudi radiometrijski pojav odvisen od izparevanja molekul zraka na krilih mlinčka. Podobno je zapisal, da repi kometov nastanejo zaradi električne sile ali pa zaradi "negativne sence". Menil je, da je Crookesov (1874) poskus z odklonom bezgove kroglice od plamena sveče mogoče pojasniti z višjo temperaturo kroglice na segrevani strani. Hitrejše molekule se na segreti strani bolj odpravajo od kroglice in jo zato bolj premaknejo. Vendar sta Dewar in Tait leta 1875 dokazala, da hitrejše molekule tudi prej trčijo ob sosedo. Tako naj bi se tlak povsod izravnal kljub temperaturnim razlikam /17/.

Čeprav se je zgodnja Reynoldsova teorija radiometričnega pojava pozneje pokazala za napačno, je vendarle usmerila poznejše razlage na problem interakcije med plinom in površino.

Anglež **Osborne Reynolds** (1842-1912) je bil rojen v Belfastu, študiral pa je v Cambridgeu. Med letoma 1868 in 1905 je bil profesor tehnike na univerzi v Manchesteru. Raziskovanje radiometra je nadaljeval z dinamiko fluidov. Leta 1883 je objavil, da laminarni tok preide v turbulentnega, ko število, ki ga danes imenujemo po njem, naraste čez kritično vrednost. Razvil je tudi teorijo maziv, izmeril mehanski ekvivalent toplote in načrtoval vrsto turbin.

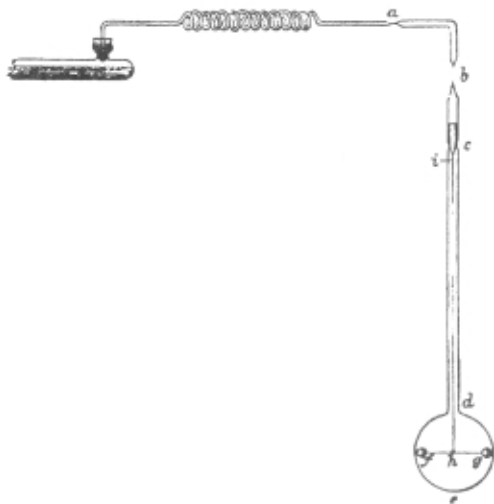
Že pozimi 1873/74, torej pred Crookesovo prvo objavo, vendar bržkone po ogledu njegove naprave v RS, se je z opazovanja sončevega mrka na Tajskem vrnil Arthur Schuster (1851-1934), neplačani asistent na univerzi v Manchesteru. Reynoldsu in drugim je tam opisal odločilni poskus, v katerem bi merili, ali se radiometrijska posoda vrtil v nasprotni smeri vrtenja kril mlina. Takšno vrtenje bi pomenilo, da gibalna količina pri osvetlitvi loput ni bila pripeljana v posodo od zunaj. Vrtenje loput bil bilo v tem primeru odvisno od nekega notranjega mehanizma, domnevno povezanega s preostalim plinom v izčrpani posodi. Vendar Schuster ni hotel sam izpeljati poskusa, "saj bi bilo videti, da se vrtika v delo drugih".

Schuster se je navdušil za fiziko z branjem učbenika spektralne analize Henryja Roscoa, ki ga je skupaj s Stewartom pozneje poučeval na univerzi v Manchesteru in poslal na doktorski študij v Heidelberg h Kirchhoffu in Bunsenu. Tako se je Schuster, enako kot Crookes, na začetku raziskovalne poti ukvarjal s spektralno analizo. Vendar sta si bila pri razlagi radiometrijskega pojava na povsem nasprotnih straneh. Poleti 1874 se je Schuster vrnil v Nemčijo in raziskoval pri Wilhelmu Webbru (1804-1891) v Göttingenu in tudi pri Hermanu Hemholtzu v Berlinu, kjer je njegov vrstnik Eugen Goldstein (1850-1931) prav tedaj raziskoval razelektritve v katodni elektroniki. Leta 1875 se je Schuster vrnil k Reynoldsu na univerzo v Manchester, kjer sta poskus družno izpeljala tako, da sta ohišje radiometra obesila na dve svileni niti. Znanstvena srenja je napeto čakala na izid poskusa. J.J. Thomson se je še pol stoletja pozneje spominjal "olajšanja, ko je slišal da se je naprava vrtela v nasprotni smeri od loput" /18/. V razpravi, objavljeni februarja 1876, se je Schuster pridružil Reynoldsovi domnevi, da preostali plin neposredno vrtil radiometer /19/.

Podoben poskus je opravil tudi Gimmingham. Postavil je radiometer v vodo, preprečil gibanje loput z zunanjim magnetom in opazil vrtenje ohišja v nasprotni smeri, kot bi se sicer vrtele proste lopute /20/.

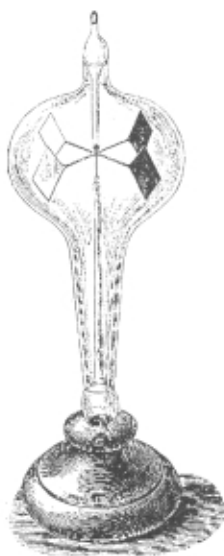
Aprila 1875 je Crookes izmeril, da svetloba bolj odbija črno kot belo ali posrebreno površino loput radiometra. Podobne rezultate so dobili tudi drugi raziskovalci. Ker se svetlobni žarki odbijajo od posrebrene strani, bi moral biti tlak tam dvakrat večji. Zato se je junija 1875 tudi Maxwell odrekal domnevi, da radiometer meri neposreden vpliv vpadnih žarkov na snov. Ugotavljal je, da se počrnjena površina ne odbija bolj od vira svetlobe zato, ker več seva, temveč zato, ker je bolj vroča /21/. Maxwell se je pri tem skliceval na poskuse Kundta in Warburga, ki sta leta 1875 raziskovala počasnejše ohlajanje termometra v vakuumu in pritrjevala Maxwelllovi domnevi iz leta 1866, da je viskoznost plina neodvisna od tlaka /22/.

Večina raziskovalcev se je strinjala, da je Clausiusova kinetična teorija, ki je temeljila na povprečni prosti poti molekul, nezadostna za opis radiometriškega pojava. V njem je povprečna prosta pot molekule lahko večja od razdalje med trdnima površinama loput mlina, ob katere molekula trči. Zato ne pride do ravnovesja zaradi trkov med molekulami, in neenakomerno segrete lopute lahko povzročijo velike temperaturne razlike v okoliškem plinu. Vendar tisti čas še nihče ni znal izračunati rezultanta sil zaradi temperaturnega gradienta brez dvomljivih dodatnih domnev.



Slika 3: Crookesov radiometer iz leta 1875
(Crookesova skica radiometra iz razprave *On Repulsion Resulting from Radiation*, *Phil.Trans.* (1875) str. 521)

Aprila 1875 je Crookes sestavil "svetlobni mlinček" v pozneje najbolj znani obliki s štirimi loputami v stekleni posodi in ga krstil za "radiometer". Masa vodoravno vrtljive, na vsaki drugi strani s čadom počrnjene lopute ni smela presežati 0,13 g. Počrnjena stran se je pri navadnem tlaku vrtela proti izviru svetlobe. Ko je črpal zrak iz posode, se je vrtenje loput upočasnjevalo in



Slika 4: Crookesov radiometer (Ganot, n.d., poglavje 445, str.400, slika 372)

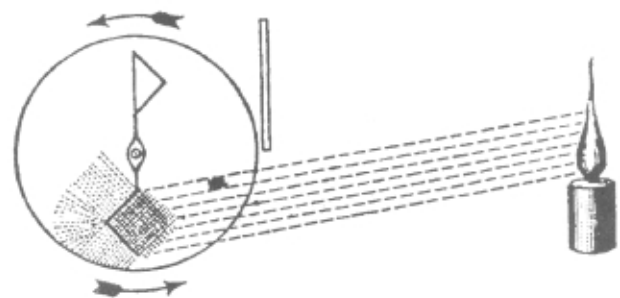
končno obstalo. Po nadaljnem nižanju tlaka se je mlinček začel znova vrteti, vendar tokrat v nasprotni smeri. Domnevo, da se mlinček radiometra tem hitreje vrti, čim boljši je vakuum okoli njega, je Crookes moral opustiti sredi junija 1876 zaradi rezultatov poskusov. Izračunal je, da na vsak cm^2 lopute pritiska $1/100 \text{ mg}/23/$. V sodobnih enotah je to tlak 10^{-4} Pa , torej skoraj 250-krat toliko, kot je predvidel Maxwell leta 1873.

Sredi aprila 1876 je Gimingham uporabil tri cevi za padanje živega srebra namesto ene. Dosegal je do 0,004 mbar po McLeodovem manometru, ki ga je začel uporabljati sredi poletja 1876. Vsi raziskovalci so se strinjali, da bi točno merjenje tlaka v radiometriški posodi določilo, kaj vrti lopute mlinčka v njem. Zato je meritve tlaka dopolnjeval še z opazovanjem električnih pojavov in hitrosti vrtenja radiometra /24/.

Herbert McLeod je bil rojen leta 1841 v Londonu. Leta 1860 je postal asistent za kemijo v Royal School of Mines v Londonu. Osem let pozneje je bil izvoljen za člana kemijske družbe. Leta 1871 je postal profesor kemije in fizike na Royal Indian Engin.-College v Cooper's Hillu in deset let pozneje član RS. Zaslovel je z iznajdbo manometra /25/, ki je bil do nedavna nepogrešljiv v vakuumskih laboratorijih. Pozneje je raziskoval še vpliv svetlobe na vrsto kavčuka, imenovano ebonit /26/.

Medtem se je zanimanje za radiometriški pojav razširilo že v najvišje plasti angleške družbe. Maxwell je 15.5.1876 pisal svojemu stricu Robertu Cayu, kako je sami kraljici Viktoriji na njeno vabilo opisal Guerickove magdeburške poskuse in Crookesovo raziskovanje vakuuma. Pri tem je hudomušno pripomnil, da jih je "...njeno veličanstvo kar hitro zapustilo in se ni veliko ukvarjalo s praznim, saj jih je do konca dneva čakalo še veliko težkega dela" /27/.

Jeseni leta 1876 je Crookes med preučevanjem razlike med osvetljevanjem izbočenih in vbočenih loput v radiometru prišel na idejo o četrtem agregatnem stanju snovi /28/. Dve leti pozneje je objavil poskuse z radiometrom, ki je imel lopute iz zlatih lističev, počrnjene s čadom na vsaki drugi strani. Ko so se osvetljene lopute vrtele v nasprotni smeri kot sicer, s počrnjeno stranjo naprej, so opazili, da je bil eden lističev naguban. Naključno odkritje je Crookes izkoristil tako, da je zgornjo polovico posode pokril in osvetlil le spodnjo polovico, kjer so se lopute vrtele s počrnjeno stranjo proti izvuru.



Slika 5: Crookesov radiometer s silnicami molekulskega tlaka (Crookes, *Phil.Trans.* 169 (1878) str. 293)

2.3 Maxwellova in Reynoldsova teorija radiometra

Iskra izmenjava mnenj o radiometru se je medtem že podelila, saj se je izkazalo, da tlak svetlobe vendarle ne povzroča vrtenja mlinčka. Maxwell je vedel, da je radiometer resen fizikalni problem, čeprav je bilo z njim mogoče delati preproste poskuse. Zato je bil v svojih sodbah zadržan, še posebno v recenzijah razprav Crookesa, Reynoldsa in Schusterja za RS. V začetku leta 1877 je Maxwell nagovoril Schusterja, da je se je iz Manchestra preselil k njemu v Cavendishove laboratorije.

Schuster je v maju 1877 prinesel v laboratorij tudi 4 radiometre. Z njimi je gotovo vzpodbudil Maxwella, ki se je ravno tedaj spravljal k definiciji radiometriškega pojava in k njegovi razlagi. Delo je končal pomladi leta 1878 /29/, vendar je opombe k razpravi dodal še naslednje leto. Največ prostora je posvetil računanju sile zaradi temperaturnih razlik v notranjosti plina, kjer je tlak sorazmeren drugemu odvodu temperature po prostornini. Zavrnil je zgodnejše teorije Fitzgeralda in Stoneyja, po katerih naj bi že konstanten temperaturni gradient (prvi odvod temperature po prostornini) zadostoval za razliko tlakov. Po Maxwellu je majhen objekt (mlinček) v plinu kot izvir toplote zadosten za spremembo temperaturnega gradienta in s tem za tlak, ki vrtil mlin.

Maxwellovo razpravo je pred objavo za RS 15.6.1878 ocenil W.Thomson, ki mu je Maxwell problem še dodatno pojasnil v pismu 7.3.1878. Maxwell je seveda vedel, da je prav prijatelj W.Thomson recenzent njegove razprave, čeprav mu je tajnik RS Stokes poslal le tipkani prepis recenzije.

27.6.1878 je Crookes oddal RS šesto in zadnjo v skupini razprav "O odboju zaradi sevanja". Razpravo so poslali v oceno Maxwellu, ki je le nekaj tednov pred tem sprejel W.Thomsonovo poročilo o lastni razpravi. Maxwell je Crookesovo razpravo 23.10.1878 priporočil za objavo. Tri mesece pozneje je prejel v oceno še Reynoldsovo splošno teorijo toka plina z uporabo v radiometru in z odkritjem "termalne transpiracije". Tako je Reynolds imenoval tok plina skozi luknjičasto ploščo zaradi temperaturne razlike med stranmi plošče, eno glavnih odkritij, ki jih je vzpodbudila razprava o radiometru. Reynolds je dognal, da je radiometriški pojav odvisen od razmerja med velikostjo lopute mlina in povprečno prosto potjo molekule v plinu. Pojav izgine pri zelo velikih loputih ali pri zelo majhnih prostih poteh. Vendar bi bilo treba za potrditev teorije uporabiti tako majhne lopute, da meritev ne bi bila mogoča. Zato je Reynolds raje predložil, naj bi se lopute radiometra pritrdile, tako da bi se zrak zaradi radiometriškega pojava gibal skozi njih v nasprotni smeri. Poskus z majhnimi loputami bi tako nadomestili s poskusom z majhnimi prostori za tok plina; torej z luknjičastimi loputami /30/.

Maxwell je v oceni Reynoldsove razprave podprl njegove poskuse, ne pa tudi teorije. Maja 1879 je Maxwell svojo lastno razpravo dopolnil še z upoštevanjem površinskih pojavov v plinu, o katerih je bral v Reynoldsovi še neobjavljeni razpravi. Svojo metodo je ocenil kot boljšo. Reynolds ni sprejel Maxwellovih idej, temveč jih je kritiziral v pismu tajniku RS Stokesu. Stokes mu je nekaj ur po Maxwellovi smrti 5.11.1879 telegrafiral, da naj kritiko omili ali pa naj dovoli njegov komentar.

Obveljalo je slednje. Tako je Stokes prebral pred RS Reynoldsovo kritiko in svoje mnenje, v katerem je med drugim povedal, da je pokojni Maxwell deloma zasnoval svojo teorijo na nasvetih W.Thomsona /31/.

Reynolds se je s kritiko pokojnega Maxwella seveda globoko zanimal vodilnim članom RS. W.Thomson se je posebej potrudil in po podrobnem raziskovanju literature celo podvomil v Reynoldsovo prioriteto pri odkritju "termalne transpiracije", saj naj bi pojav že pred njim odkril Nemeč Feddersen po napovedih Neumanna /32/.

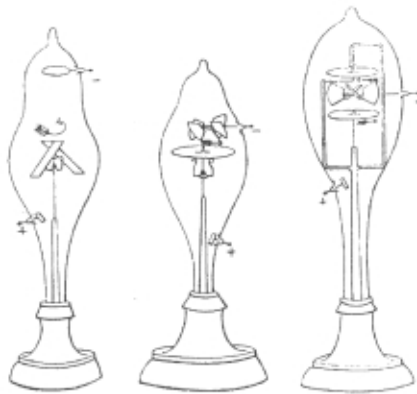
3 Od radiometra k katodni elektroniki: "ELEKTRIČNI" radiometer

Z Maxwellovo smrtjo je Crookes izgubil glavnega podpornika svoje teorije radiometra. Sredi osemdesetih let se je tudi sam Crookes odrekal možnosti doseganja popolnega vakuuma in po dolgem upiranju sprejel preostali plin kot vzrok gibanja radiometra. Zadnja Crookesova razprava o "odboju zaradi sevanja" je bila, po Maxwellovi oceni, prebrana pred RS 21.11.1878. Prva razprava o "svetlosti črt tlaka molekul in o trajektorijah molekul" je bila prebrana le dva tedna pozneje. S tem je Crookes prešel od radiometra k raziskovanju katodne elektronke, od popolnega vakuuma k pojavom "četrtga agregatnega stanja snovi" v "nepopolnem" vakuumu /33/. Od radiometriških sil je prešel k preučevanju katodnih žarkov. "Svetlobni" mlinček je postavil v katodno elektronko in dobil "električni radiometer". Zdelo se mu je, da je temno področje okoli katode v elektroniki povezano, če že ne enako nevidni plasti toka plina v radiometru, kjer je tlak molekul povečan:

"Že dolgo sem pod vtisom ideje, da je temna plast okoli pola nekako povezana s plastjo (nad)tlaka molekul, ki povzroča gibanje v radiometru" /34/.

Najprej je "plasti tlaka molekul" skušal določiti z majhnimi mlinčki, postavljenimi okoli glavnega mlina. Vendar so se majhni mlinčki kmalu naelektrili in tako ovirali meritev. Zato je sestavil "električni radiometer", ki je vseboval mlin z Al-loputama, počrtnjenimi na vsaki drugi strani, kot katodo. Temno področje razelektritve se je raztezalo dlje na počrtnjenih straneh loput kot na nepočrtnjenih. Ko je temna plast dosegla steno posode, se je mlin začel vrteti z umikajočo se počrtnjeno stranjo naprej, podobno kot pri navadnem radiometru.

Crookes je domneval, da se molekule odrivajo od negativne elektrode-mlinčka in ga zato vrtijo. Hittorf je v Münstru menil, da vrtenje povzroča žarenje segretega stekla posode. Puluj z Dunajskega fizikalnega inštituta, ki je začel raziskovati radiometriški pojav pri Kundtu v Strassburgu leta 1875, je oba zavračal. Če bi veljala Hittorfova domneva, bi lahko radiometer poganjali tako, da bi njegovo stekleno ohišje segreti kar z dotikom roke. Puluj je vrtenje pripisal trem med seboj nasprotujočim si vzrokom: sevanjem iz elektrode, toplotnemu gibanju zaradi segrevanja Al-lopute in toplotnemu sevanju steklenih sten elektronke. Posamezni vzroki prevladajo pri različnih tlakih in zato se z redčenjem smer vrtenja lopute spreminja. Pri tlakih 0,03 mbar je opisal sevanje po Stefanovem zakonu. V poznejših poskusih je lopute premazal s fluorescenčnimi snovmi, med njimi z zelenim kalcijevim sulfidom. Poskusi so ga pozneje pripeljali do razvoja različnih fluorescenčnih svetilk /35/.

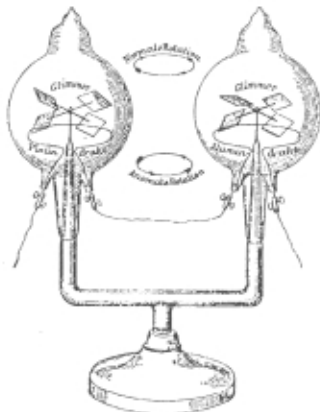


Slika 6: Pulujevi "električni" radiometri z fosforescenčnimi loputami (Johann Puluj, *Physical memoirs. Radiant electrode matter and the so-called fourth state*, London 1889, str. 292).

Profesor astrofizike v Leipzigu Johann Karl Friedrich Zöllner (1834-1882) je v sedemdesetih letih podpiral spiritizem /36/, podobno kot Crookes. Pozneje je leta 1880, nekaj let po Schusterju, sodeloval z Webrom pri razvoju teorije elektrike in gravitacije. Zöllner je nasprotoval Crookesovi razlagi radiometra. Njegovo mnenje je bilo blizu Reynoldsovemu in Schusterjevemu, saj je trdil, da loput radiometra ne poganja tok absorbiranega plina, temveč neposredno izparevanje s trdnih kril mlinčka. Pri razlagi je upošteval teorijo nihanja etra in nasprotoval električni teoriji vrtenja radiometra. Podobne ideje je Britanec Samuel Tolver Preston objavil leta 1877. Preston je kritiziral leto dni starejši domnevi Crookesa in Stoneyja, saj je menil, da so povprečne proste poti molekul v radiometru majhne v primerjavi z razdaljo med loputami /37/.

Radiometer so pred Crookesom sestavljali tudi v Nemčiji, niso pa vzbudili tolikšne pozornosti. Heinrich Geissler iz Bonna je predstavil Zöllnerjev radiometer na zborovanju nemških naravoslovcev v Hamburgu in ga je pozneje tudi sam uspešno uporabljal /38/.

Crookes je sestavil tudi dvojni radiometer z nasprotno počrnjenimi loputami na isti osi, ki je postal pozneje zelo priljubljen. Meril je vrtenje zaradi segrevanja ali ohlajanja ter tlak, pri katerem so lopute obmirovale v



Slika 7: Zöllnerjev dvojni radiometer iz leta 1877 (Johann Puluj, *Physical memoirs. Radiant electrode matter and the so-called fourth state*, London 1889, str. 320).

ravnovesju /39/. Zöllner je sestavil drugačen dvojni radiometer s kratko staknjenimi Pt- in Al-ploščami, vrtljivimi okoli lastnih osi. Ta se je pri navadnem tlaku vrtil "normalno", v smeri toka segretega zraka. Pri tlaku okoli 100 mm (Hg) se je smer vrtenja obrnila, kot da bi ploščice iz Al in Pt zdaj začele absorbirati okoliški plin. Pri znižanih, torej tedaj že nemerljivih tlakih se je smer vrtenja ponovno obrnila. Na polni sončni svetlobi se vrtenje ni obrnilo niti pri tlakih globoko pod 122 mbar /40/.

Živa polemika med britanskimi pa tudi drugimi raziskovalci radiometra se je nadaljevala še nekaj let v razpravah Stoneyja /41/, Pringsheima /42/, Reynoldsa, Sutherlanda /43/ in drugih. Vendar v naslednjih štiridesetih letih ni bilo novih pomembnih raziskav radiometra, v nasprotju z živo razpravo sredi sedemdesetih let 19. stoletja. Razvoj je zastal bolj zaradi ugotovitve večine, da je pojav prezapleten za obravnavo, kot zaradi dokončne zadovoljive pojasnitve.

Teorija radiometra je bila dodelana predvsem z odkritji Knudsena, ki je prvi uspešno uporabil kvantitativno meritev radiometrične sile za določitev tlaka /44/. Izkazalo se je, da se vpliv večje hitrosti molekul izravna z manjšo prosto potjo le nad loputo mlinčka. V tankem območju nad robom lopute pa prevlada učinek hitrejših molekul.

Danec **Martin Knudsen** (1871-1949) je bil rojen na otoku Fyn. Študiral je na univerzi v Kopenhagnu in bil tam profesor med letoma 1912 in 1941. Med njegovimi pomembnimi prispevki k vakuumski tehniki je tudi po njem imenovani absolutni manometer, o katerem je poročal na 1. Solvayskem kongresu /45/. Leta 1909 in 1915 je dopolnil Hertz-Knudsenovo temeljno enačbo za hitrost izparevanja. Objavil je prvi posreden dokaz Maxwell-Boltzmannove porazdelitve molekul po hitrosti. Med raziskovanjem toka plinov skozi ozke cevi je odkril zakon difuzije molekul in dopolnil teorijo radiometra.

Praški profesor Albert Einstein (1879-1955) je imel že na 1. Solvayskem kongresu dve pripombi na Knudsenovo kinetično teorijo. Trinajst let pozneje je v Berlinu dopolnil Knudsenov račun sile na lopute mlina v plinu za primer, ko je povprečna prosta pot molekul manjša ali enaka velikosti loput v mlinu /46/.

4 Radiometer, svetlobni tlak in Stefanov zakon

O svetlobnem tlaku so razpravljali že v 17. stoletju. W. Thomson je njegovo velikost ocenil leta 1852. Pred Maxwellom je prevladovalo mnenje, da bi uspeh takšnega poskusa potrdil korpuskularno ali longitudinalno valovno teorijo, ne pa transverzalne.

Sprva se je zdelo, da radiometer meri svetlobni tlak. Bartoli s tehničnega instituta v Firencah je popisal razvoj radiometra in domneval, da je svetlobni tlak posledica entropijskega zakona, vendar pa toplotno sevanje entropijskemu zakonu nasprotuje /47/. Njegove zamisli je podprl Eddy, med letoma 1874-1890 profesor matematike in astronomije in nato predsednik univerze Cincinnati. Graški profesor Boltzmann je napisal oceno Eddyvega dela za Ann.Phys /48/. Pri tem ga je

urednik E. Wiedemann (1852-1928) opozoril na Bartolijevo delo, ki ga bržkone ni poznal niti Boltzmannov nekdanji učitelj Stefan. Boltzmann je zavrnil Bartolijevo nasprotovanje entropijskemu zakonu, uporabil pa je njegov opis tlaka svetlobe za izpeljavo Stefanovega zakona /49/.

Prva meritev svetlobnega tlaka se je posrečila šele moskovskemu profesorju Petru Nikolajeviču Lebedevu (1866-1912) leta 1899. Avgusta 1900 je o meritvah poročal na mednarodnem kongresu v Parizu /50/. Tlak svetlobe sta merila tudi Hull in Ernest Fox Nichols v ZDA leta 1903, natančneje pa Nemeč Walter Gerlach (1889-1979) s sodelavci na univerzi v Frankfurtu leta 1923.

5 Radiometer v Avstriji in na Slovenskem

5.1 Šantlovi poskusi v Gorici

Boltzmannov svak, goriški gimnazijski profesor Slovenec Anton Šantel je opisal napravo za pretvarjanje toplote sonca v mehansko energijo v "sončnem motorju". Ideja naj bi bila, po Šantlu, "leta 1874 objavljena v več strokovnih časopisih", vendar teh ni podrobneje citiral. Šantel je uporabljal tri trdne steklene cevi z notranjim premerom 1 mm in dolžino 4 cm. Na vrtljiv valj jih je pritril tako, da so bili med njimi koti po 60 stopinj. Napolnil jih je do polovice z etrom in nato izčrpal, zatalil ter zatesnil še z ovojem iz muslinske tkanine. V steklenih ceveh po Šantlovem mnenju "ni bilo zraka razen par etra". Napravo je pokril s črno plastjo in njeno spodnjo polovico izpostavil sončni svetlobi. Zaradi temperaturnih razlik je preostali eter v spodnjem delu bolj izpareval, tako da so se cevi vrtele. Takšen "sončni motor" je lahko več mesecev pogonjal uro, saj se je zavrtel 3-4-krat na minuto, hitreje v mrzlem kot v toplem. Ob zaključku je Šantel ocenil še tlak, ki je pogonjal loputo /51/.

5.2 Radiometri v fizikalnih kabinetih na Slovenskem

Na številnih srednjih šolah s slovenskega etničnega ozemlja so ob koncu 19. stoletja delali poskuse z radiometri. Že leta 1880 je poljski gimnazijski profesor poročal o radiometru v Izvestjah, ki so jih brali po vsej državi /52/. Radiometre so nabavljali v fizikalnih kabinetih, vendar so se zaradi krhkosti le redki ohranili do danes, npr. v fizikalnem kabinetu gimnazije Kočevje. Ljubljanski gimnazijci so se z delovanjem radiometra seznanjali še celo desetletje po letu 1885 v posebnem poglavju pri pouku fizike /53/.

Radiometer je ostal zanimiv za demonstracijo pri pouku gimnazijske fizike tudi v 20. stoletju. Docent Orlando Inwinkl, kustos fizikalnega kabineta gimnazije v Kopru, se je odločil za nakup Crookesovega radiometra v šolskem letu 1906/1907 /54/. Radiometre so šolam prodajali še med obema vojnama. Za navadni Crookesov radiometer je bilo treba odšteti 5 nemških mark, za izvedbo z dvema nasprotno počrnenjema loputama na isti navpični osi pa 12 mark /55/.

6 Sklep

Crookes in Gimingham sta med prizadevanji za popolni vakuum izboljševala tako črpalko kot merilnik tlaka. Po eni strani sta se zanimala za radiometrijske, viskoznostne in električne pojave, povezane s teorijo snovi,

po drugi strani pa sta s temi pojavi skušala določiti stopnjo izčrpanja. S kemijskimi metodami sta dosegla tlak $1/26000$ torr ($5 \cdot 10^{-5}$ mbar), leta 1884 pa z uporabo sedmih cevi za padanje Hg celo $2,7 \cdot 10^{-5}$ mbar, kar je deset let ostal najboljši doseženi vakuum /56/.

Radiometer je v sedemdesetih letih 19. stoletja pomenil prvorazredno odkritje. Pozneje se je izkazalo, da se ne vrtil zaradi tlaka sevanja, temveč zaradi temperaturnih razlik. Kljub temu pa ostaja tudi danes zanimiv fizikalni instrument.

Literatura

- /1/ Paul Aveling Redhead, The ultimate vacuum, Vacuum 53 (1999) str. 144.
- /2/ Jean Jacques Dortous de Mairan (1678-1771), Mem. De l. Acad. de Paris (1747) str. 630 (Ferdinand Rosenberger, Die Geschichte der Physik in grundzügen mit synchronistischen Tabellen, III del, Braunschweig, 1890, str. 691). Mairanovo knjigo Abhandlung von dem Eisse, Leipzig, 1752, prevod Dissertation sur la glace iz leta 1715, ki je bila nagrajena pri akademijah Bordeaux leta 1716 in Béziers leta 1717, so na jezuitskem kolegiju v Ljubljani nabavili leta 1758.
- /3/ Rosenberger, n.d., str. 681 in 679.
- /4/ Bennet, Phil. Trans. 82 (1792) str. 46; Young, Phil. Trans. 92 (1802) str. 46; Stewart, An Elementary Treatise on Heat, Oxford, Clarendon Press, 1866, str.161 in 352.
- /5/ Fresnel, Annales de Chimie et de Physique 29 (1825) 57-62 in 107-108; A.E. Woodruff, William Crookes and the Radiometer, Isis 57/188 (1966) str. 192.
- /6/ Fresnel, Bull. de la Soc. Philomath. (1825) str. 84; Rosenberger, n.d., str. 679.
- /7/ Rosenberger, n.d., str.213 in 679-680.
- /8/ Latinsko: caesius (modrosiv), rubidus (temnordec) in thallus (zelena veja).
- /9/ Stephen G. Brush in C.W.F. Everitt, Maxwell, Osborne Reynolds and the Radiometer, HSPS, 1 (1969) str. 106.
- /10/ Thomas Andrews (1813-1885), On a method of obtaining a perfect vacuum in the receiver of an air-pump, Phil. Mag. I (7.1.1851/1852) str. 104. Ponatis v The scientific papers of the late..., London, 1889, str. 223-224.
- /11/ Robert K. DeKosky, William Crookes and the Quest for Absolute Vacuum in the 1870s, str. 84 in 88. V zborniku Theodore E. Madey in William C. Brown (urednika), History of Vacuum Science and Technology, American Institute of Physics, New York 1984.
- /12/ Janez Strnad, Svetlobni mlinček, Presek 24 (1996/7) str. 130.
- /13/ Crookes, Repulsion Resulting from Radiation, Phil. Trans. 164 (1874); Woodruff, n.d., str. 190.
- /14/ Crookes, n.d., str. 527; Woodruff, n.d., str. 191.
- /15/ $41 \cdot 10^8$ Pa (Treatise on Electricity and Magnetism, 1873, II, poglavje 793; Brush, n.d., str.109; Rosenberger, n.d., str.683).
- /16/ Boyle je že leta 1674 in 1684 raziskoval poroznost snovi in okluzijo plinov. Za odstranjevanje sledov vodne pare v vakuumu so sprva uporabljali fosforjev anhidrid. Francoz Henri Victor Regnault (1810-1878) s Collège de France je vakuum izboljšal tako, da je posodo pred črpanjem napolnil z vodno paro, ki jo je nato izločil z žveplove kisline, shranjeno v posodici, ki jo je razbil znotraj vakuumske posode. Nato je postopek večkrat ponavljal (Andrews, n.d., 1889, str. 224-225). Podoben postopek z ogljikovim dioksidom, kisikom in drugimi plini so pozneje razvili drugi raziskovalci. Andrews je, po Davyevi ideji, leta 1852 izčrpano posodo dvakrat polnil in praznil z ogljikovim dioksidom in nato preostali ogljikov dioksid fiksiral s pepeliko (kalijevim karbonatom), (Andrews, 1889, str. 225-227; The collected papers of Sir James Dewar, Cambridge, 1927, str. 1116, 121, 127). Andrewsovo metodo je uporabljal tudi Anglež Gassiot, ki je s pepeliko odstranil toliko plina iz katodne elektronke, da je preprečil razelektritev. Abbé Felice (Felix) Fontana je pri toskanskem vojvodi odkril absorpcijo plinov z vročim ogljem, ki jo je leta 1770 opisal Angležu Josephu Priestleyju (1733-1804). Raziskovanje absorpcije v oglju sta nadaljevala Dewar in Tait leta 1874. Dobila sta vakuum s samo absorpcijo, brez črpanja (Dewar, n.d., 1927, str. 892, 1014, 1118, 121, 127, 894, 1120 in 1244). Dewar je povečal absorpcijsko moč oglja tako, da ga je hladil v tekočem zraku. Dobljeni tlak je ocenil na $1/350$ torr.

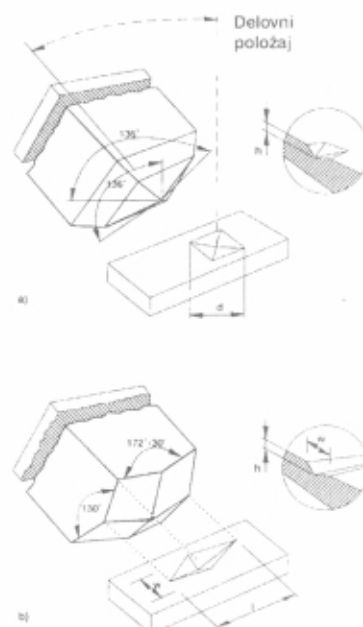
- Rudolph Heinrich Finkener (1834-1902) je napolnil posodo s kisikom in jo izčrpal. S segravanjem bakra do rdečega žara je nato spojil preostali kisik v bakrov oksid in dobil tlak 0,025 mbar (Über das Radiometer von Crookes, Ann. Phys. (2) 158 (1876) str. 572-573; Rosenberger, n.d., str. 684).
- /17/ Reynolds, On the surface-forces caused by the communication of heat, Phil. Mag. (4) 48 (1874) str. 389; James Dewar in Peter Tait, Charcoal vacua, Nature 12 (1875) str. 217-218; Woodruff, n.d., str. 193.
- /18/ J.J. Thomson, Recollections and Reflections, London, G. Bell, 1936, str. 373-374; Woodruff, n.d., str. 194; Brush, n.d., 111; Stuart M. Feffer, Arthur Schuster, J.J. Thomson, and the discovery of the electron, HSPS, 20:1 (1989) str. 35-36.
- /19/ Arthur Schuster (1851-1934), On the Nature of the Force Producing the Motion of a Body Exposed to Rays of Heat and Light, Phil. Trans 166 (februar 1876) str. 715-724.
- /20/ Crookesov laboratorijski dnevnik, 28.3.1876 (DeKosky, 1984, n.d., str. 94).
- /21/ Maxwellovo pismo Stokesu 10.2.1876 (DeKosky, 1984, n.d., str. 94).
- /22/ August Adolf Kundt (1839-1894) in Emil Gabriel Warburg (1846-1931), Über Reibung und Wärmeleitung verdünnter Gase, Ann. Phys. (2) 155 (1875) str. 156; Brush, n.d., str. 113.
- /23/ Phil. Trans. 166 (1876) str. 338-345; Woodruff, n.d., str. 193; Elementary treatise of physics, experimental and applied, for the use of college and schools, translated and edited from Ganot's, Éléments de physique, New York, 1886, pogl. 445, str. 399 in 401; DeKosky, n.d., str. 92.
- /24/ E.N. da C. Andrade, The History of the Vacuum Pump, v Madey, n.d., 1984, str. 82; DeKosky, n.d., str. 85, 98 in 99; Redhead, n.d., 1999, str. 139.
- /25/ Apparatus for measurement of low pressures of gas (Phil. Mag. 48 (1874) 3 strani.
- /26/ Action of light on ebonite, Nature 14 (1876) 1 str.; Hot ice, Nature, 24 (1881) 2 str.
- /27/ Brush, n.d., str. 112.
- /28/ DeKosky, n.d., str. 99.
- /29/ Maxwell, On stresses in rarified gases arising from inequalities of temperature, Phil. Trans. 170 (1879) str. 231-256. Razprava oddana 19.3.1878, prebrana pred RS 11.4.1878, opombe dodane še maja in junija 1879.
- /30/ Reynolds, On certain dimensional properties of matter in the gaseous state, Phil. Trans. 170 (1879) str. 727-845. Razprava oddana januarja 1879. Na osnovi Maxwellove ocene 28.3.1879 je Reynolds avgusta 1879 popravil 7. poglavje.
- /31/ Reynolds, Note on thermal transpiration, Proc. R.S. London, 39 (1880) str. 300. Oddano 23.10.1879, prebrano aprila 1880.
- /32/ W. Thomsonovo pismo Stokesu 11.4.1880; W. Feddersen, Ann. Phys. 148 (1873) str. 302-311; Carl Neumann (1832-1925), Berichte über die Verhandlungen der Königlich Sächsischen Gessellschaft der Wissenschaften zu Leipzig, Mat.-Phys. Cl. 4 (1872) str. 49-64, 33
DeKosky, n.d., str. 84, 95 in 97. Podobno kot je Crookes prešel od kemijskega problema k problemu vakuumu, ki je bil sprva le raziskovalno orodje, in končno še na 4. agregatno stanje snovi, je njegov deset let mlajši prijatelj Dewar prešel od kemijskega problema k problemu termovke in nato k utekočinjanju "permanentnih" plinov (Nemanič in Južnič, Termovka, Vakuunist 16/3 (1996) str. 22 in dalje).
- /34/ On the Illumination of Lines of Molecular Pressure, and the Trajectory of Molecules, Phil. Trans. 170 (1879) str. 135; Woodruff, n.d., str. 196-197.
- /35/ Johann Puluj (1845-1918), Riebung Konstanten der Luft, Wien. Ber. II 69 (1874) in 70 (1874); Puluj in August Adolf Kundt (1839-1894), Über die innere Reibung der Dampfe, Wien. Ber. II 78 (1878) str. 279-311; Ann. Phys 155 (1878); Repertorium, 15, str. 427; Über das Radiometer, Wien. Ber. 80 (1880) (Prevod: Physical memoirs. Radiant electrode matter and the so-called fourth state, London 1889, str. 278-279, 288-289, 284, 290 in 293-294).
- /36/ Rosenberger, n.d., str.582; Christa Jungnickel (1935-1990) and Russell McCormmach, Intellectual mastery of nature, volume II, The University of Chicago Press, 1986, str. 237; Zöllner, Untersuchungen über die Bewegungen strahlender und bestrahlter Körper, Ann. Phys. 160 (1877) str. 404.
- /37/ Samuel Tolver Preston (r. 1844), On the nature of what is commonly called "vacuum", Phil. Mag. (5) 4 (1877) str. 110; Rosenberger, n.d., str. 683-684; Zöllner, n.d., 1877, str. 296.
- /38/ Puluj, n.d., 1889, str.274.
- /39/ Ganot, n.d., pogl.445, str.399-400.
- /40/ Puluj, n.d., 1889, str. 319-328; Brush, The kind of motion we call heat, North-Holland 1976, str. 755.
- /41/ George Johnstone Stoney (1826-1911), On Crookes's radiometer, Phil. Mag. 1 (Marec 1876) str. 177-181; (April 1876) str. 305-313. Irec Stoney je delovanje radiometra pojasnil s kinetično teorijo, ki jo je pozneje popravil Maxwell (David B. Wilson, Kelvin and Stokes, Adam Hilger, Bristol, 1987, str. 192).
- /42/ Ernst Pringsheim (1859-1917), eksperimentalni fizik iz Breslau (Wroclau), Ueber das Radiometer, Ann. Phys.(3) 18 (1883) str.1. Pozneje je Pringsheim skupaj z Ottom Lummerjem (1860-1925) v Berlinu raziskoval sevanje črnega telesa.
- /43/ William Sutherland (1859-1912), Thermal transpiration and radiometer motion, Phil. Mag. (5) 42 (1896) str. 373 in 476; 44b (1897) str. 52.
- /44/ Knudsen, Thermal Molekulardruck der Gase in Röhren und pörosen Körpern, Ann. Phys. (4) 31 (1910) str. 633-640; DeKosky, n.d., str. 98.
- /45/ La théorie cinétique et les propriétés expérimentales des gaz parfaits, v zborniku La théorie du rayonnement et les quanta. Rapports et discussions de la Réunion tenue à Bruxelles, du 30 octobre au 3 novembre 1911, Paris, Gauthier-Villars, 1912, str.137.
- /46/ Zur Theorie der Radiometerkräfte, Zs. Phys. 27 (21.7.1924) str.1-6.
- /47/ Adolfo Guiseppe Bartoli (1851-1896), Sopra i movimenti prodotti dalla luce e dal calore e sopra il radiometro di Crookes, Le Monier, Firenze, 1876. Povzetek v Fortschritte der Physik, (2) 32 (1876) str.888 in 1541; Nuovo Cim. (3) 15 (1884) str.193; Exner's Repert. 21 (1885) str.198.
- /48/ Henri Turner Eddy (roj.1844), Radiant heat, an exeption to the second law of thermodynamics, Franklin Inst.J. 85 (1883); Beibl. Ann.Phys. 7 (1883) str.251; Walter Höflechner, Ludwig Boltzmann, Dokumentation eines Professorlebens. Ludwig Boltzmann, Leben und Briefe, Akademisch Druck und Verlagsanstalt, Graz 1994, I, str.80.
- /49/ Ludwig Boltzmann (1844-1906), Über eine von Hrn.Bartoli entdeckte Beziehung der Wärmestrahlung zum zweiten Hauptsatze, Ann. Phys. (3) 22 (1884) str. 31-39 in 616; Ableitung des Stefan'schen Gesetzes, betreffend die Abhängigkeit der Wärmestrahlung von der Temperatur aus der elektromagnetischen Lichttheorie, Ann.Phys. (3) 22 (1884) str.291-294; Strnad, Sto let Stefanovega zakona, OMF 26 (1979) str. 70.
- /50/ Lebedev, Ob ottalkivajuščei sili lučeispuskajuščih tel, 1891 in Davlenie sveta, Klassiki estetovoznanija No. 4, 1922.
- /51/ Anton Šantel (1845-1920), Apparat für Unmittelbare Umsetzung der Sonnenwärme in Mechanische Arbeit, Physikalische Kleinigkeiten, Dreiunddreissigster Jahresbericht des K.K.Staats-Gymnasiums in Görz, 1883, str.40-43; Južnič, Zgodovina vakuumske tehnike na Slovenskem: Šantlova vakuumska črpalka, Vakuunist 15/1 (1995) str. 31.
- /52/ A. Wachlowski, Über der Radiometer, Izvestja Višje gimnazije Czernovitz (danes Černovci v Ukrajini), 1880. Razpravo je v dveh odstavkih komentiral dunajski profesor fizike in ravnatelj Ignaz G.Wallentin (roj.1852) v Zeitschrift für österreichischen Gymnasuim (33 str.157-158).
- /53/ Wallentinov Lehrbuch der Physik so med letoma 1885-1893 uporabljali kot učbenik na višji gimnaziji v Ljubljani. V 11. dunajski izdaji iz leta 1897 je na str. 220 poročal o radiometru v poglavju o širjenju toplote s sevanjem.
- /54/ Izvestja gimnazije Koper, 1907, str.61.
- /55/ Preisliste Nr.150. Max Kohl Aktiengesellschaft, Chemnitz, Adorfer Strasse 20. Physikalische Apparate, 1927, str.136.
- /56/ Ganot, n.d., str.181; Redhead, 1999, str.139 in 144.

NASVETI

Kako merimo mikrotrdoto in Youngov modul tankih plasti

Čeprav se nam zdi pojem trdote nekaj samoumevnega, pa fizikalna definicija le-te ni enostavna /1/. Teoretični modeli, ki opisujejo trdoto materialov, so semiempirični. Pravimo, da je snov tem bolj trda, čim bolj je odporna na elastično in plastično deformacijo. Na tak način trdoto tudi merimo. Z diamantno ali safirno konico izbrane oblike s primerno silo za določen čas pritisnemo na površino vzorca, da naredimo odtis. V praksi se uporablja več merilnih metod, ki jih poznamo pod imeni Brinell, Rockwell, Vickers, Knoop in Berkovitch (tabela 1) /2,3/. Razlikujejo se po obliki merilne konice (slika 1), materialu, iz katerega so narejene, in seveda sami definiciji trdote. Za merjenje trdote masivnih materialov se uporabljata metodi po Brinellu in Rockwellu, medtem ko so za merjenje trdote tankih plasti primerne metode po Vickersu, Knoopu in Berkovitchu, ker lahko uporabimo bistveno manjše obtežitve. Zato v tem primeru govorimo o **mikrotrdoti**. Izmerjena trdota je odvisna ne samo od elastičnih in plastičnih lastnosti materiala, ki ga merimo, ampak tudi od merilne metode in parametrov meritve (npr. sila in čas obtežitve). V zadnjih letih so bili razviti merilniki, ki omogočajo merjenje trdote zelo tankih plasti (z značilnimi debelinami v nm območju). Zato v tem primeru govorimo o merjenju **nanotrđote**.

Merilnik mikrotrdote lahko deluje pri statični ali dinamični obtežitvi. Značilne obtežitve so od 1g do 2kg



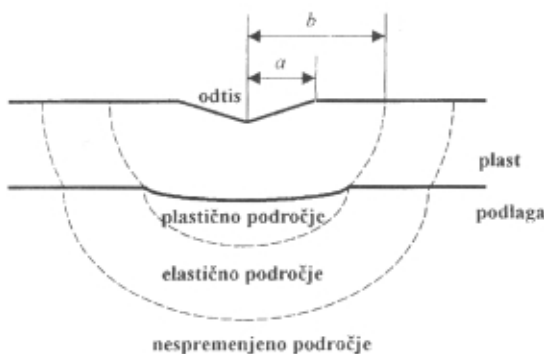
Slika 1: Geometrija konice merilnika mikrotrdote in oblika odtisa: a) konica po Vickersu, b) konica po Knoopu

Tabela 1: Primerjava metod merjenja trdote. Z F smo označili obtežitev merilne konice.

| Metoda | Oblika merilne konice | Material, iz katerega je konica | Značilne obtežitve | Diagonala/Globina odtisa | Definicija trdote |
|------------|---|---------------------------------|--|--------------------------|--|
| Brinell | polkrožen profil | jeklo, karbidna trdina | 3000 kg za feritne materiale in pod 100 kg za mehke kovine | 1-5 mm/ do 1mm | $H_B = \frac{2F}{\pi D \left(D - \sqrt{D^2 - d^2} \right)}$ D=premer konice, d=premer odtisa |
| Rockwell | stožec (120°), polkrožen profil | jeklo diamant | 10-150 kg | 0,1-1,5mm/ 25-350μm | Trdota po Rockwellu je razlika med globino odtisa pri majhni in veliki obtežitvi |
| Vickers | kvadratna piramida s kotom 136° ob vrhu | diamant | 1g-120 kg | 1μm-1mm/ 0,1-100μm | $H_V = 1.8544F / d^2$ d=diagonala odtisa |
| Knoop | rombična piramida (razmerje diagonal 7:1) | diamant | 1g-4kg | 1μm-1mm/ 0,03-30μm | $H_K = 14.229F / d^2$ d=dolžina daljše diagonale |
| Berkovitch | trikotna piramida | diamant | nad 5 mg | 20nm-1μm/ <20nm | $H_{Be} = 0,04083F/h^2$ h-globina odtisa |

(0,01-20N). Za merjenje mikrotrdote tankih plasti se najpogosteje uporablja metoda po Vickersu. Merilna konica iz diamanta ima v tem primeru obliko piramide s kvadratno osnovno ploskvijo. Konicico za kratek čas (5 do 10 s) obtežimo s silo, npr. 0,25 N. Velikost odtisa odčitamo pod optičnim mikroskopom z nekaj stokratno povečavo. Trdoto izračunamo iz razmerja med obtežitvijo in ploščino deformirane površine: $H = q(F/d^2)$, kjer je F obtežitev, d diagonala odtisa in q geometrijski faktor (pri metodi Vickers je q enak $2 \cos 22^\circ$).

Kadar merimo trdoto tankih plasti, se težko izognemo vplivu podlage, ker cona elastične in plastične deformacije seže tudi vanjo (slika 2). Vplivu podlage se poizkušamo izogniti tako, da uporabimo čim manjšo obtežitev. Pri majhnih obtežitvah (pod 1N) pa trdota ni več neodvisna od obtežitve.



Slika 2: Plastično in elastično območje pri odtisu, ki ga naredimo pri merjenju trdote

Če torej želimo, da bo izmerjena mikrotrdota trde prevleke enaka mikrotrdoti masivnega materiala iz iste snovi, mora biti globina plastičnega območja manjša od debeline prevleke. Globino plastičnega območja je težko oceniti. V splošnem velja, da mora biti prevleka vsaj desetkrat debelejša od globine odtisa. Pri značilni debelini tankih plasti nekaj mikrometrov bi morala biti diagonala odtisa pod enim mikrometrom, vendar je odčitavanje take velikosti odtisa pod optičnim mikroskopom praktično nemogoče. Pri merjenju mikrotrdote tankih plasti imamo torej dve nasprotni zahtevi: želimo čim manjšo obtežitev, da je vpliv podlage majhen, hkrati pa čim večjo obtežitev, da lahko odtis natančno odčitamo. Poseben problem je subjektivna napaka pri odčitavanju velikosti diagonale odtisa. Ker je material ob odtisu narinjen, je dodatna težava, kako izostriti sliko odtisa. Zato se je treba sprijazniti s tem, da zgornjega pogoja ni mogoče izpolniti v celoti in je zato izmerjena mikrotrdota funkcija obtežitve. Večja kot je obtežitev, večji del plastičnega območja leži v podlagi. Pri vsaki meritvi mikrotrdote tankih plasti je zato potrebno povedati, pri kakšni obtežitvi smo izvedli meritev.

Za korekcijo izmerjene vrednosti mikrotrdote lahko uporabimo model, ki sta ga predložila Jönsson in Hogmark /4/. Mikrotrdota sistema podlaga-prevleka je enaka linearni kombinaciji mikrotrdote podlage H_s in mikrotrdote prevleke H_f :

$$H_c = \frac{A_f}{A} H_f + \frac{A_s}{A} H_s \quad A = A_f + A_s$$

kjer je A_s površina odtisa v podlagi, A celotna površina odtisa v prevleki in A_f del površine odtisa v prevleki, ki

sega izven odtisa v podlagi. Iz tega lahko izpeljemo, da je mikrotrdota prevleke (brez vpliva podlage) enaka:

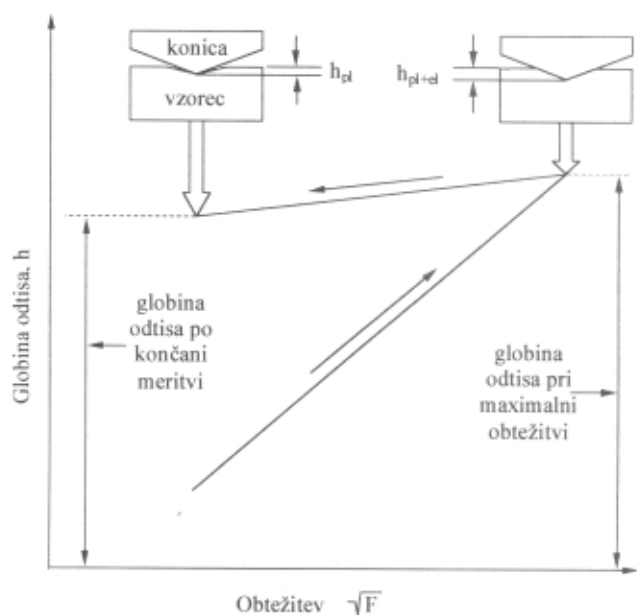
$$H_f = H_s + \frac{H_c - H_s}{2Ct/d - C^2(t/d)^2}$$

pri čemer je t debelina prevleke in d diagonala odtisa v njej. Konstanta C je enaka 0,5 za trdo prevleko na mehki podlagi in ena, če imata podlaga in prevleka primerljivo mikrotrdoto. Model dobro velja pri globokih odtisih, ko je odtis nekajkrat globlji od debeline prevleke. Pri plitvejših odtisih, še posebej če je globina odtisa manjša od debeline prevleke, je sicer manj zanesljiv, še vedno pa daje uporabne rezultate.

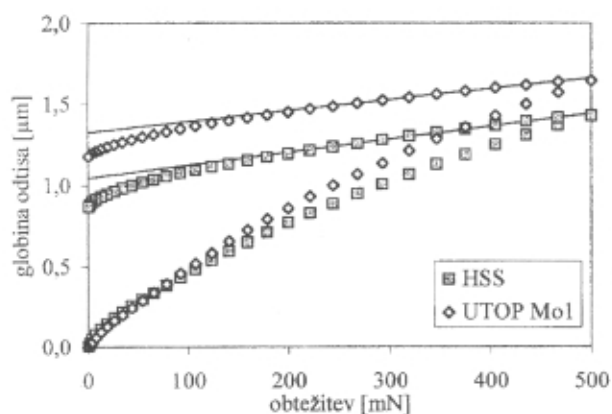
Če ima podlaga zrnato strukturo, je izmerjena mikrotrdota odvisna od kraja meritve. Pri manjših obtežitvah so ti odmiki večji.

Nasprotno od statičnega pa dinamični merilnik mikrotrdote omogoča sprotne meritve globine konice in obremenitve. Obremenjevanje poteka korakoma, in sicer se sila povečuje v geometrijskem zaporedju do maksimuma; razbremenjevanje poteka v obratni smeri. Na koncu vsakega koraka senzor izmeri odmik. Iz krivulje, ki prikazuje globino odtisa v odvisnosti od obtežitve, lahko določimo mikrotrdoto in Youngov modul. Mikrotrdoto izračunamo iz globine odtisa, ki ostane po končani razbremenitvi, Youngov modul pa iz strmine krivulje, ki jo izmerimo med razbremenjevanjem konice (slika 3). Na sliki 4sta prikazani meritvi globine odtisa v odvisnosti od obtežitve za primer $3\mu\text{m}$ debele trde prevleke CrN na dveh različnih podlagah iz orodnega jekla.

Težave so toliko večje, kadar je debelina plasti v nm območju. S SEM-mikroskopom si ne moremo pomagati. Pač pa lahko uporabimo mikroskop na atomsko silo (AFM), ki nam da 3-D sliko, merilna konica pa nam hkrati rabi tudi za odtiskovanje. Piezoelektrični element za pomik konice v vertikalni smeri omogoča natančno merjenje globine konice med odtiskovanjem. Značilne



Slika 3: Odvisnost globine odtisa od obtežitve med obremenjevanjem in razbremenjevanjem merilne konice



Slika 4: Globina odtisa kot funkcija obtežitve za 3 µm debelo prevleko CrN. Maksimalna obtežitev je bila 500 mN. Meritev smo naredili z merilnikom Fischerscope H100 v "Forschungszentrum Jülich" v Nemčiji.

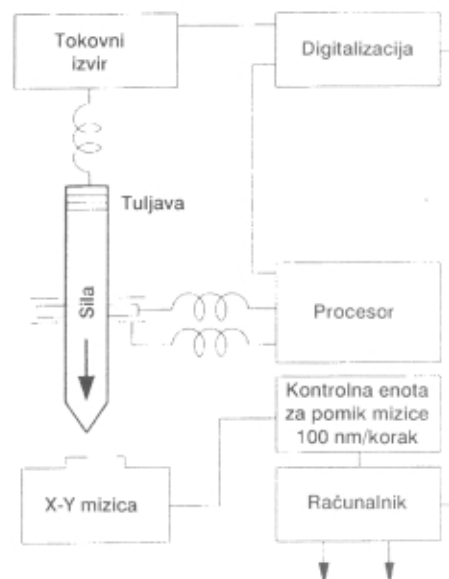
sile obtežitve pa so od nekaj deset µN navzgor, velikosti odtisov pa od nekaj deset do nekaj sto nm, zato govorimo o merjenju **nanotrdote**. Obtežitev konice se regulira z elektromagnetom tako, da spreminjamo tok skozi tuljavo. Globino odtisa merimo z kapacitivnim senzorjem (slika 5). Pri merjenju nanotrdote se srečujemo s številnimi težavami, kot so npr. nepravilnosti v obliki konice, hrapavost podlage, omejena ločljivost pretvornikov sile in pomika. Merilniki nanotrdote se uporabljajo za merjenje trdote zelo tankih vakuumskih plasti (npr. 5 nm zaščitne DLC-plasti na trdem disku), fotorezista, barv in lakov.

Youngov modul je po definiciji sorazmernostni koeficient v Hookovem zakonu $\sigma = E\varepsilon$, kjer je σ sila na ploskovno enoto, s katero materiale obremenjujemo, in ε deformacija. Enačba velja za obremenjevanje v eni dimenziji, če so sile majhne.

Če pri obremenjevanju pri različnih silah merimo deformacijo, lahko določimo Youngov modul. Uporabna metoda je tudi merjenje hitrosti zvoka v materialu, ki je odvisna od Youngovega modula. Za tanke plasti (prevleke) pa je najprimernejši način merjenje z odtisom. V material napravimo odtis s konico visoke trdote in predpisanih dimenzij. Pri tem merimo silo v odvisnosti od globine odtisa (v nadaljevanju jo imenujem odmik), in sicer tako med obremenjevanjem kot med razbremenjevanjem.

Pri idealnem elastičnem materialu je odvisnost sile od odmika linearna. Tudi pri nelinearnem elastičnem sredstvu je sila enolična funkcija odmika in razbremenjevanje poteka po istih točkah kot obremenjevanje. Pri materialu, ki je že delno plastično deformiran, pa dobimo histerezo (glej sliko 4). Pri popolni razbremenitvi odmik ni več enak nič.

Za določitev Youngovega modula masivnega materiala potrebujemo dva podatka: površino, na kateri je delovala sila (A) ter odvod sile po odmiku (dF/dz). Le-tega preberemo iz naklona krivulje sila-odmik pri razbremenjevanju, saj obremenjevanje vsebuje tudi prispevek plastične deformacije. Ker razbremenilna krivulja ponavadi ni premica, jo z metodo najmanjših kvadratov prilagodimo v potenčno obliko, analitično odvajamo in odčitamo odvod pri največji obremenitvi. Youngov modul je enak:



Slika 5: Shema merilnika nanotrdote

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{dF}{dz} \right) \frac{1}{\sqrt{A}}$$

kar je le oblika Hookovega zakona. Toda Youngov modul, ki ga dobimo na ta način, vsebuje tako prispevek merjenca, ki ga iščemo (E) kot tudi prispevek merilne konice (E_i). Povezana sta z enačbo (ν je Poissonovo število):

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}$$

Enačba velja za konico konične oblike, medtem ko za okroglo konico z radijem R obstaja elementarna zveza med Youngovim modulom, silo (F) in odmikom (z)/5/:

$$E_r = \frac{3F}{4\sqrt{Rz^3}}$$

Dosedanja razprava je bila omejena na masivni material. Pri merjenju Youngovega modula tankih plasti (prevlek) na masivni podlagi pa k izmerjeni vrednosti Youngovega modula prispevata tako prevleka kot tudi podlaga. Zvezo med zgoraj izračunanim Youngovim modulom sistema podlaga-prevleka, iskanim Youngovim modulom prevleke E_r in ponavadi znanim Youngovim modulom podlage E_s lahko izrazimo kot: $E = E_s + (E_r - E_s)\phi(x)$, kjer je $\phi(x)$ neka funkcija razmerja med globino odtisa in debelino prevleke ($x = \delta/t$).

Literatura

- /1/ Wilhem Kulisch, Deposition of diamond-like superhard materials, Springer Verlag, 1998
- /2/ B. Bhushan, B.K. Gupta, Handbook of tribology, McGraw-Hill, Inc., New York, 1991
- /3/ Strojnotehnološki priročnik, Tehn. založba Slovenije, 1986
- /4/ B. Jönsson, S. Hogmark, Thin Solid Films 114 (1984) 257-269
- /5/ M.V. Swain, J. Menčík, Thin Solid Films, 253 (1994) 204-211

Miha Čekada, dipl. ing., dr. Peter Panjan
Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

Slovesno obeleženje 40-letnice DVTS

Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, ki s svojimi člani združuje zanimiva tehniška področja je v letu 1999 praznovalo 40-letnico delovanja.



Zavedajoč se pomembnosti te obletnice in dejstva, da je bilo društvo v vseh svojih obdobjih aktivno in uspešno, smo svoje zadovoljstvo ob vsaki priložnosti javno izražali. Tako so bile s primernimi članki in novo naslovnico obogatene letošnje številke Vakuumista, in tudi letošnje 6. strokovno srečanje s hrvaškimi kolegi (17.6.99, v Lj.) smo posvetili temu jubileju. Kot vrh praznovanja je bil "vakuumski dan" (tj. 19. slovensko vakuumsko posvetovanje), ki je potekal v okviru 7. konference o materialih in tehnologijah 14. oktobra v Portorožu. Pred tem so potekale temeljite priprave posebne skupine pod vodstvom dr. Gasperiča, in lahko rečemo, da niso bile zaman. Tako na strokovnem kot tudi slovesnostnem in družabnem področju so se organizatorji odlično odrezali. Poleg "standardnih" udeležencev tridnevne konference o materialih so bili za ta dan povabljeni še vsi bivši aktivni člani društva. Tiste, ki so se vabilu odzvali, je ta dan zjutraj iz Ljubljane pripeljal poseben avtobus. Kljub majhni zamudi je po njihovem prihodu stvar stekla brez napak.

Povabilo k objavi oglasov v Vakuumistu

Delovanje Društva za vakuumsko tehniko Slovenije (DVTS) je v zadnjih letih posebno dejavno na naslednjih področjih:

- organizacija strokovnih srečanj - domačih in mednarodnih
- izdajanje glasila oz. revije Vakuumist
- izobraževalna dejavnost (tečajji za tehniški kader iz delovnih organizacij, fakultet in institutov)
- organizacija strokovnih ekskurzij.

Delovanje društva pokriva problematiko vakuumskih tankih plasti, vakuumске znanosti in tehnologije, fizike plazme, površin trdnih snovi, vak. metalurgije in nanostruktur. Pri tem sodeluje z domačimi in tujimi uporabniki znanj s tega področja, z mednarodno zvezo IUVSTA (International Union for Vacuum Science, Technology and Applications) in s sorodnimi društvi oz. zvezami (npr. v Sloveniji z EZS, ZITS, s tehničnimi fakultetami ljubljanske in mariborske univerze itd).

Večina društvene dejavnosti in s tem tudi obstoj DVTS sta odvisna od ljubiteljskega dela skupine entuziastov - strokovnjakov z naštetih področij. Pri izdajanju revije Vakuumist dobiva društvo delno podporo Ministrstva za znanost in

Na odprtju dopoldanskega dela (v konferenčni dvorani hotela Bernardin) so s pozdravnimi nagovori nastopili: doc. dr. Monika Jenko (vodja konference), mag. Andrej Pregelj (predsednik DVTS), dr. Bojan Jenko (predstavnik MZT), dr. Ugo Valbusa (zastopnik medn. zveze IUVSTA) in dr. Milorad Milun (predstavnik Hrvatskega vak. društva). Sledili so trije prispevki, vezani na obletnico:

- dr. Jože Gasperič: Zgodovina delovanja Društva za vakuumsko tehniko Slovenije - DVTS (1959-1999) in sodelovanje DVTS v IUVSTA ter
 - mag. Andrej Pregelj: Sedanje stanje in vizija društva
- Na koncu je predsednik društva izročil spominska darila članom društva, ki so v zadnjih obdobjih izvrševali pomembne društvene naloge: dr. Jenkovi in dr. Zalarju (ki sta med drugim bila predsednika DVTS), dr. Gasperiču (ki je stalno delujoči motor in učitelj) in dr. Panjanu (urednik Vakuumista).

V predverju predavalnice so si obiskovalci lahko ogledovali nekaj lepih postrov o vakuumski tehniki in o zgodovini delovanja društva.

Po odmoru so bila na vrsti vabljena predavanja:

- dr. Stanislav Južnič: Kratka zgodovina vakuumске tehnike
- dr. Ugo Valbusa: Nanostrukturne površine
- dr. Ron Ried: Metrologija v vakuumski tehniki
- dr. Milorad Milun: Kvantni efekti in el. lastnosti kovinskih adsorbantov
- dr. J. Jagielski: lonska implantacija

Nato smo se iz hotelske dvorane napolili na ladjico Laho, ki nas je je že čakala, vsa v soncu, ob bližnjem pomolu. Z njo smo se odpeljali na kratko vožnjo okrog Pirana do Izole in nazaj. Lepo vreme in morski obed so društveni aktivisti popestrili še s podelitvijo priznanj mnogim zaslužnim članom. Pri tem je treba omeniti, da so priznanja tudi lep, estetski izdelek in so prejemniki nanje zares lahko ponosni. Prijetna vožnja, radostni klepet, obujanje spominov in soočanja s prihajajočimi izzivi... to je kar prehitro minilo.

tehnologijo ter Ministrstva za šolstvo in šport za kritje deleža stroškov, pomagamo pa si tudi z dohodkom od tečajev in reklamami oz. s sponzorstvi. Kljub deficitarnosti želimo našo dejavnost nadaljevati, kajti zavedamo se, da lahko samo s sprotnim obveščanjem o dogajanjih in dosežkih prispevamo k povečevanju znanja in hkrati ustvarjamo živo vez med zainteresiranimi strokovnjaki.

Zato vljudno vabimo podjetja in del. organizacije, da z objavo oglasov in sponzorstvom podprejo publicistično dejavnost društva. Tekste bomo po dogovoru objavili na zelenih straneh revije, spisek sponzorjev pa bo na vidnem mestu v vsaki številki.

Svojo ponudbo nam sporočite na naslov:

Uredništvo Vakuumista,
IJS, Jamova 39, 1000 Ljubljana
ali

DVTS, IEVT, Teslova 30, 1000 Ljubljana

Uredniški odbor

Mariji Tavželj v slovo



Sredi oktobra (1999) nas je pretresla vest, da je preminila Marija Tavželj, konstruktorica v oddelku za vakuumске elemente in sisteme na IEVT. Alpsko plezanje, ki ji je - tako kot mnogim drugim - pomenilo skoraj toliko kot družina in služba, je zanjo postalo usodno. Kaj naj ob tem trenutku rečemo vsi, ki smo jo spoštovali in jo imeli radi.

Ni veliko govorila o sebi, vendar je v zadnjih tednih iz drobcev spominov sodelavcev postal jasnejši njen življenjepis. Zrasla je na kmetiji v Strahomeru in poleg mladostnih radosti okusila tudi trdoto dela na zemlji brez mehanizacije. Izučila se je v VEGI za finomehanika-optika, potem je bila risarka v Tovarni TKG in na Inštitutu za elektroniko in vakuumsko tehniko. Medtem se je poročila, soustvarjala družino in pomembno prispevala h gradnji domače hiše pod

Krimom. Na inštitutu se je kmalu izkazala kot konstruktor in pri 38 letih je z odlično diplomno zaključila srednjo strojno šolo. Veselje nad uspehom, pa osebne sposobnosti in primerno okolje sta pripomogla, da je prevzemala naloge, ki so daleč prekoračevale njeno osnovno izobrazbo. Tako je v veliki meri njena zasluga, da smo uspešno vpeljali načrtovanje s programi AUTOCAD v našem kolektivu. Enako spretno kot z računalniško miško je delala z varilnim aparatom in merilnimi instrumenti, pa tudi s pilo in žago, če je bilo treba priskočiti na pomoč. Na njenem računalniku so bile razvite difuzijske črpalke, s katerimi so bili evakuirani milijoni TV-elektronk Panasonic in Sony po vsem svetu. Mnoge zahtevne elemente in sisteme je dokonstruirala po skopih podatkih, ki jih je prejela po elektronski pošti iz tujine in jih na enak način tudi sama odposlala, oplemenitene z našim skupnim znanjem. S svojimi sposobnostmi je bila aktivna tudi v Društvu za vakuumsko tehniko Slovenije (DVTs) in na letošnji 40-letnici društva je za svoje sodelovanje prejela društveno priznanje.

Pred dobrim letom se je v njenem življenju pojavil nov izziv - alpinizem, dejavnost, ki jo je povsem prevzela. Kljub mnogim obveznostim doma in v službi ji je uspelo najti urice za alpinistični tečaj in za treninge.

Kako je z žarom v očeh pripovedovala o svojih plezalnih dogodivščinah! Kako je želela, da bi lepe trenutke v gorah doživeli tudi njen mož in otroci! Kako se je lotevala učenja angleščine, saj ne gre, da bi tuje alpiniste le poslušala.

Bila je skromna, preprosta, pripravljena vse narediti in pomagati, odprt značaj, ki vse naravnost pove in potoži, a nas je znala s svojo sanjavo vedrino tudi tolažiti in vzpodbujati. Občudovali smo njeno življenjsko držo in pogum. Kljub neredkim opazkam okolice ni nikdar nehala delati, če je čutila, da je prav. Nikoli ni iskala izgovorov, optimistično se je lotevala vsake aktivnosti in dela, vedoč, da ne bo plodov, če ne bomo ničesar storili.

Verjetno prav zato, ker v sedanjem svetu potrošništva takega človeka in prijatelja, kot je bila Marija, ne srečamo na vsakem koraku, toliko teže razumemo, da je ni več. V spominu bo živela z nami.

Andrej Pregelj

Konferenca o fiziki sevanja in o tovrstnih materialih

Strokovno srečanje z naslovom "14th international conference on physics of radiation phenomena and radiation material science" bo potekalo od 12. do 17. junija 2000 v kraju Alušta - Krimea (Ukrajina) v hotelu Dubna.

Podrobne informacije dobite po telefonu 380 572 3537 95 (Natalija Udalova Antolijevna) oz. pri predsedniku org. odbora (prof. I.M. Neklyudov), ki ima naslov:

1. Academic street, 61108 Kharkov, Ukraine, Kharkov Institute of Physics and Technology.

To sporočilo so na DVTs poslali ukrajinski udeleženci evropske vakuumске konference (decembra 99 v Lyonu) s prošnjo, da ga objavimo.



KO GRE ZA ZDRAVJE, SMO MED PRVIMI.



**Visoka kakovost je naše vodilo.
Odlični strokovnjaki in vrhunska tehnologija so naša zaveza.
Znanje je naša najdragocenejša naložba.**



ZDRAVILA ZA HUMANO UPORABO

DIETETIČNI IN ZELIŠČNI IZDELKI

VETERINARSKI IZDELKI



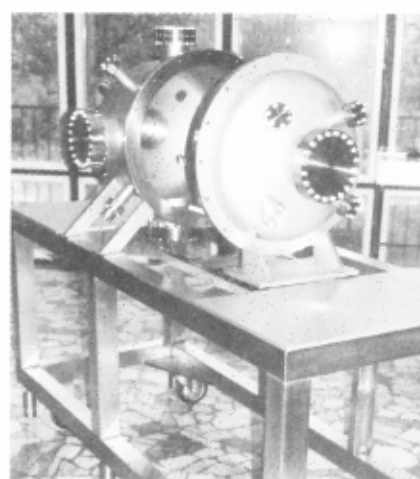
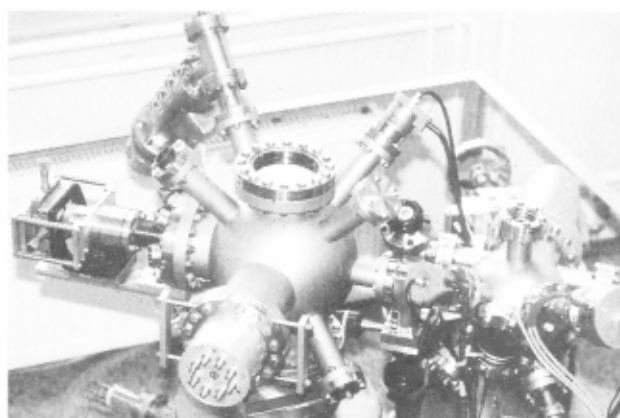
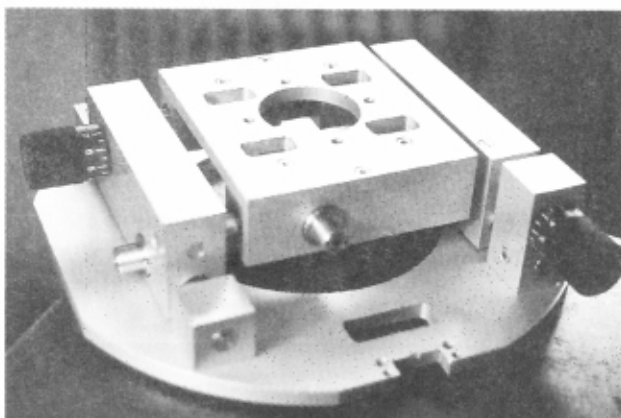
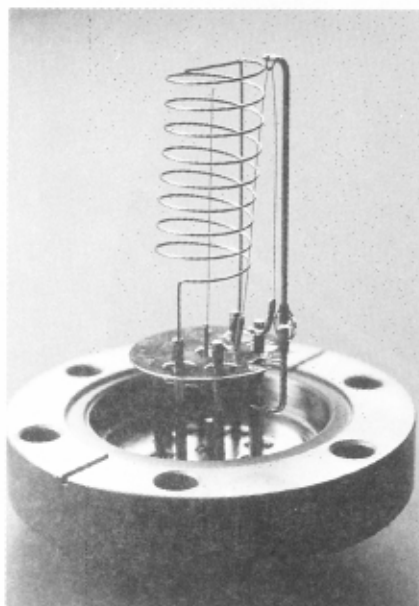
BIOSINTETIČNI IZDELKI

KOZMETIČNI IZDELKI

ZDRAVILIŠKE STORITVE

 **KRKA**

IEVT INŠTITUT ZA ELEKTRONIKO IN VAKUUMSKO TEHNIKO



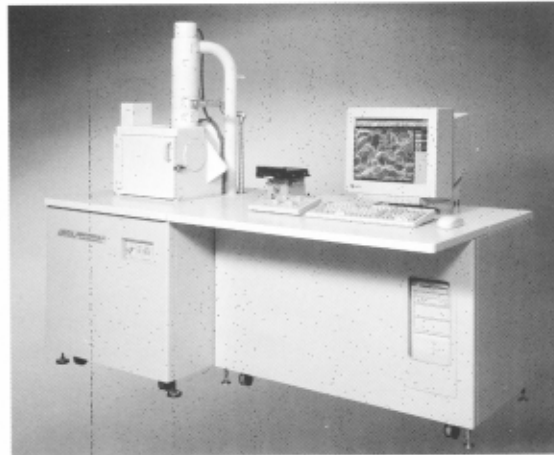
IEVT INŠTITUT
ZA ELEKTRONIKO
IN VAKUUMSKO
TEHNIKO, d. d.

Teslova ulica 30, POB 2959, 1000 Ljubljana Slovenija
Tel.: (+386 61) 177 66 00 N.C., Faks: (+386 61)126 45 78
Elektronska pošta: I EVT.group@guest.arnes.si
Internet: <http://www2.arnes.si/guest/ljjevt>



SCAN d.o.o., zastopniško servisno podjetje
Breg ob Kokri 7, 4205 Preddvor, Slovenija
Tel. +386 64 458 020, Fax +386 64 458 0240
E-pošta: scan@siol.net, http://www.scan.si

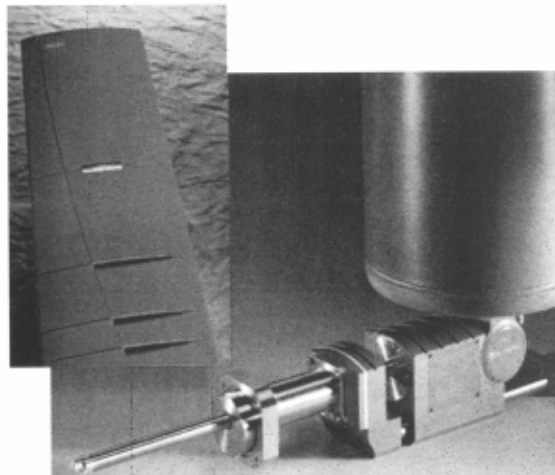
JEOL



Nudimo Vam visoko kvalitetne vrstične (SEM) in presevne elektronske mikroskope (TEM) firme JEOL, kot tudi visoko kvalitetne energijsko disperzivne (EDS) in valovno dolžinske (WDS) spektrometre firme OXFORD INSTRUMENTS MICROANALYSIS.

Oglejte si spletne strani:

www.jeol.co.jp in **www.oxford.instruments.com/mag**.



DANI

**Digitalni plinski kromatograf DANI GC 1000
(The Digital Gaschromatograph
DANI GC 1000)**



MILESTONE



**M I C R O W A V E
L A B O R A T O R Y S Y S T E M S**

**Mikrovalovni reaktor serije ETHOS CFR za
uporabo v organski kemiji (The ETHOS CFR
Series of Microwave Reactor)**



**ENVIRONICS
INDUSTRY OY**

**Detektor nevarnih plinov MGD-1
(Gas Detector MGD-1)**



DR.NEMO



**Podrobnejše informacije dobite v podjetju
DR. NEMO, d.o.o.**

**proizvodnja, zastopstvo, tehnična podpora
in svetovanje**

Štrekljeva 3, 1000 Ljubljana

tel.: 061/125-11-05

fax: 061/125-11-10

elektronska pošta: dr-nemo@dr-nemo.si