

Dokonania fizyki ciała stałego w XX wieku

Tomasz DIETL

Ponieważ fizyka zajmuje się poszukiwaniem praw podstawowych, a nauki techniczne ich wykorzystaniem, można uznać, że fizyka ciała stałego miała w XX wieku krótką historię – zamknęło ją sformułowanie w latach dwudziestych przez Paula Diraca, Enrico Fermiego, Wernera Heisenberga, Wolfganga Pauliego i Erwina Schrödingera praw mechaniki kwantowej, także dla układów, które zawierają wiele cząstek. Prawa te leżą bowiem u podstaw wszystkich własności ciał stałych.

Dlaczego mimo to większość fizyków-naukowców zajmuje się – jak obecnie mówimy – fizyką materii skondensowanej, czy ogólniej, fizyką układów złożonych? Dlaczego w dziedzinie tej stale przyznaje się Nagrody Nobla? Wymienić tu można dwa podstawowe powody. Po pierwsze, wielowiekowe doświadczenie wykazało, że nowe osiągnięcia w dziedzinie fizyki materii skondensowanej stanowią podstawę technologii przyszłości, nawet jeśli w chwili odkrycia zupełnie nie widać ich praktycznego znaczenia. Dotyczy to nie tylko nieznanych zjawisk, ale także nowych materiałów, zgodnie ze stwierdzeniem Tadahiro Sekimoto, prezesa Nippon Electric Corporation, że „kto panuje nad materiałami, panuje nad technologią”. Po drugie, okazuje się z reguły, że własności układów złożonych *nie* wynikają w prosty sposób z zasad rządzących ich składnikami. Jak to ujął Philip W. Anderson – noblista z 1977 r. – „wiele jest inne”. Chodzi tu o to, że opis układów złożonych wymaga często nowych koncepcji, które ze względu na swoją śmiałość intelektualną i uniwersalność odgrywają rolę nowych praw, nawet jeśli formalnie wynikają z praw bardziej podstawowych. Dodajmy w tym miejscu, że dzisiejsze metody komputerowe pozwalają na obliczanie, wychodząc z równań mechaniki kwantowej (*ab initio*), własności układów zawierających jedynie kilkaset atomów oraz ich ewolucję w czasie rzędu zaledwie 10–11 s. Z tego względu ogromne znaczenie mają *metody półempiryczne*, które wykorzystują jako informację wejściową zgromadzoną już wiedzę teoretyczną i doświadczalną o danym zjawisku lub materiale.

Zgodnie z teorią kwantów stan układu opisuje funkcja falowa, której kwadrat wyznacza prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w danym obszarze przestrzeni. Obowiązuje przy tym *zasada składania (superpozycji)* funkcji falowych, a nie prawdopodobieństw, w wyniku czego obserwuje się zjawiska *interferencji* i *dyfrakcji*. Z falową naturą opisu ruchu elektronu wiąże się *zasada nieoznaczoności* Heisenberga. Wynika z niej, że wraz ze zmniejszaniem obszaru, w którym znajduje się cząstka, rośnie jej średni pęd, a więc energia kinetyczna. Z tego względu elektron w atomie wodoru

nie spada na proton, a jego średnia odległość od jądra odpowiada minimum sumy energii kulombowskiej i kinetycznej. Okazuje się ponadto, że rozszerzenie opisu kwantowego na układ wielu ciał wymaga uwzględnienia istnienia dodatkowych korelacji (zależności) we względnym ruchu identycznych cząstek, które to zależności nie wynikają z oddziaływania między ciałami, a więc nie mają odpowiednika w fizyce klasycznej. *Korelacje kwantowe* w układach wielu ciał mają inny charakter dla *bozonów*, cząstek o całkowitym (w jednostkach stałej Plancka $h/2\pi$) wewnętrznym momencie pędu (spinie) S , a inny dla *fermionów*, cząstek o ułamkowym S . Istnienie tych tzw. *sił statystycznych* prowadzi do *zakazu Pauliego* – dwa fermiony nie mogą znajdować się w tym samym stanie, co jest przyczyną obsadzenia przez elektrony kolejnych poziomów energetycznych w atomach. Bozony są z kolei cząstkami towarzyskimi, prawdopodobieństwo obsadzenia danego stanu rośnie z liczbą cząstek, które już się w nim znajdują – w świetle z lasera wszystkie fotony są w tym samym stanie.

Mówiąc skrótowo – ogólnym celem fizyki materii skondensowanej jest powiązanie własności makroskopowych – termodynamicznych, mechanicznych, magnetycznych, elektrycznych, optycznych, ... – ze składem chemicznym i ułożeniem przestrzennym atomów danej substancji, lub szerzej, z procesem technologicznym, jaki zastosowano do jej otrzymania. Zarys dokonań tej dziedziny wiedzy w XX wieku rozpoczniemy od wyliczenia wybranych sposobów otrzymywania i kształtowania materiałów, a także stosowanych metod doświadczalnych. Następnie przedstawimy przykłady nowych idei oraz substancji, do opisu których mają one zastosowanie. Umieszczony osobno spis laureatów Nagrody Nobla z fizyki i chemii za osiągnięcia z dziedziny nauki o materiałach pozwoli Czytelnikowi na poznanie nazwisk czołowych badaczy oraz na zorientowanie się w chronologii odkryć.

Nie ma wątpliwości, że osiągnięcia fizyki ciała stałego związane są z postępowaniem w wytwarzaniu i kształtowaniu materiałów oraz z rozwojem metod doświadczalnych. Istotnymi etapami było tu opanowanie: umiejętności otrzymywania dużych monokryształów (w tym ciągnięcia z zarodka, tj. *metodą Czochralskiego*, profesora Politechniki Warszawskiej w okresie międzywojennym), zasad czyszczenia wyjściowych składników, a także sposobów nanoszenia cienkich warstw, w tym w warunkach ultrawysokiej próżni, rzędu 1 mPa. Z dzisiejszej perspektywy szczególne znaczenie miało zaproponowanie w latach siedemdziesiątych metod *epitaksji z wiązek molekularnych*, które – łącznie

z technikami litograficznymi – pozwalają obecnie na kształtowanie materiałów z niemal atomową precyzją, podobnie jak rozwijane w latach dziewięćdziesiątych metody manipulacji pojedynczymi cząsteczkami i atomami.

Obok charakteryzacji materiałów poprzez badanie ich własności cieplnych, elektrycznych, magnetycznych, akustycznych, ... jako sondy doświadczalne stosowane są strumienie m.in. fotonów, elektronów i neutronów, często o znacznym natężeniu. Rozpraszanie sprężyste dostarcza przy tym informacji o przestrzennym położeniu atomów, a niesprężyste pozwala na wyznaczenie widma możliwych wzbudzeń badanego materiału. Ważną metodę, także w chemii, biologii i medycynie, stanowi spektroskopia rezonansu magnetycznego, rozwijana m.in. przez uczniów prof. Henryka Niewodniczańskiego w Krakowie i prof. Arkadiusza Piekary w Poznaniu. Polega ona na określaniu położenia atomów i ich wiązań chemicznych za pomocą badania częstości precesji momentów magnetycznych jąder i elektronów w polu magnetycznym. Ciekawe dane o gęstości elektronów i kierunkach ich momentu magnetycznego pochodzą także z analizy rozkładu energii i pędu fotonów γ . Ich źródłem są izotopy-sondy promieniotwórcze lub powstają one w wyniku anihilacji pozytonów bądź rozpadu mionów wewnątrz naświetlanej nimi próbki. Doświadczenia prowadzone są nierzadko w ekstremalnie niskich temperaturach (do 10 μ K), wysokich ciśnieniach (do 30 GPa) i polach magnetycznych (do 100 T). Dzisiejsza mikroskopia elektronowa i tunelowa osiąga przestrzenną zdolność rozdzielczą około 0,1 nm, a metody optyczne pozwalają na badanie zjawisk w czasie rzeczywistym z rozdzielczością rzędu 10 fs.

Podstawowym pojęciem stosowanym przy opisie teoretycznym ciał stałych jest struktura pasmowa. Obrazuje ona zależność energii elektronów od pędu (wektora falowego) w obecności potencjału kulombowskiego jonów, które tworzą rozważany materiał. To, że elektrony w ciele stałym odrywają się od macierzystych atomów, a więc opisane są przestrzennie rozciągłymi funkcjami falowymi Blocha, wynika z kwantowomechanicznego malenia energii kinetycznej wraz z delokalizacją (rozmyciem) prawdopodobieństwa znalezienia cząstki. Prowadzi to do powstania kowalencyjnych wiązań chemicznych oraz zapobiega krzepnięciu (a więc lokalizacji) zarówno np. helu, jak i cieczy elektronowej, nawet w zerowej temperaturze. Z analizy zjawiska interferencji fal rozpraszanych przez okresowy potencjał otrzymuje się warunki Bragga. Podają one, dla jakich zakresów długości fal (pasm energii) możliwe jest ich swobodne rozchodzenie się, a kiedy następuje całkowite odbicie.

Stopień wypełnienia pasm przy danej liczbie elektronów przypadających na atom określają głębokie i uniwersalne związki symetrii kryształu (a więc

symetrii potencjału) ze stopniem degeneracji pasm zbudowanych z poszczególnych poziomów atomowych. Jeśli teraz najwyższe pasmo zawierające elektrony nie jest całkowicie nimi zapełnione, materiał jest metalem – pole elektryczne wywołuje przepływ prądu, tj. pojawienie się większej liczby elektronów o wektorze prędkości skierowanym w kierunku przeciwnym do pola. W przypadku pasm całkowicie wypełnionych jedynie zaburzenie (np. foton) o energii większej niż przerwa energetyczna może „przerzucić” elektrony z zapełnionego pasma walencyjnego do pustego pasma przewodnictwa, zmieniając w ten sposób stan kryształu. Umownie przyjmujemy, że materiały o przerwie energetycznej mniejszej od około 5 eV są półprzewodnikami, a o większej izolatorami (dielektrykami). Wśród nich odkryto ferroelektryki, w których następuje spore wychylenie jonów z położeń równowagi pod wpływem pola elektrycznego, tak że stała dielektryczna (polaryzowalność) osiąga znaczne wartości. W przypadku elektrolitów stałych pole elektryczne wywołuje przepływ jonów, a w kryształach ciekłych prowadzi do reorientacji długich cząsteczek organicznych.

Jest dość oczywiste, że wpływ zewnętrznego zaburzenia na własności materiału jest bardzo złożony. W przypadku rozważania elektronu wzbudzonego przez foton należy, na przykład, uwzględnić wpływ na jego ruch lokalnego odkształcania się sieci krystalicznej pod wpływem oddziaływania elektronu z atomami. Jednym z ciekawszych pojęć fizyki materii skondensowanej, które stosuje się do opisu własności materiałów w niezerowej temperaturze lub w obecności zewnętrznego zaburzenia, jest pojęcie kwazicząstki. W omawianym przykładzie stanowi ją polaron – elektron poruszający się wraz z otaczającym go obszarem odkształconej sieci krystalicznej. Znaczenie tego pojęcia wynika z faktu, że ogólne rozważania teoretyczne na temat charakteru zaburzenia oraz symetrii ośrodka pozwalają na określenie statystyki, jakiej podlegają kwazicząstki oraz postaci ich związku dyspersyjnego, tj. zależności energii od pędu. Wyznaczenie parametrów, które charakteryzują ten związek, następuje na drodze doświadczalnej. Przy niezbyt wysokich temperaturach i niewielkich zaburzeniach liczba kwazicząstek jest na tyle mała, że możemy opisywać zjawiska ich ruchu, korzystając z równań kinetycznych, sformułowanych dla gazów przez Boltzmanna jeszcze w dziewiętnastym wieku.

Istnieje wiele przykładów kwazicząstek. Wymieńmy dwa rodzaje bozonów: fonon, tj. fala akustyczna oraz ekscyton – elektron i pozostawiona po nim dziura w paśmie walencyjnym związane przyciąganiem kulombowskim. Jak widzimy, kwazicząstki-bozony mogą powstawać z fermionów – jest to zjawisko znane jako przemiana statystyczna. W metalach w odpowiednio niskich temperaturach polarony łączą się w pary Coopera, bozony, których koncentracja

jest dostatecznie duża, by zaszła *kondensacja Bosego–Einsteina* – obsadzenie przez wszystkie kwazicząstki jednego stanu kwantowego. Przejawia się to jako makroskopowe zjawisko kwantowe – *nadprzewodnictwo* , a w przypadku par atomów izotopu He^3 lub neutronów (w gwiazdach z nich zbudowanych) jako *nadciekłość* . Istnieją też kwazicząstki, które podlegają statystyce pośredniej między fermionową a bozonową. Co więcej ładunek tych niezwykłych tworów jest ułamkiem ładunku elementarnego. Powstają one w silnych polach magnetycznych, w układach, w których ruch elektronów możliwy jest jedynie w pewnej płaszczyźnie. Tworzy je elektron i przypadająca na niego część całkowitego strumienia magnetycznego przechodzącego przez tę płaszczyznę. Odkrycie *kwazicząstek Laughlina* zostało wyróżnione Nagrodą Nobla w 1998 r.

Całkowite i ułamkowe zjawisko Halla , którego badanie doprowadziło do odkrycia kwazicząstek Laughlina, stanowi jeden z wielu przykładów silnego wpływu *wymiaru przestrzeni* na własności materii skondensowanej. Dzisiaj już coraz lepiej rozumiemy, dlaczego możliwe stany skupienia, natura ich przemian oraz charakter i własności kwazicząstek zależą od tego, czy areną zjawisk jest długi łańcuch cząsteczek organicznych (*układ jednowymiarowy*), płaszczyzna międzypowierzchni Si/SiO₂ w tranzystorze polowym z izolowaną bramką (*układ dwuwymiarowy*), czy też pręt metalu (*układ trójwymiarowy*). Stworzone sztucznie układy *jedno- i zerowymiarowe* noszą nazwę odpowiednio *drutów i kropek kwantowych* . Należy podkreślić, że ten sam obiekt – np. cząsteczka węgla *fulleren C₆₀* – może stanowić układ trójwymiarowy z punktu widzenia jednych zjawisk, natomiast być tworem dwuwymiarowym lub zerowymiarowym dla innych. Badania układów niskowymiarowych ugruntowały też przekonanie fizyków układów złożonych, że skomplikowane struktury, jak *fraktale* (np. płatki śniegu) mogą powstawać w wyniku prostych i wysokosymetrycznych oddziaływań.

Bardzo ważnym dokonaniem fizyki ciała stałego było wytłumaczenie znanego od wieków silnego wpływu nawet niewielkiej koncentracji *defektów i domieszek* na własności materiałów. Już w latach trzydziestych pokazano, w jaki sposób łańcuchy i płaszczyzny zerwanych wiązań (*dyslokacje*) wpływają na własności mechaniczne metali, oraz określono zjawiska mikroskopowe, które są odpowiedzialne za modyfikację tych własności przy obróbce termicznej i domieszkowaniu. W przypadku półprzewodników dramatyczne zmiany własności elektrycznych i optycznych wywoływane są domieszkami o wartościowości innej niż pierwiastków macierzystych. *Donory* , domieszki z wyższej grupy tablicy Mendelejewa, wprowadzają nadmiarowe elektrony, które obsadzają pasmo przewodnictwa. W wyniku domieszkowania *akceptorami* pojawiają się *dziury* w paśmie walencyjnym. Donorami i akceptorami

mogą też być defekty: wspomniane wyżej dyslokacje, ale także *luki* oraz... *powierzchnia* materiału, na której pojawiają się wiązania niewysyczone. Łączą się one często ze sobą, co prowadzi do *rekonstrukcji powierzchni* , bądź też następuje jej *pasywacja* w wyniku związania atomów z otaczającej atmosfery. Znacznym wysiłkiem badawczym zidentyfikowano zjawiska mikroskopowe, które są odpowiedzialne za wpływ naświetlania, wygrzewania, ściskania, rozciągania, ... na własności i koncentrację defektów.

Z punktu widzenia zastosowań szczególnie doniosłe były badania natury złączeń różnych materiałów. Wyróżniamy tu *heterozłącza* – połączenie dwóch różnych substancji – oraz *homozłącza* , które powstają, gdy w tym samym materiale następuje skok koncentracji domieszek. W obu przypadkach następuje redystrybucja ładunku, tak by powstałe pole elektryczne kompensowało różnicę energii elektronów w poszczególnych składnikach złącza. W pionierskich pracach z tej dziedziny uczestniczył w latach czterdziestych profesor Leonard Sosnowski, twórca fizyki półprzewodników w Polsce. W przypadku gdy dwa materiały oddziela bardzo cienka „przekładka”, możliwe jest kwantowo-mechaniczne *tunelowanie kwazicząstek* między nimi, nawet gdy w obszarze ich energii nie ma stanów elektronowych w materiale przekładki. Uogólnienie pojęcia złącza stanowią *nadstruktury* , obiekty o przestrzennie modulowanych własnościach elektrycznych, optycznych, magnetycznych, ... W przypadku gdy modulacja zachodzi w jednym wymiarze, tzn. układ zbudowany jest z naprzemiennie umieszczonych układów dwuwymiarowych, mówimy o *supersieciach* .

Doniosłym osiągnięciem dwudziestowiecznej fizyki było wykazanie, że istnieje wiele sytuacji, których opis nie jest możliwy w języku struktury pasmowej. Chodzi tu przede wszystkim o zjawiska w *układach silnie skorelowanych* oraz *nieuporządkowanych* . Do pierwszych z nich należą *materiały magnetyczne* . Pierwszoplanową rolę odgrywa tu odpychanie kulombowskie między elektronami, które znajdują się na silnie zlokalizowanych wokół jąder – i równocześnie niezapełnionych – powłokach elektronowych. Oddziaływanie to, w połączeniu z zakazem Pauliego, powoduje, że nawet w ciele stałym powłoki te są „omijane” przez elektrony pasmowe, dzięki czemu zachowują zlokalizowany charakter i nieskompensowany moment magnetyczny, a także atomowy charakter wewnątrzpowłokowych widm optycznych. Takie własności mają przede wszystkim elektrony na powłoce *3d* w metalach przejściowych oraz *4f* w lantanowcach i *5f* w aktynowcach, badanych intensywnie przez szkołę profesora Włodzimierza Trzebiatowskiego we Wrocławiu. Zbudowanie teorii układów, w których współlistnieją elektrony w stanach rozciągniętych i zlokalizowanych, stanowi ciągle otwarte zagadnienie badawcze. W ostatnich kilkunastu latach – w związku

z wykryciem *nadprzewodników wysokotemperaturowych* – prowadzone są prace, które mają na celu zbadanie relacji między korelacjami magnetycznymi i nadprzewodnictwem.

Jeśli mierzyć wagę teorii liczbą dziedzin, do opisu których ma ona zastosowanie, wówczas przypuszczalnie na czele znalazłaby się fizyka *układów nieuporządkowanych*. Metody teoretyczne rozwinięte przy badaniach rozkładu kierunków momentów magnetycznych lub zasięgu dyfuzji elektronów pod działaniem sił o losowym kierunku i wartości są wykorzystywane obecnie do analizy kursów giełdowych i ochrony lasów przed szkodnikami. Okazuje się również, że rozkład poziomów kwantowych w układach nieuporządkowanych ma wiele cech charakteryzujących ruch cząstki klasycznej w obecności siły, która w złożony, ale określony sposób zależy od czasu. Związek między *chaosem deterministycznym* układów klasycznych a własnościami rozkładu poziomów kwantowych

stanowi jeden z wielu przykładów badań współczesnej fizyki układów złożonych. Powszechnie znanymi strukturami nieuporządkowanymi są *ciała bezpostaciowe (amorficzne)*, np. szkło. Ponieważ niekryształiczna struktura umożliwia takie lokalne ułożenie atomów, aby wszystkie wiązania zostały wysyczone, własności elektryczne i optyczne tych materiałów *nie* są modyfikowane przez domieszki. Wyjątkiem są domieszki magnetyczne, które także w szklach zachowują atomową strukturę poziomów *d* i *f*. Wewnątrzpowłokowe przejścia optyczne wykorzystywane są w witrażach gotyckich, a ostatnio w infostradach światłowodowych do optycznego wzmacniania sygnałów.

A czym będą się zajmowali fizycy materii skondensowanej w przyszłym stuleciu? Czy badania układów złożonych przybliżą nas do poznania tajemnic biologii i psychologii? Zapewne jednak najwięcej uwagi będą przyciągały te zagadnienia, których nie można dzisiaj przewidzieć...

Laureaci Nagrody Nobla za osiągnięcia w dziedzinie fizyki i chemii materii skondensowanej

Fizyka:

- 1998** Robert B. Laughlin, Horst L. Stormer, Daniel C. Tsui za odkrycie cieczy kwantowej ze wzbudzeniami o ładunku ułamkowym.
- 1996** David M. Lee, Douglas D. Osheroff, Robert C. Richardson za odkrycie nadciekłości w izotopie He^3 .
- 1994** Bertram N. Brockhouse za rozwój spektroskopii neutronowej; Clifford G. Shull za rozwój metod dyfrakcji neutronowej.
- 1991** Pierre-Gilles De Gennes za odkrycie, że metody rozwinięte do badań zjawisk uporządkowania w prostych układach mogą być uogólnione na złożone postaci materii, w szczególności ciekłe kryształy i polimery.
- 1987** J. Georg Bednorz, Alexander Müller za odkrycie nadprzewodnictwa w materiałach ceramicznych.
- 1986** Ernst Ruska za podstawowe prace z optyki elektronowej i projekt pierwszego mikroskopu elektronowego; Gerd Binnig, Heinrich Rohrer za projekt skaningowego mikroskopu tunelowego.
- 1985** Klaus von Klitzing za odkrycie kwantowego zjawiska Halla.
- 1982** Kenneth G. Wilson za teorię zjawisk krytycznych w przemianach fazowych.
- 1981** Kai M. Siegbahn za rozwój wysokorozdzielczej spektroskopii elektronowej.
- 1978** Piotr Leonidowicz Kapica za podstawowe idee i odkrycia w zakresie fizyki niskich temperatur.
- 1977** Philip W. Anderson, Nevill F. Mott, John H. Van Vleck za prace teoretyczne na temat struktury elektronowej układów magnetycznych i nieuporządkowanych.
- 1974** Leo Esaki, Ivar Giaever za odkrycie zjawiska tunelowania w półprzewodnikach i nadprzewodnikach; Brian D. Josephson za teoretyczne przewidzenie własności nadprzewodzenia poprzez barierę tunelową.
- 1972** John Bardeen, Leon N. Cooper, J. Robert Schrieffer za wspólnie podaną teorię nadprzewodnictwa.
- 1970** Louis Néel za podstawowe prace i odkrycia z zakresu antyferromagnetyzmu i ferromagnetyzmu, które doprowadziły do ważnych zastosowań fizyki ciała stałego.
- 1962** Lew Dawidowicz Landau za pionierskie teorie materii skondensowanej, w szczególności ciekłego helu.

- 1961** Rudolf Ludwig Mössbauer za badania nad absorpcją rezonansową promieni γ .
- 1956** William Shockley, John Bardeen, Walter Houser Brattain za badania półprzewodników i odkrycie zjawiska tranzystorowego.
- 1952** Felix Bloch, Edward Mills Purcell za odkrycie nowych metod pomiarów magnetycznej precesji jąder atomowych.
- 1946** Percy Williams Bridgman za pomysł aparatury do wytwarzania bardzo wysokich ciśnień i odkrycia z zakresu fizyki wysokich ciśnień.
- 1924** Karl Manne Georg Siegbahn za odkrycia i badania na polu spektroskopii promieni Roentgena.
- 1920** Charles Edouard Guillaume w uznaniu zasług, jakie oddał na polu precyzyjnych pomiarów w fizyce przez odkrycie anomalii w stopach stali niklowej.
- 1915** William Henry Bragg, William Lawrence Bragg za badanie struktury kryształów przy użyciu promieni Roentgena.
- 1914** Max von Laue za odkrycie ugięcia promieni Roentgena przez kryształy.
- 1913** Heike Kamerlingh-Onnes za badanie właściwości materii w niskich temperaturach.

Chemia:

- 1998** Walter Kohn za rozwój teorii funkcjonału gęstości.
- 1996** Robert F. Curl, Jr., Harold W. Kroto, Richard E. Smalley za odkrycie fullerenów.
- 1991** Richard R. Ernst za rozwój wysokorozdzielczej spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego.
- 1985** Herbert A. Hauptman, Jerome Karle za wybitne osiągnięcia w rozwoju bezpośrednich metod określania struktury kryształów.
- 1977** Ilya Prigogine za wkład do teorii termodynamiki nierównowagowej, w szczególności układów dysypatywnych.
- 1968** Lars Onsager za odkrycie związków symetrii noszących jego imię, które stanowią podstawę termodynamicznych procesów nieodwracalnych.
- 1963** Karl Ziegler, Giulio Natta za odkrycia na polu chemii oraz technologii polimerów.
- 1954** Linus Carl Pauling za badania natury wiązań chemicznych i ich zastosowania do wyjaśnienia struktur substancji złożonych.