

# POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK  
POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU  
WIEDZY FIZYCZNEJ



**TOM XVIII**

**ZESZYT 2**

---

**1967**

## RADA REDAKCYJNA

*Przewodniczący* — Szczepan Szczęniowski, czł. koresp. PAN (Warszawa), *Członkowie* — Władysław Kapuściński (Warszawa), Karol Majewski (Warszawa), Ludwik Natanson (Warszawa), Henryk Niewodniczański, czł. rzecz. PAN (Kraków), Wojciech Rubinowicz, czł. rzecz. PAN (Warszawa), Leonard Sosnowski, czł. koresp. PAN (Warszawa), Jan Weyssenhoff, czł. rzecz. PAN (Kraków)

## KOMITET REDAKCYJNY

*Redaktor Naczelny* — Jan Weyssenhoff, czł. rzecz. PAN (Kraków)  
*Członkowie Redakcji* — Jan Babecki (Kraków), Antoni Bajorek (Kraków),  
Andrzej Kisiel (Kraków)

*Adres Redakcji:* Kraków, Reymonta 4  
tel. 363-80, wewn. 442

**Maszynopisy prac należy nadsyłać w 2 egzemplarzach pod adresem Redakcji. O przyjęciu do druku decyduje Komitet Redakcyjny.**

P O L S K I E   T O W A R Z Y S T W O   F I Z Y C Z N E

# POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU  
WIEDZY FIZYCZNEJ

TOM XVIII, ZESZYT 2

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE  
1967

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE  
Oddział Kraków, ul. Smoleńsk 14

Nakład 2127 + 153 egz.	Rękopis dostarczono 14. I. 1967 r.
Ark. wyd. 9,75 ark. druk. 9 3/4	Podpisano do druku 18. IV. 1967 r.
Pap. rotogr. 80 g. kl. III. 70×100	Druk ukończono w kwietniu 1967 r.
Zamówienie 62/67	Cena zł 15.— R-51

DRUKARNIA UNIwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, Czapskich 4

**II OGÓLNOPOLSKA KONFERENCJA  
RADIOspektroskopii i Elektroniki Kwantowej**

**Poznań**  
**25—28 kwietnia 1966 r.**

## Przemówienie Prof. dr Stefana Piotrowskiego podczas otwarcia REK II

*Radiospektroskopia i elektronika kwantowa to dziedziny stosunkowo młode i znajdujące się w fazie niezwykle dynamicznego rozwoju.*

*Metody radiospektroskopii stanowią dziś najpoważniejsze narzędzie do badań słabych oddziaływań wewnątrzdrobinowych oraz oddziaływań tych drobin z otoczeniem. Nie można sobie wyobrazić fizyków zajmujących się półprzewodnikami bez badań rezonansu cyklotronowego czy też fizyko-chemików badających proces radiolizy bez elektronowego rezonansu paramagnetycznego.*

*Metodami rezonansów paramagnetycznych rozwiązuje się również szereg problemów czysto praktycznych. Elektronowy rezonans paramagnetyczny można wykorzystywać do sprawdzania jakości materiałów laserowych, można nim badać fazy produkcji ultramaryny, lub też wykorzystywać w badaniach węgla znajdującego się w różnych fazach technologicznych.*

*Prawdziwą ekspansję nauki w technice obserwuje się w dziedzinie elektroniki kwantowej — dziedzinie maserów i laserów. Dwa lata temu, z tego samego miejsca, profesor Groszkowski nazwał ten wspaniały rozwój elektroniki kwantowej wybuchem kwantowym. Może wspomnę o dziedzinie, która jest mi najbliższa. Maser zapewniający wysokie wzmocnienie przy niskim szumie umożliwił odbiór ech radarowych od Wenus, co w okresie zaledwie kilku lat pozwoliło na zwiększenie dokładności wyznaczania odległości w systemie słonecznym o czynnik 50; dla porównania — klasyczne metody astronomiczne zwiększyły dokładność pomiarów odległości w systemie słonecznym o czynnik 10 w ciągu stulecia...*

*Laser stanie się prawdopodobnie w przyszłości podstawowym środkiem komunikacji międzyplanetarnej, a już w chwili obecnej znajduje zastosowanie w „służbie ruchu“ sztucznych satelitów Ziemi.*

*Światło z epoki przedlaserowej można przyrównać do grubego narzędzia, natomiast światło laserowe odpowiada w tym porównaniu narzędziom o najwyższej precyzji.*

*Światło lasera jest spójne, i z tej jego właściwości wynikają jego inne, dobrze nam znane cechy, a mianowicie możliwość skupienia wiązki laserowej w geometrycznym punkcie i w konsekwencji uzyskanie nie spotykanych dotąd w optyce strumieni energii. Dzięki temu laser został użyty jako mikrobrabiarka, koagulator optyczny oraz znalazł zastosowanie w badaniach doświadczalnych optyki nieliniowej. Dziedzina ta zawdzięcza swe powstanie wiązce laserowej.*

*Badania elektroniki kwantowej znajdują nowe i nieraz zaskakujące zastosowania i zapewne w tej chwili, w jakimś laboratorium elektroniki kwantowej na świecie, rodzi się pomysł nowego zastosowania lasera.*

*W tej niezwykle interesującej i szybko rozwijającej się dziedzinie polscy badacze mają również bogaty dorobek. Dowodem tego jest obecna konferencja, na którą zgłoszono 90 komunikatów z prac własnych. Liczba ta jest dwukrotnie większa od liczby referatów zgłoszonych na I Ogólnopolską Konferencję REK, co wskazuje, że w Polsce dziedzina ta znalazła dobry grunt do rozwoju. Rozwój ten zawdzięczamy niewątpliwie właściwej polityce finansowej Akademii i Komitetu Nauki i Techniki, które tematy z dziedziny elektroniki kwantowej uznały za szczególnie ważne.*

*Nie jest przypadkiem, że już druga Konferencja Ogólnopolska poświęcona elektronice kwantowej odbywa się właśnie w Poznaniu. Od wielu lat ośrodek poznański, kierowany przez Profesora dr A. Piekare, zajmuje się radiospektroskopią rezonansów magnetycznych i elektroniką kwantową i w tej dziedzinie ma niemałe osiągnięcia, referowane na licznych zjazdach krajowych i zagranicznych.*

*Mając nadzieję, że Konferencja ta przyczyni się do realizacji naszych zamierzeń w dziedzinie elektroniki kwantowej, w imieniu Polskiej Akademii Nauk dziękuję Oddziałowi Poznańskiemu Polskiego Towarzystwa Fizycznego i Katedrze Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza za współudział w organizowaniu Konferencji, a uczestnikom Konferencji życzę owocnych obrad.*

# **ELEKTRONOWY REZONANS PARAMAGNETYCZNY**



*Kazimierz Antonowicz*

Katedra Elektroniki  
i Fizyki Ciała Stałego  
Uniwersytetu M. Kopernika  
Toruń

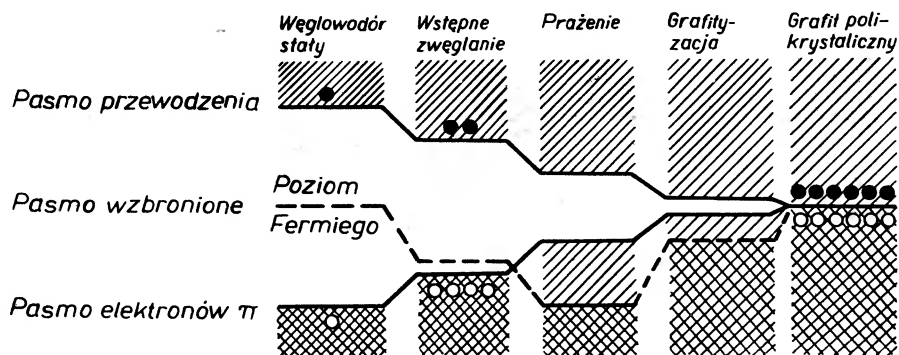
## Badanie elektronowego rezonansu paramagnetycznego w węglach

W 1954 roku w kilku ośrodkach [1], [2], [3], [4] jednocześnie została odkryta rezonansowa absorpcja paramagnetyczna w węglach. Ze względu na szerokie zastosowanie węgla w różnych gałęziach przemysłu, nowo odkryte zjawisko ściągnęło na siebie zrozumiałe zainteresowanie. Liczba publikacji na ten temat sięga obecnie kilkuset pozycji. Intensywne badania zarówno doświadczalne, jak i teoretyczne nie dały jednak dotychczas zadowalająco jasnego modelu, który tłumaczyłby wszystkie obserwowane fakty. W ostatnich latach ukazało się szereg prac, które są ważnymi etapami do wyjaśnienia elektronowego rezonansu w węglach i wyniki tych prac stanowią treść niniejszego referatu.

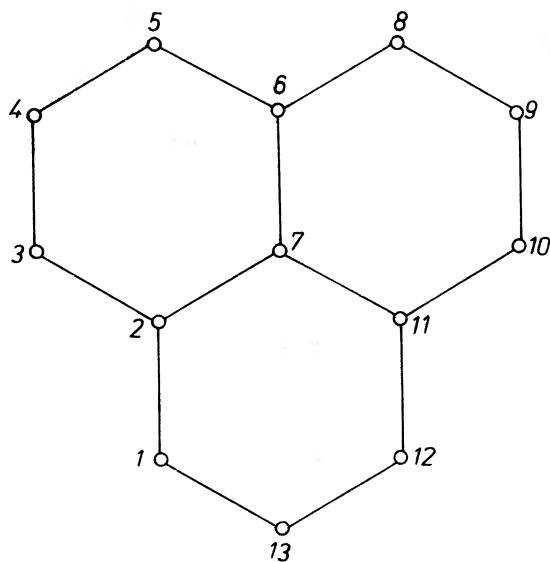
Pomijając węgle kopalniane, które stanowią osobną grupę zagadnień, węgle sztuczne powstają w procesie zwęglania związków organicznych, w temperaturach dostatecznie wysokich. Wstępne zwęglanie, przeprowadzane w temperaturze kilkuset stopni, jako produkt daje ciało stałe, zawierające znaczne ilości tlenu i wodoru. Tlen i wodór zostają usunięte przez wygrzewanie węgla w wyższych temperaturach. Całkowite usunięcie tlenu następuje w temperaturze 1000°C, a całkowite usunięcie wodoru w temperaturze około 1500°C. Podwyższenie temperatury wygrzewania wywołuje jednocześnie wzrost kryształitów grafitowych, czyli wzrost stopnia grafityzacji. Granicznym przypadkiem grafityzacji jest monokryształ grafitu. Węgiel, w pośrednich stadiach grafityzacji, można formalnie traktować jak półprzewodnik o szerokości pasma wzbronionego, zmieniający się w funkcji temperatury wygrzewania od wartości kilku elektronowoltów dla węglowodorów do wartości zero dla monokryształu grafitu. Na rys. 1 przedstawiony jest model pasmowy węgla zaproponowany przez Mrozowskiego [5].

We wszystkich węglach i grafitach, naturalnych i sztucznych, polikryształicznych i monokryształach, obserwuje się absorpcję paramagnetyczną. Nie znaczy to jednak, że przyczyna absorpcji we wszystkich węglach jest taka sama. Dzisiaj staje się rzeczą zupełnie pewną, że w różnych węglach centra

spinowe mają różny charakter. Wagoner [6] pokazał, że w monokryształach grafitu elektrony z pasma przewodzenia dają sygnał elektronowego rezonansu paramagnetycznego. W naszym ośrodku [7] zostało pokazane, że w średnio-temperaturowych węglach kompleksy węglowo-tlenowe tworzą centra spinowe. Ubbelohde i inni [8] podają przykłady defektów w systemach pierścieni



Rys. 1. Pasmowy model węgla. Wraz ze wzrostem krystalitów maleje szerokość pasma wzbronionego



Rys. 2. Układ trzech pierścieni benzenowych posiadający nieparzystą liczbę atomów węgla

grafitowych, które mogą posiadać niesparowane elektrony, bez udziału jakichkolwiek innych atomów prócz węgla. Typowym przykładem jest układ trzech pierścieni benzenowych przedstawiony na rys. 2. W systemie tym mamy 13 atomów węgla i 13 elektronów  $\pi$ . W chemii organicznej taka struktura nie jest znana, ale w procesie grafityzacji taka i podobne do niej struktury mogą powstawać. Ocena ilościowa gęstości takich struktur pokazuje, że jest ona

rzędu koncentracji niesparowanych elektronów obserwowanych doświadczalnie.

Fakt, że nie jest dokładnie znany charakter centrów spinowych i że struktura węgla zmienia się w zależności od stopnia grafityzacji, powoduje poważne trudności i nieporozumienia w interpretacji nawet tak podstawowej wielkości, jak koncentracja niesparowanych elektronów.

Pomiar koncentracji niesparowanych elektronów opiera się na tym, że moc mikrofalowa zaabsorbowana w czasie przejścia przez rezonans, w normalnych warunkach, tzn. kiedy nie ma nasycenia ani przemodulowania, jest proporcjonalna do części urojonej zespolonej podatności magnetycznej próbki i konkretnie

$$P = \frac{1}{2} \omega \chi'' H_1^2, \quad (1)$$

dalej

$$\chi'' = \chi_0 \omega_0 \pi g (\omega - \omega_0), \quad (2)$$

tzn. na podstawie pomiaru  $P$  można wyznaczyć  $\chi_0$ , ale  $\chi_0$  zależy od liczby elektronów  $N$ , które wchodzi w grę w procesie absorpcji. Jeżeli założymy, że elektrony są swobodne, to

$$\chi_0 = \frac{N g^2 \beta^2 S(S+1)}{3kT}, \quad (3)$$

a więc znając  $\chi_0$  można wyznaczyć  $N$ . Jest to znany wzór Curie i metoda powszechnie używana do wyznaczania  $N$ . Jednak nie zawsze jest taki związek między podatnością magnetyczną  $\chi_0$  i liczbą elektronów  $N$ , jak we wzorze (3). Może się zdarzyć, że drobina albo cały agregat w stanie podstawowym nie wykazuje paramagnetyzmu, ale termicznie może być wzbudzany do stanu trypletowego. Jeżeli odległość energetyczna między stanem podstawowym i trypletowym wynosi  $J$ , to jak proste rachunki pokazują (9)

$$\chi_0 = \frac{2N g^2 \beta^2}{\frac{J}{kT} (e^{kT} + 3)}. \quad (4)$$

Jeżeli stan wzbudzony jest raczej dwurodnikowy niż trypletowy, wtedy:

$$\chi_0 = \frac{N g^2 \beta^2}{\frac{J}{kT} (e^{kT} + 4)}. \quad (5)$$

Jeżeli wreszcie elektrony i dziury w przewodniku biorą udział w absorpcji paramagnetycznej, to:

$$\chi_0 = \frac{n^* \beta^2}{kT}, \quad (6)$$

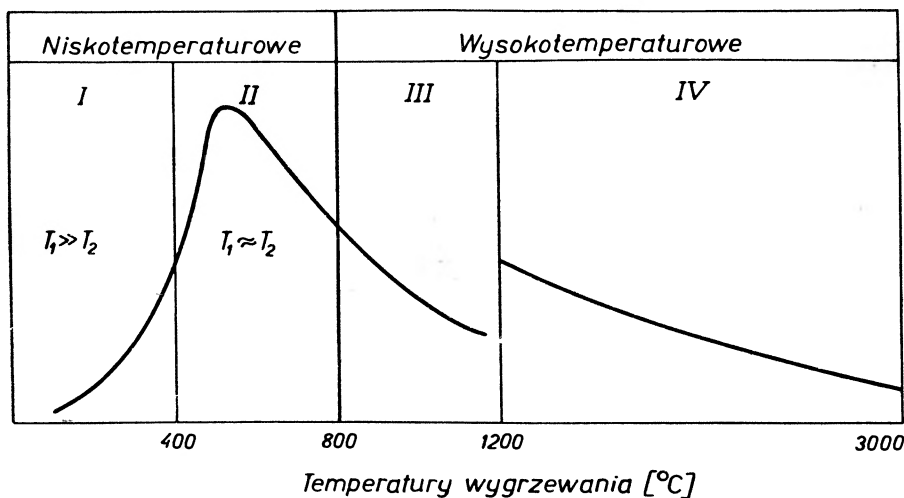
gdzie  $n^*$  oznacza efektywną liczbę niesparowanych elektronów przypadającą na  $\text{cm}^3$  i zależność temperaturowa  $n^*$  może być przedstawiona wyrażeniem

$$n^* = (0,0432T + 0,0000425T^2) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}. \quad (7)$$

W ostatnim przypadku efekt naskórkowy ogranicza głębokość wnikania fali elektromagnetycznej. Poprawny wynik na koncentrację może być otrzymany

tylko po uprzednim określeniu przewodnictwa i obliczeniu głębokości penetracji fali, a następnie albo należy wprowadzić odpowiednią poprawkę, albo odpowiednio sproszkować węgiel.

Jeżeli wszystkie omówione ostrożności zachowamy i dokładnie wyznaczmy koncentracje spinów, okazuje się, że jest ona funkcją temperatury wygrzewania węgla i może być przedstawiona krzywą (rys. 3), której zadaniem jest usystematyzować własności ERP w pewien umowny, ale określony sposób. Temperatury wypisane na rysunku są tylko orientacyjne. Zaznaczone zakresy mają inne charakterystyczne cechy, które pozwalają oddzielić je od siebie.



Rys. 3. Podział węgla na cztery zakresy w zależności od temperatury wygrzewania

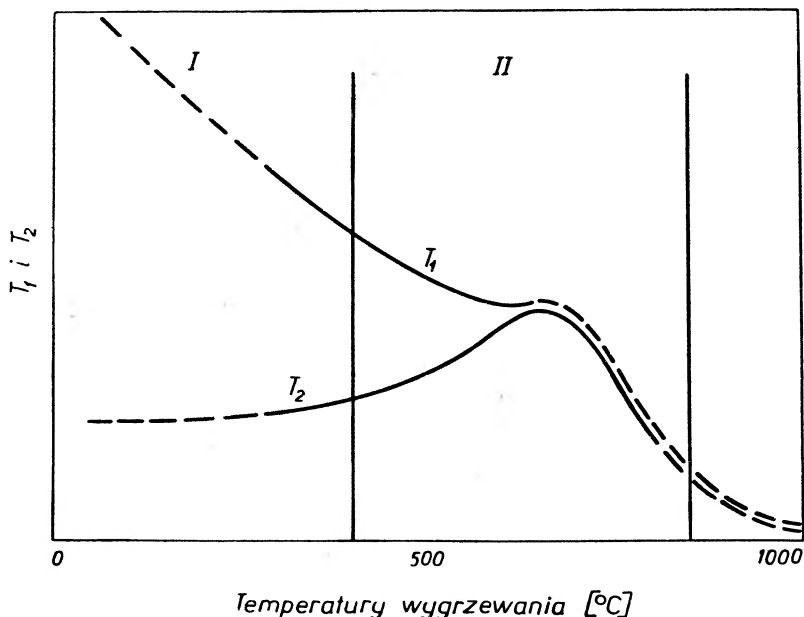
W zakresie I umieszczamy węgle, które otrzymuje się przy wstępnym zwęglaniu. Charakterystyczną ich cechą jest to, że czas relaksacji  $T_1 \gg T_2$ . Linie absorpcyjne są szerokie i łatwo ulegają nasyceniu. W zakresie II występuje wysoka koncentracja niesparowanych elektronów rzędu  $10^{20} \text{ g}^{-1}$  i szerokość linii maleje do około 0,5 gaussa. Czasy relaksacji  $T_1$  i  $T_2$  zmieniają się wraz z temperaturą wygrzewania w sposób przedstawiony na rys. 4.

W zakresie II występuje silna wrażliwość na tlen, która objawia się w ten sposób, że w atmosferze powietrza linia rozszerza się tak bardzo, że staje się niewykrywalna.

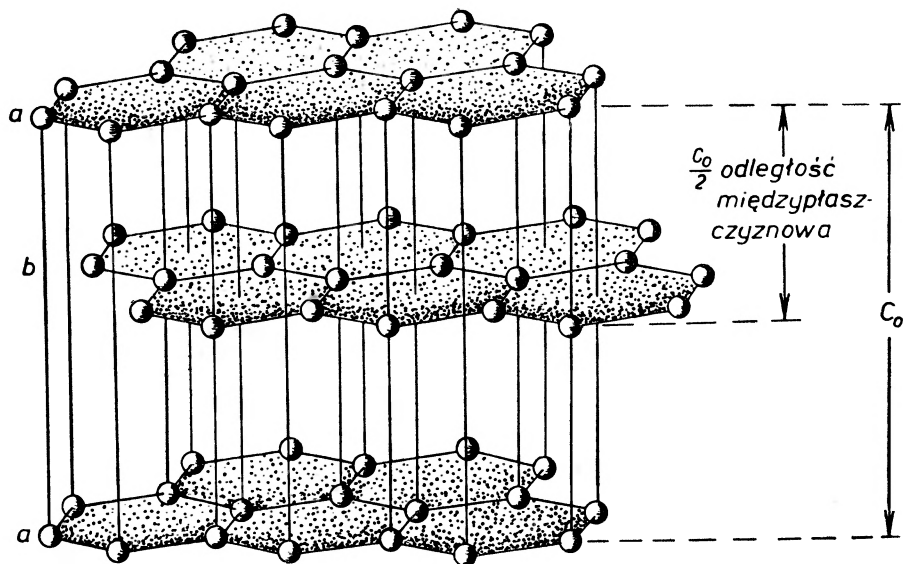
Zakres III charakteryzuje się tym, że występuje tu znaczne przewodnictwo elektryczne, szerokość linii wzrasta, a koncentracja niesparowanych elektronów spada. Oba czasy relaksacji są bardzo krótkie i wrażliwość na tlen powoli zanika ze wzrostem temperatury wygrzewania. W tym zakresie znane są węgle, które w ogóle nie wykazują absorpcji paramagnetycznej.

W zakresie IV występuje linia, która zarówno kształtem, jak i zależnościami temperaturowymi odpowiada liniom obserwowanym w metalach. Na końcu zakresu IV należy umieścić monokryształ grafitu.

Bardziej szczegółowe omawianie elektronowego rezonansu paramagnetycznego w węglach wygodnie jest zacząć od monokryształu grafitu. Struktura krystaliczna grafitu przedstawiona jest na rys. 5. Bardzo charakterystyczną cechą tej struktury jest wysoka asymetria. W płaszczyźnie pierścieni grafito-

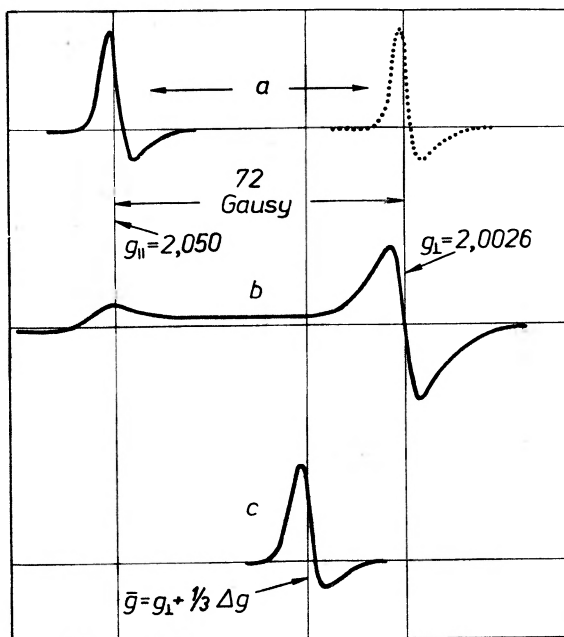


Rys. 4. Zmiana czasów relaksacji  $T_1$  i  $T_2$  w funkcji temperatury wygrzewania węgla (Singer [9])



Rys. 5. Struktura grafitu. Odległość między atomami węgla w płaszczyźnie grafitowej wynosi 1,415 Å, odstęp między płaszczyznami 3,354 Å

wych odstęp między atomami węgla wynosi 1,415 Å, zaś w kierunku osi *c* odstęp między płaszczyznami wynosi 3,354 Å. Skutkiem tego zarówno przewodnictwo cieplne, jak i elektryczne różni się w obu tych kierunkach o kilka rzędów wielkości. Zarówno rozważania teoretyczne, jak i pomiary doświadczalne wykazują, że wartość czynnika Landego *g* dla elektronów z pasma przewodzenia w graficie również zależy od orientacji kryształu w stosunku do zewnętrznego pola magnetycznego.



Rys. 6. Położenie linii rezonansowych: *a*. w monokryształe grafitu, *b*. w proszku polikryształicznym, którego kryształy są odizolowane od siebie, *c*. w proszku polikryształicznym, którego kryształy są w kontakcie ze sobą

Na rys. 6*a* zaznaczone są położenia linii w przypadku równoległej i prostopadłej orientacji kryształu. Kształt linii jest dysonowski. Ze względu na węgle polikryształiczne interesującą jest rzeczą, jak zmienia się kształt i położenie linii po skruszeniu sygnału, a więc w przypadku polikryształicznego proszku. Na pierwszy rzut oka wydawałoby się, że linia w przypadku proszku powinna się rozszerzyć do około 70 gausów, ze względu na wszystkie możliwe orientacje krysztalitów. Doświadczenie pokazuje, że tak nie jest. Na rys. 6*b* przedstawione są linie w przypadku, kiedy monokryształ jest grubo pokruszony i poszczególne kryształy są odizolowane od siebie. Wtedy kształt linii rzeczywiście wydaje się zapowiadać linię szerokości około 72 gausów. Ale jeżeli kryształ zostaje dobrze rozdrobniony i kryształy stykają się ze sobą, otrzymujemy linię wąską, szerokości około 4 gausów, przedstawioną na rys. 6*c*.

Efekt zwięzienia linii tłumaczy się podobnie, jak zwięzienie w jądrowym rezonansie paramagnetycznym na skutek wirowania próbki. Jeżeli okres obrotu

próbki jest znacznie mniejszy od czasu życia jądra na poziomie wzbudzonym, wtedy częstość rezonansowa odpowiada średniemu polu przebytemu przez jądro w czasie życia na poziomie wzbudzonym. W tym przypadku elektron w czasie życia na poziomie wzbudzonym przedyfundowuje przez wiele krystalitów różnie zorientowanych. Liczbę krystalitów, przez które średnio dyfunduje elektron, można łatwo oszacować. Interesujące są dane liczbowe dla grafitu.

Czas życia elektronu na poziomie wzbudzonym może być oszacowany z szerokości linii i wynosi  $2,10^{-8}$  sek. W przewodnikach średni czas między zderzeniami elektronu wynosi  $10^{-13}$  sek. Z tego wynika, że w czasie życia na poziomie wzbudzonym elektron doznaje średnio  $10^5$  zderzeń z siecią zanim zderzenie stanie się skuteczne i elektron przekaże energię drganiom termicznym sieci. Średnia droga swobodna elektronu może być łatwo wyznaczona z przewodnictwa elektrycznego i wynosi  $500 \text{ \AA}$ . Ze wzoru Smoluchowskiego na dyfuzję wiadomo, że odległość, na którą dyfunduje elektron, jest proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego ze średniej liczby zderzeń, skąd otrzymujemy, że odległość ta jest rzędu  $150\,000 \text{ \AA}$ . Jeżeli założymy, że wielkość krystalitów jest około  $3000 \text{ \AA}$ , to widać, że elektron średnio dyfunduje przez 50 krystalitów w czasie swego życia na poziomie wzbudzonym. Średniowanie po wszystkich możliwych orientacjach prowadzi do

$$\bar{g} = g_{\perp} + \frac{1}{3}\Delta g, \quad (8)$$

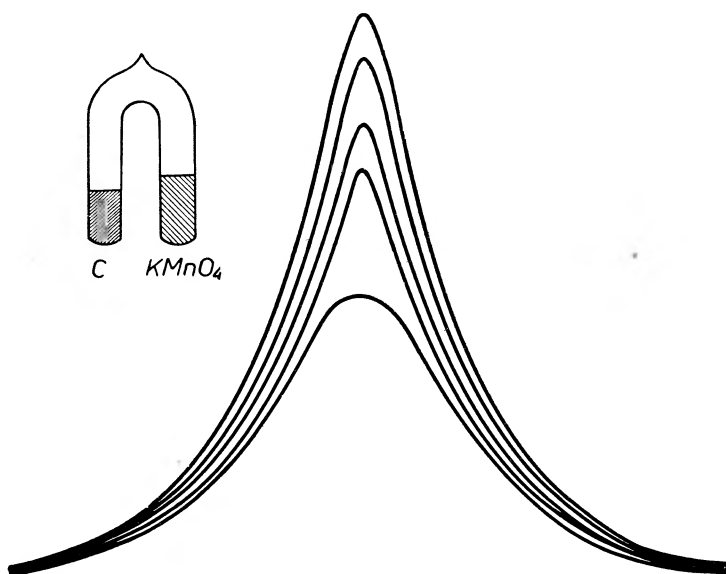
gdzie  $\Delta g$  oznacza w tym przypadku 72 gausy, całkowite przesunięcie linii w monokryształach.

Zgodność wyników doświadczalnych w przypadku monokryształu z przewidywaniami teoretycznymi, zarówno co do kształtu linii jej położenia i przesunięć, jak również zależności temperaturowych wskazuje na to, że obserwowany rezonans jest rezonansem nośników prądu — elektronów i dziur. Absorpcja obserwowana w węglach zakresu IV ma niewątpliwie ten sam charakter.

Sytuacja komplikuje się znacznie, kiedy przechodzimy do zakresu III. W tym zakresie temperatur wygrzewania przede wszystkim spotykamy węgle, które w ogóle nie wykazują absorpcji paramagnetycznej; te, które wykazują absorpcję, mają skomplikowaną zależność temperaturową; nie jest spełnione prawo Curie, charakterystyczne dla zlokalizowanych centrów spinowych, ani nie ma zależności charakterystycznej dla nośników prądu w przewodnikach. Wydaje się, że centra spinowe są tu raczej zlokalizowane, z tym, że ważną rolę grają również nośniki prądu dając w sumie efekty, których nie można zakwalifikować jednoznacznie ani do centrów zlokalizowanych, ani do nośników prądu.

Węgle z tego zakresu temperatur wygrzewania mają charakterystyczną cechę, że w nich obserwuje się powstawanie centrów spinowych na skutek tworzenia się kompleksów tlenowo-węglowych. Efekt ten jest szczególnie interesujący, jeżeli doświadczenie przeprowadza się w temperaturze pokojowej. W praktyce wygląda to w ten sposób, że w rurce kwarcowej w kształcie litery U

w jednym ramieniu umieszczamy badany węgiel, a w drugim źródło tlenu, np.  $\text{KMnO}_4$ , całość jest starannie odpompowana i węgiel odgazowany. Obserwujemy wtedy linię absorpcyjną, a następnie przez podgrzanie  $\text{KMnO}_4$  wydzielamy małe ilości tlenu i znowu obserwujemy linię. Na rys. 7 kolejne linie odpowiadają coraz większej ilości tlenu. Znacznie efektywniej zjawisko przebiega w temperaturze około  $700^\circ\text{C}$  i pod ciśnieniem 10—100 atmosfer. W tych warunkach otrzymuje się koncentracje rzędu  $10^{20}$  spinów na gram i linie szerokości jednego gaussa albo mniej. Wygrzanie węgla ze „zrobionymi“ spinami do temperatury około  $1200^\circ\text{C}$  w próżni powoduje ich zanik, co wskazuje na rozkład kompleksów tlenowych.



Rys. 7. Wzrost absorpcji paramagnetycznej węgla na skutek adsorpcji małych ilości tlenu. Najniższa krzywa otrzymana była w próżni

W zakresie II otrzymuje się bardzo wysokie koncentracje spinów, przy czym szerokość linii spada do 0,3 gaussa. Tę niezwykłą jak na ciało stałe wąskość linii tłumaczy się zwiężeniem wymiennym. Maksymalnej koncentracji spinów odpowiada minimalna szerokość linii. Charakterystyczną cechą dla tego zakresu węgla jest tak zwana odwracalna wrażliwość na tlen. Wrażliwość polega na tym, że w atmosferze tlenu linia zostaje tak rozszerzona, że albo jest niewykrywalna, albo bardzo szeroka. Odwracalność polega na tym, że wystarczy odpompować tlen podgrzewając próbkę do około  $300^\circ\text{C}$ , aby odzyskać wąską linię. Wrażliwość na tlen zmienia się w zależności od stopnia grafityzacji, węgle słabo zgrafityzowane, a więc w zakresie I, nie wykazują wrażliwości na tlen. W zakresie II około  $700^\circ\text{C}$  wrażliwość na tlen jest maksymalna i następnie stopniowo maleje, aby całkowicie zaniknąć około  $1500^\circ\text{C}$ .

Interesującą jest rzeczą, że właśnie w węglach wrażliwych na tlen obserwuje się formowanie kompleksów tlenowych zarówno w niskich, jak i wysokich



temperaturach. Zjawisko przebiega w ten sposób, że wpuszczenie małej ilości tlenu powoduje przyrost koncentracji spinów, ale nadmierna ilość tlenu rozszerza linię.

Wrażliwość na tlen jest wyczerpująco zbadana i niewątpliwie chodzi tu o rozszerzenie wywołane dipolem magnetycznym molekuly tlenu. Raczej trudną sprawą wydaje się wyjaśnienie, dlaczego różne węgle w różnym stopniu są wrażliwe na tlen. Powszechnie przyjęte jest następujące wyjaśnienie. W niskotemperaturowych węglach (zakres I), gdzie obserwowana absorpcja paramagnetyczna jest związana z istnieniem niesparowanych elektronów o charakterze rodnikowym, centra spinowe są zlokalizowane. Rachunki pokazują, że prawdopodobieństwo zderzenia drobiny tlenu, w normalnych warunkach, ze zlokalizowanym elektronem jest bardzo małe. Stąd pochodzi niewrażliwość na tlen tych węgli. W węglach silniej zgrafityzowanych elektron jest zdelokalizowany na obszarze dziesiątków i setek pierścieni grafitowych, prawdopodobieństwo zderzenia drobiny tlenu z takim agregatem jest już duże i te węgle są wrażliwe na tlen. Przy ciągle wzrastającym stopniu grafityzacji zaczynają się tworzyć trójwymiarowe krystality, wewnętrzne płaszczyzny grafitowe stają się niedostępne dla tlenu i wrażliwość na tlen maleje.

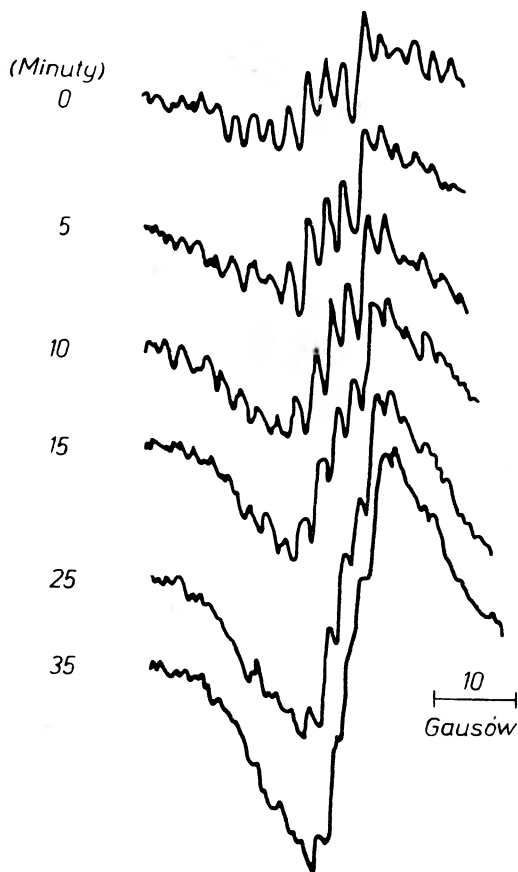
W zakresie I można otrzymać węgle tylko z takich związków organicznych, które rozkładają się w dostatecznie niskich temperaturach. Badania rezonansowe dawały trochę zaskakujący wynik, mianowicie obserwowano jedną szeroką linię, podczas gdy ze względu na obecność dużej ilości wodoru w takich węglach należy się spodziewać subtelnej struktury na skutek oddziaływania spinu elektronu ze spinem jądrowym wodoru. W ostatnich czasach w Parmie [10] wykonano doświadczenia, które pozwoliły otrzymać nadsubtelną strukturę tych linii i pozwalają jednocześnie wytłumaczyć dlaczego jej nie obserwowano dotychczas.

Materiałem wyjściowym był acenaftylen, który rozkłada się w temperaturze powyżej  $400^{\circ}\text{C}$ . Rozkład prowadzony był i obserwowany w stanie ciekłym. Acenaftylen rozpuszczano w polyfenylu, w szczególności w meta-5-fenylu. Rozpuszczalnik ten topi się w temperaturze  $125^{\circ}\text{C}$ , wrze bez rozkładu w  $540^{\circ}\text{C}$  i jest znany ze swej małej aktywności chemicznej. Pomiaru elektronowego rezonansu paramagnetycznego przeprowadzano w ten sposób, że materiał rozkładany w rozpuszczalniku znajdował się we wnęce rezonansowej w piecu, tak, że można było obserwować zmiany w funkcji czasu i w funkcji temperatury.

Można było spodziewać się, że ruch rotacyjny drobin wyśredniuje anizotropowe oddziaływania i pozwoli zaobserwować nadsubtelną strukturę linii. I rzeczywiście na rys. 8 pokazane jest, co dzieje się w temperaturze  $420^{\circ}\text{C}$  w funkcji czasu wygrzewania. Widać, że już na początku rozkładu pojawiają się niesparowane elektrony i dają nadsubtelną strukturę, ale w miarę dalszego wygrzewania nadsubtelna struktura powoli zanika, jakkolwiek sumaryczne natężenie linii wzrasta; znaczy to, że po dłuższym wygrzewaniu koncentracja niesparowanych elektronów staje się tak duża, że spin-spinowe oddzia-

ływania rozszerzają poszczególne linie tak dalece, że otrzymuje się jedną szeroką linię.

Wobec tego nasuwa się myśl, żeby przerwać proces grafityzacji na pewnym etapie i przebadać produkt szczegółowo. Na rys. 9 widzimy linie acenaftyłenu na krótko ogrzanego w  $450^{\circ}\text{C}$ , a następnie oziębionego. W pokojowej temperaturze widzimy jedną linię, w  $90^{\circ}\text{C}$ , a więc w częściowo stopionym rozpuszczal-

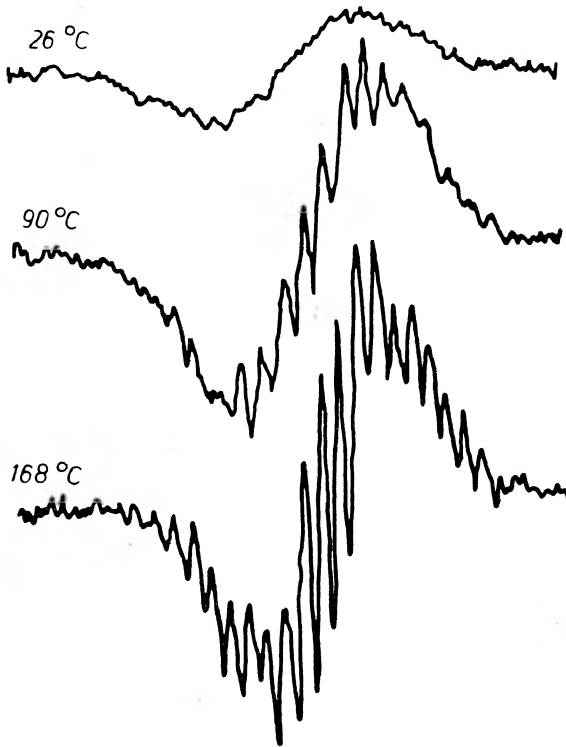


Rys. 8. Zmiana w czasie krzywej rezonansowej acenaftyłenu w temperaturze  $420^{\circ}\text{C}$ . Nadsubtelna struktura powoli zanika, ale sumaryczne natężenie linii wzrasta (Singer [10])

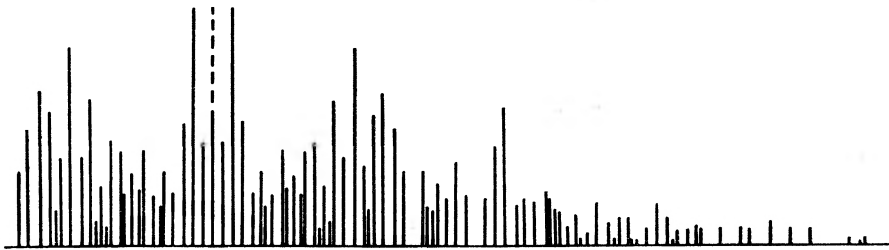
niku pojawia się nadsubtelna struktura i w  $168^{\circ}\text{C}$ , powyżej punktu topnienia rozpuszczalnika, zjawia się duża liczba linii nadsubtelnej struktury.

W związku z tymi wynikami zaszła potrzeba rozwinięcia techniki wysokiej zdolności rozdzielczej dla rezonansu elektronowego, podobnie jak to się robi w badaniach rezonansu jądrowego. W tym celu trzeba było zapewnić dostatecznie jednorodne pola magnetyczne  $H_0$  i  $H_1$ , zmniejszyć koncentrację, aby oddziaływanie dipol-dipol elektronów nie rozszerzało linii, zmniejszyć moc mikrofalową, aby uniknąć nasycenia, starannie usunąć tlen itd. W rezultacie

otrzymuje się widmo bardzo bogate, przedstawione na rys. 10. Interpretacja tego widma jest trudna ze względu na to, że otrzymany materiał jest niewątpliwie mieszaniną wielu struktur. Jednak, jeżeli się założy jakąś strukturę, można obliczyć dla niej system linii, a następnie sprawdzić ich obecność w wi-



Rys. 9. Krzywe rezonansowe acenaftyłenu na krótko ogrzanego w temperaturze 450°C. Powyżej temperatury topnienia rozpuszczalnika występuje nadsubtelna struktura (Singer [10])

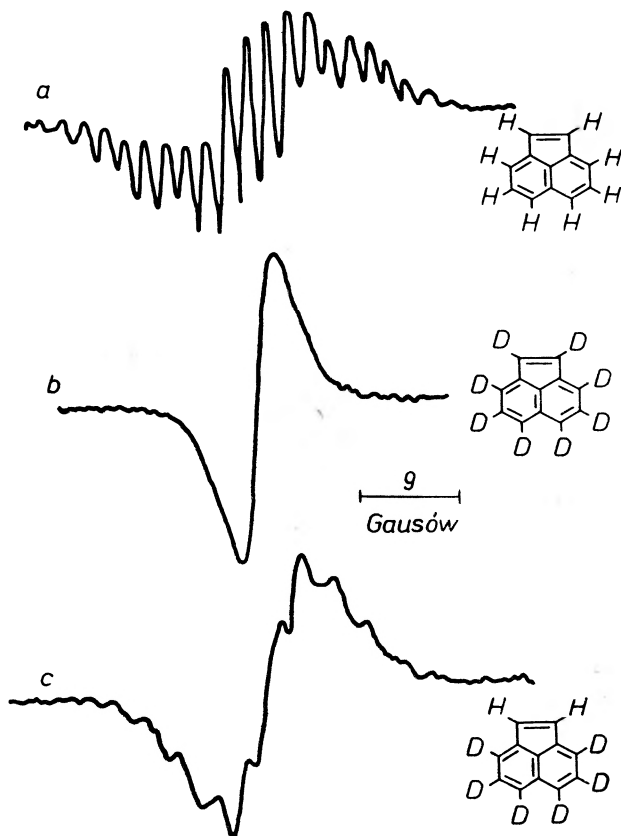


Rys. 10. Widmo acenaftyłenu otrzymane po zastosowaniu techniki wysokiej zdolności rozdzielczej (Singer [10])

dmie. Przedstawione tu rozumowanie oparte było na założeniu, że nadsubtelna struktura pochodzi od oddziaływania spinu elektronu ze spinem jądrowym wodoru. Jeżeli to założenie jest słuszne, to po zastąpieniu wodoru przez deuter

powinna nadsubtelna struktura zniknąć, co rzeczywiście zachodzi i jest przedstawione na rys. 11.

Reasumując można powiedzieć, że istnieje szereg szczególnych przypadków, w których interpretacja elektronowego rezonansu paramagnetycznego jest jasna, ale jest to dalekie od stanu zadowalniającego, w którym chcielibyśmy rozumieć wszystkie stadia pośrednie od węglowodoru do grafitu.



Rys. 11. Wpływ deuteru na nadsubtelną strukturę acenaftyenu (Singer [10])

#### Elektron Spin Resonance in Carbon

*Abstract:* The properties and character of electron spin resonance in carbon drastically changes as a function of heat treatment temperature. Mostly important experiments, elucidating the behaviour of spins in carbons of different degree of graphitisation are briefly discussed. Of special interest are limiting cases: the behaviour of electron spin resonance in a single crystal (Wagoner) and free radicals appearing at very beginning of thermal decomposition of organical compounds (Singer).

## Literatura

- [1] J. G. Castle, *Phys. Rev.* **92**, 1063 (1953).
- [2] G. R. Hennig, B. Smaller and E. L. Yasaitis, *Phys. Rev.*, **95**, 1088 (1954).
- [3] D. J. E. Ingram and J. E. Bennett, *Phil. Mag.*, **45**, 545 (1954).
- [4] J. Uebersfeld, A. Etienne and J. Combrison, *Nature* **174**, 614 (1954).
- [5] S. Mrorowski, *Phys. Rev.*, **85**, 609 (1952); *J. Chem. Phys.*, **21**, 492 (1953).
- [6] G. Wagoner, *Proc. Fourth Carbon Conf.*, Pergamon Press 1960.
- [7] K. Antonowicz, *Carbon*, **1**, 111 (1964).
- [8] A. R. Ubbelohde and F. A. Lewis, *Graphite and its Crystal Compounds*, Oxford at the Clarendon Press 1960.
- [9] L. S. Singer, *Proc. Fifth Carbon Conf.*, Pergamon Press 1963.
- [10] L. S. Singer and J. C. Lewis, *Carbon*, **2**, 115 (1964).

*Jan Stankowski*

Institut Fizyki PAN  
Zakład Radiospektroskopii  
Poznań

## Badanie miedziowych związków kompleksowych metodą *ERP*

### 1. Wstęp

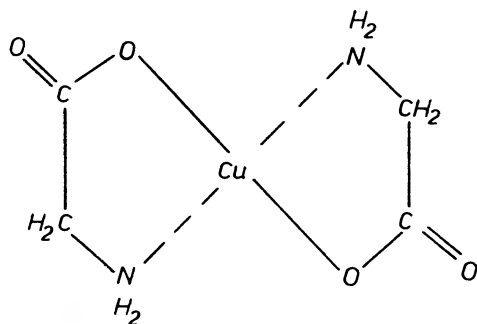
Elektronowy rezonans paramagnetyczny [1] stwarza możliwość badania budowy związków kompleksowych będących połączeniami jonu paramagnetycznego i otaczających go grup funkcyjnych zwanych ligandami. W kompleksach miedziowych widmo *ERP* uzyskuje się dla jonu miedziowego. Współczynnik rozszczepienia spektroskopowego  $g$  i stała oddziaływania nadsubtelnego  $A$  niesparowanego elektronu z jądrem jonu centralnego oraz widma widzialne opisują sposób wiązania jonu paramagnetycznego z ligandami. Na podstawie tych wielkości można wyznaczyć procent jonowości lub kowalencji wiązania jon centralny — ligand. Dodatkowej informacji o delokalizacji niesparowanego elektronu, a zatem o kowalencji wiązania dostarcza nadsubtelna struktura widma *ERP* wytworzona przez jądra wchodzące w skład ligandu.

Gdy badany kompleks zostaje wbudowany w sieć krystaliczną, pojawiają się zagadnienia strukturalne polegające na wyznaczeniu orientacji osi pola krystalicznego wytworzonego przez ligandy. *ERP* jest silną metodą badania defektów utworzonych przez jony domieszkowe, gdy ich koncentracja jest niewielka i metodami rentgenowskimi nie można wykryć zmiany stałych sieci. W takim przypadku można wprowadzić jony domieszkowe i drogą badania widma *ERP* w różnych warunkach ciśnienia i pola elektrycznego działających na badany kryształ można wyznaczyć zmiany struktury kryształu. Podobnie można wyznaczyć punkty przejść fazowych występujących w określonych temperaturach.

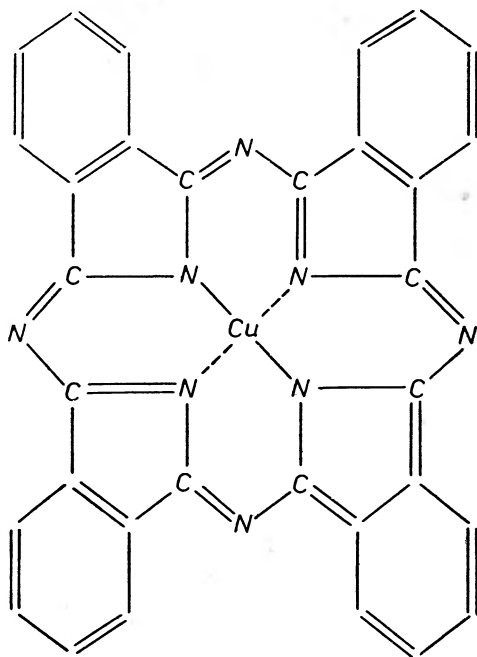
Jeszcze innym zastosowaniem *ERP* w badaniach połączeń kompleksowych jest bezpośrednio śledzenie przenoszenia się gęstości spinowej z jonu centralnego na ligand.

## 2. Koordynacyjne połączenia jonu miedzi $\text{Cu}^{2+}$ z ligandami

Przykładem połączeń jonów paramagnetycznych z cząstkami organicznymi jest glicynian miedziowy (rys. 1a), [2], [3], który wykazuje połączenie chelatowe, ftalocyjanina miedzi (rys. 1b) [4], [5], w której jon  $\text{Cu}^{2+}$  koordynuje z czterema atomami azotu, lub wreszcie dwuacetyloacetonian miedziowy (rys. 1c) [6], w którym mamy koordynację jonu miedziowego z czterema atomami tlenu.



1a

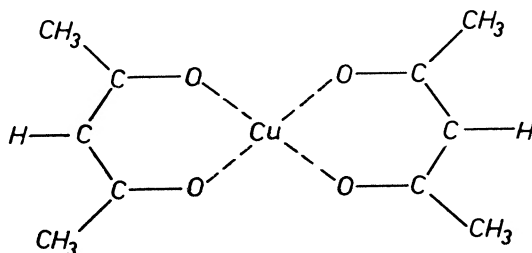


1b

Miedź bardzo łatwo tworzy połączenia koordynacyjne, dlatego większość prac poświęcono jej związkom metaloorganicznym. W tej liczbie znalazły się również badania *ERP*. Zastosowanie *ERP* do badań chelatowych połączeń miedzi zapoczątkowały prace Maki i McGrave'a [6] dotyczące badania dwu-

acetyloacetonianu miedzi oraz praca Kivelsona i Neimana [7], w której autorzy badają szczegółowo salicylaldehyd iminę miedzi. Ostatnia praca zawiera również zestawienie związków dotąd zbadanych metodą *ERP*.

W teoretycznym opisie uzyskanych wyników zakładano płaską kwadratową koordynację, przy czym konfiguracje elektronowe tlenu i azotu uznawano za identyczne. Przy takim założeniu jon miedziowy znajduje się w otoczeniu



1c

Rys. 1. Związki kompleksowe miedzi  $\text{Cu}^{2+}$ : (a) glicynian miedziowy, (b) ftalocyjanina miedzi, (c) dwuacetyloacetonian miedzi

atomów mających symetrię tetragonalną  $D_{4h}$ . Za przyjęciem takiego założenia przemawia prawie osiowosymetryczna postać tensora stałej nadsubtelnego oddziaływania  $A$  i prawie osiowa symetria tensora  $g$ . Stosując teorię orbitali molekularnych zakłada się, że każdy atom tlenu lub azotu dostarcza orbitali  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  i  $2p_z$ , które razem z orbitalami  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{3z^2-r^2}$ ,  $d_{xz}$  i  $d_{yz}$  jonu centralnego dają orbitale molekularne. Założona symetria  $D_{4h}$  określa liczbę orbitali, które mogą powstać w wyniku ich nałożenia. Jest ich pięć.

Pierwszy i drugi orbital molekularny uzyskujemy w wyniku superpozycji orbitali atomowych  $d_{x^2-y^2}$  i  $d_{3z^2-r^2}$  z orbitalami atomowymi ligandów  $\sigma_x$  i  $\sigma_y$  (rys. 2):

$$B_{1g} = a d_{x^2-y^2} - \frac{1}{2} a' (-\sigma_x^{(1)} + \sigma_y^{(2)} + \sigma_x^{(8)} - \sigma_y^{(4)}), \quad (1a)$$

$$A_{1g} = a_1 d_{3z^2-r^2} - \frac{1}{2} a'_1 (\sigma_x^{(1)} + \sigma_y^{(2)} - \sigma_x^{(8)} - \sigma_y^{(4)}), \quad (1b)$$

gdzie  $\sigma^{(i)}$  oznaczają kombinację atomowych orbitali  $p$  i  $s$  w orbitalu molekularnym:

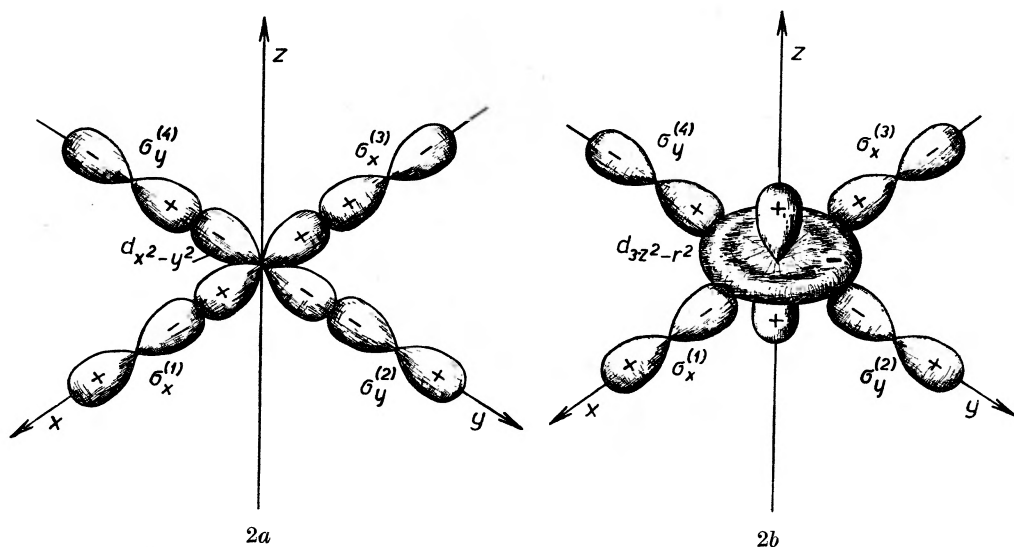
$$\sigma^{(i)} = n p^{(i)} \pm (1 - n^2)^{1/2} s^{(i)}$$

$n$  zmienia się od 0 do 1 i zależy od hybrydy liganda. Jedynka odpowiada czystemu orbitalowi  $p$ . Dla hybrydy  $sp^2$ :  $n = \sqrt{\frac{2}{3}}$ . Pozostałe trzy orbitale są czystymi orbitalami  $\pi$ , gdyż całki pokrywania  $d_{xy}s$  i  $d_{yz}s$  są równe zero. Rys. 3a i 3b przedstawiają powstanie tych orbitali molekularnych

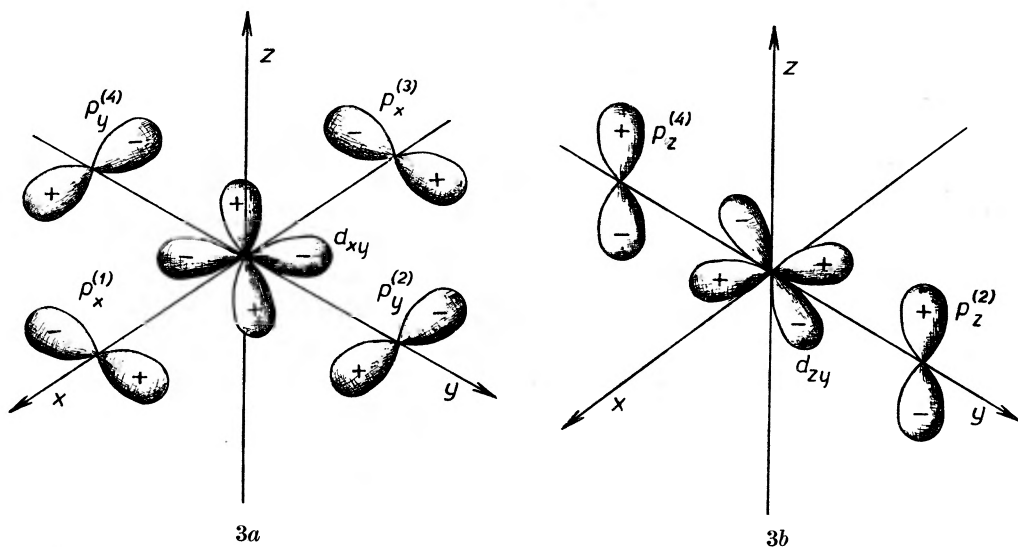
$$B_{2g} = \beta_1 d_{xy} - \frac{1}{2} (1 - \beta_1^2)^{1/2} (p_x^{(1)} + p_y^{(2)} - p_x^{(8)} - p_y^{(4)}), \quad (1c)$$

$$E_g = \begin{cases} \beta d_{yz} - \frac{1}{\sqrt{2}} (1 - \beta^2)^{1/2} (p_z^{(2)} - p_z^{(4)}), & (1d) \\ \beta d_{yz} - \frac{1}{\sqrt{2}} (1 - \beta^2)^{1/2} (p_z^{(1)} - p_z^{(8)}). & (1e) \end{cases}$$





Rys. 2. Orbitale  $\sigma$  płaskiego kompleksu miedziowego: (a) orbital  $B_{1g}$ , (b) orbital  $A_{1g}$



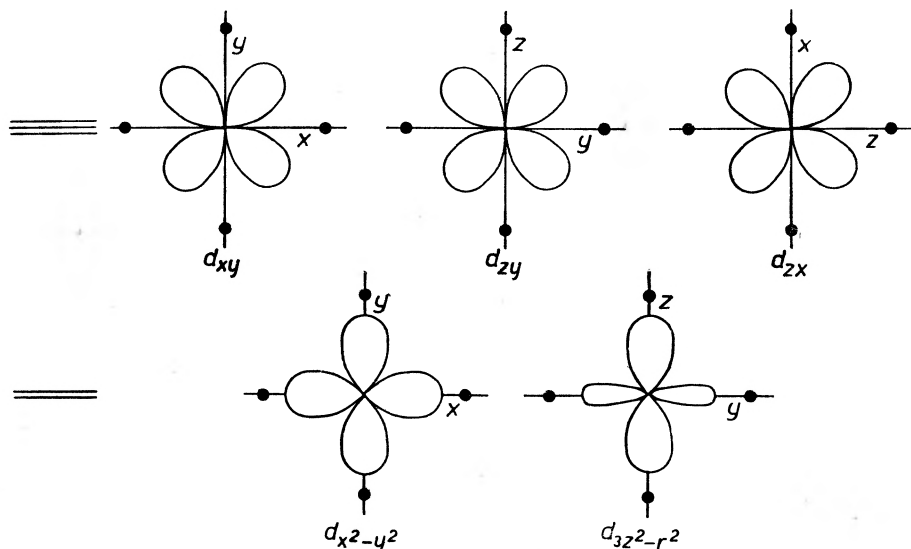
Rys. 3. Orbitale  $\pi$  płaskiego kompleksu miedziowego: (a) orbital  $B_{2g}$ , (b) orbital  $E_g$

Parametry  $\alpha_1, \beta$  i  $\beta_1$  są współczynnikami określającymi stopień kowalencji wiązania jonu centralnego z ligandami.  $\alpha$  zmienia się od 0,5 do 1. Gdy  $\alpha$  równa się 1 mamy wiązanie czysto jonowe, a zmniejszaniu się tego współczynnika odpowiada wzrost kowalencji wiązania.

Uzeregowanie poziomów energetycznych odpowiadające wzrastającej energii jest następujące:

$$B_{1g} < B_{2g} < A_{1g} < E_g .$$

Stosując formalizm teorii pola krystalicznego dla jonu miedziowego  $\text{Cu}^{2+}$  mającego konfigurację elektronową  $3d^9$  i znajdującego się w polu o osiowej symetrii uzyskujemy taką samą kolejność poziomów energetycznych. Dla wykazania tego zastosujemy najpierw pole o symetrii kubicznej (rys. 4). Otrzymuje się wtedy rozszczepienie pięciu poziomów na dublet i tryplet. Po wydłużeniu oktaedru wzdłuż osi  $z$ , poziom dolny rozszczepia się na dwa, a górny



Rys. 4. Jon miedziowy  $\text{Cu}^{2+}$  w polu kubicznym. Rozszczepienie poziomów energetycznych jonu  $\text{Cu}^{2+}$  w polu krystalicznym o symetrii kubicznej

także ulega rozszczepieniu (rys. 5). Degradacja stanów  $d_{zx}$  i  $d_{xy}$  pozostaje w osiowym polu i usuwa ją dopiero oddziaływanie spin-orbita. Uzyskana kolejność poziomów odpowiada otoczeniu oktaedrycznemu. W przypadku koordynacji płaskiej następuje zamiana poziomów  $d_{xy}$  i  $d_{3z^2-r^2}$  [8] i uzyskujemy taką kolejność orbitali jak dla orbit molekularnych.

Przejścia  $\Delta_1$  i  $\Delta_3$  przypadają odpowiednio w pasmie widzialnym i w nadfiolecie.

Aby określić spinowe stany energetyczne trzeba posłużyć się hamiltonianem spinowym [9]:

$$\hat{H} = \beta(g_0 \vec{s} + \vec{l}) \vec{H}_0 + \zeta(r) \vec{l} \cdot \vec{s} - g_0 \beta \gamma_I \hbar \left\{ \left[ \frac{(\vec{s} - \vec{l}) \cdot \vec{I}}{r^3} - \frac{3(\vec{r} \cdot \vec{s})(\vec{r} \cdot \vec{I})}{r^5} \right] - \frac{8}{3} \pi \delta(r) \vec{s} \cdot \vec{I} \right\}. \quad (2)$$

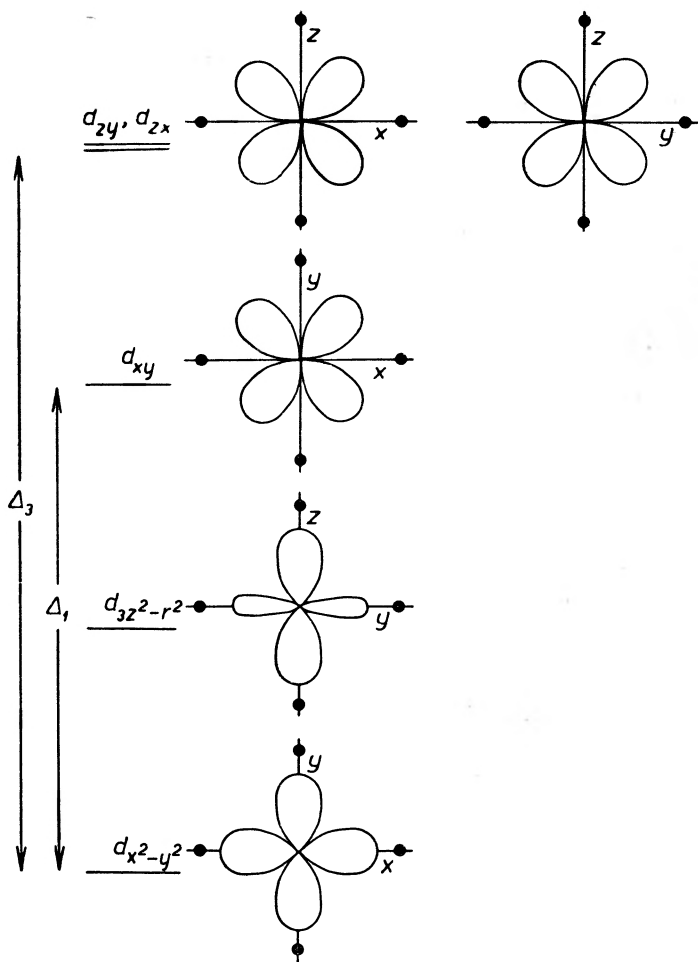
Wykorzystując poprzednio napisane funkcje falowe (1) uzyskujemy wartości energii spinowych poziomów energetycznych

$$W = \beta[g_{\parallel} H_{0z} s_z + g_{\perp} (H_{0x} s_x + H_{0y} s_y)] + A s_z I_z + B (s_x I_x + s_y I_y). \quad (3)$$

Maki i McGravey podali wyrażenia wiążące główne wartości  $g$  z parametrami  $\alpha_1\beta$ , i  $\beta_1$ :

$$g_{\parallel} - g_0 = -\frac{8\zeta_0 a\beta_1}{\Delta_1} \left[ \alpha\beta_1 - \frac{1}{2} a'(1 - \beta_1^2)^{1/2} F(n) \right] \quad (4a)$$

$$g_{\perp} - g_0 = -\frac{2\zeta_0 a\beta}{\Delta_3} \left[ \alpha\beta - \frac{1}{2^{1/2}} a'(1 - \beta)^{1/2} F(n) \right], \quad (4b)$$



Rys. 5. Jon  $\text{Cu}^{2+}$  w polu osiowym. Rozszerezenie poziomów energetycznych jonu  $\text{Cu}^{2+}$  w polu krystalicznym o symetrii osiowej

gdzie  $\zeta_0$  jest parametrem określającym oddziaływanie spin-orbita swobodnego jonu  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $a' = (1 - a^2)^{1/2} + aS$ ,  $F(n)$  jest współczynnikiem zależnym od kształtu orbitala ligandów. Pierwszy wyraz w nawiasach kwadratowych odpowiada gęstości spinowej niesparowanego elektronu na jonie centralnym, drugi człon określa gęstość spinową na ligandach. Występujący w wyrażeniu na  $a'$  para-

metr  $S$  jest całką pokrywania orbitali  $d_{x^2-y^2}$  i  $\frac{1}{2}(-\sigma_x^{(1)} + \sigma_y^{(2)} + \sigma_x^{(3)} - \sigma_y^{(4)})$ . Jako wartość tej całki Kivelson i Neiman [7] przyjmują 0,093, a Harrison i Assour [5] wartość 0,047. Parametr  $F(n)$  określający kształt orbitala liganda dla azotu wynosi  $F_N(n) = 0,333$ , natomiast dla tlenu  $F_0(n) = 0,220$  [7].

W równaniach (4) występują trzy niewiadome  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\beta_1$ . Dodatkowe równanie, określające główną wartość rozszczepienia nadsubtelnego wywołanego oddziaływaniem jądra jonu miedzi  $\text{Cu}^{2+}$  z niesparowanym elektronem, pozwala na bezpośrednie wyznaczenie  $\alpha$ . Równanie to ma następującą postać:

$$A = P[-\alpha^2 + (g_{\parallel} - 2) + \frac{3}{7}(g_{\perp} - 2) + 0,04], \quad (5)$$

gdzie  $P = 2\beta\gamma_{\text{Cu}}\beta_I \langle d_{x^2-y^2} | r^{-3} | d_{x^2-y^2} \rangle$ .

Wartość czynnika  $P$  dla  $\text{Cu}^{2+}$  została wyliczona i wynosi  $0,036 \text{ cm}^{-1}$  [5], [6], [7]. Tak więc z równania (5) otrzymujemy

$$\alpha^2 = -\frac{A}{P} + \Delta g_{\parallel} + \frac{3}{7} \Delta g_{\perp} + 0,04. \quad (6)$$

Wyrażenie to jest słuszne wówczas, gdy tensor  $g$  jest dokładnie osiowy. Gdy tak nie jest, wzór ten stanowi grube przybliżenie, bowiem występują dwie wartości prostopadłej składowej tensora  $g$ .

Wystąpienie nadsubtelnej struktury widma  $ERP$  związane z oddziaływaniem niesparowanego elektronu z jądrem azotu liganda pozwala również na wyznaczenie stałej  $\alpha$ . Izotropowa składowa tego oddziaływania jest bezpośrednio związana z parametrem  $\alpha'$ .

Główne wartości oddziaływania nadsubtelnego z azotem można przedstawić w następującej postaci:

$$A_N = \left(\frac{\alpha'}{2}\right)^2 (Iz - 2Aniz), \quad (7a)$$

$$B_N = \left(\frac{\alpha'}{2}\right)^2 (Iz + Aniz), \quad (7b)$$

gdzie  $Iz = 2\beta\beta_I\gamma_N\frac{8}{9}\pi|\varrho_s(0)|^2$  jest izotropową składową oddziaływania nadsubtelnego, a  $Aniz = \frac{8}{15}\beta\beta_I\gamma_N \langle r^{-3} \rangle$  jest składową anizotropową tego oddziaływania.  $|\varrho_s(0)|^2$  jest tutaj gęstością spinową niesparowanego elektronu w jądrze azotu,  $\langle r_p \rangle$  jest średnią wartością promienia orbitala  $p$  azotu. Z wyrażień (7a) i (7b) otrzymujemy związek

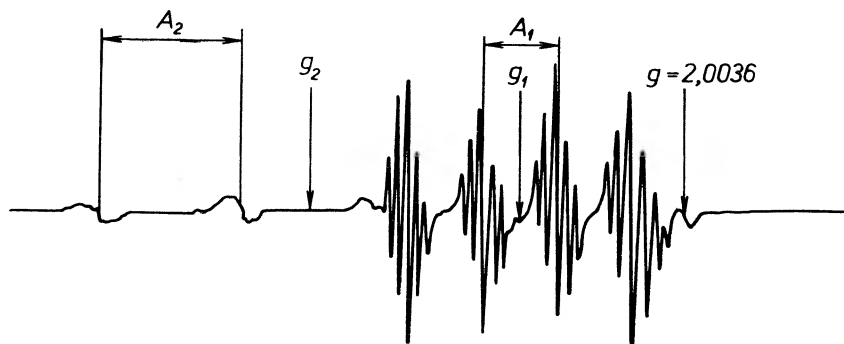
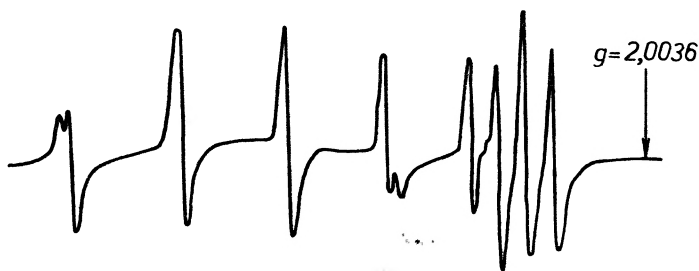
$$\alpha'^2 = \frac{4}{3} \frac{A_N + 2B_N}{Iz}. \quad (8)$$

Przyjmując na gęstość spinową  $|\varrho_s(0)|^2$  wartość  $33,4 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}$  uzyskuje się na  $Iz^{-1}$  wartość  $74,98 \text{ cm}$ .

Wynika stąd, że współczynnik  $\alpha$  można wyznaczyć za pomocą wyrażenia (6), wykorzystując główne wartości tensora  $g$  i nadsubtelnego oddziaływania jądra jonu  $\text{Cu}^{2+}$  oraz niezależnie od poprzednich badań za pomocą wyrażenia (8), gdy w widmie wystąpi nadsubtelna struktura powstała na skutek oddziaływania niesparowanego elektronu z jądrami ligandów.

### 3. Wyznaczanie $\alpha$ i $\beta_1$ dla kompleksów miedziowych $\text{Cu}^{2+}$

Przez wprowadzenie miedzi jako domieszki do kryształów siarczanu trójglicyny [2], [3] lub soli Seignette'a [10] uzyskuje się wbudowanie miedzi w sieć krystaliczną. Typowe widma *ERP* uzyskane dla tych kryształów przedstawiają rys. 6*a* i 6*b*. Na podstawie badań anizotropii współczynnika  $g$  i stałej

6*a*6*b*

Rys. 6. Typowe widmo *ERP* kompleksu miedziowego: (a) w siarczanie trójglicyny, (b) w soli Seignette'a

nadształnego oddziaływania można wyznaczyć wartości główne tensorów  $g$  i  $A$  [11], [12]. Wielkości uzyskane na podstawie badań *ERP* oraz widm optycznych dla kompleksów w obydwu kryształach organicznych zestawiono w tabelicy I.

Dla kompleksu miedziowo-glicynowego występującego w *TGS*, oszacowanie wartości  $\alpha$  można wykonać posługując się wyrażeniem (6). Dokładniejszą wartość uzyskujemy na podstawie wyrażenia (8). Znając wartość  $\alpha$ , z wyrażenia (4a) wyznaczamy stałą  $\beta_1$ . Do szybkiego oszacowania współczynników  $\alpha$  i  $\beta_1$  można również użyć uproszczonego wyrażenia (4a):

$$\Delta g_{\parallel} = -\frac{8\zeta_0 \alpha^2 \beta_1^2}{A_1}, \quad (9)$$

Tablica I

	TGS : Cu <sup>2+</sup>	Sól Seignette'a : Cu <sup>2+</sup>
$g_{\parallel}(z)$	2,275	2,367
$g_{\perp}(y)$	2,055	2,040
$g_{\perp}(x)$	2,066	2,105
$A^{\text{Cu}}(z)$	$146 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$141 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
$B^{\text{Cu}}(x)$	$5 \cdot 10^{-4}$ „	$26,4 \cdot 10^{-4}$ „
$B^{\text{Cu}}(y)$	$36 \cdot 10^{-4}$ „	—
$A_N$	$7,5 \cdot 10^{-4}$ „	—
$B_N$	$10,0 \cdot 10^{-4}$ „	—
	17000 „	14300 „
	28600 „	29800 „

w którym pominięto pokrywanie się orbitali jonu centralnego z orbitalami ligandów. W tablicy II zestawiono wartości  $\alpha'$ ,  $\alpha$  i  $\beta_1$  uzyskane różnymi drogami dla kompleksu glicynowego miedzi.

Tablica II

	$\alpha'^2 = \frac{4}{3} \frac{A_N + 2B_N}{Iz}$	$\alpha^2 = -\frac{A}{p} + \Delta g_{\parallel} + \frac{3}{7} \Delta g_{\perp} + 0.04$	$\Delta g_{\parallel} = -\frac{8\zeta_0 \alpha^2 \beta_1^2}{A_1}$
$\alpha'$	0,454	—	—
$\alpha^2$	0,755	0,740	0,751
$\beta_1^2$	—	—	0,90

Odpowiednie wartości  $\alpha$  i  $\beta_1$  wyliczono dla winianowego kompleksu miedziowego występującego w soli Seignette'a:

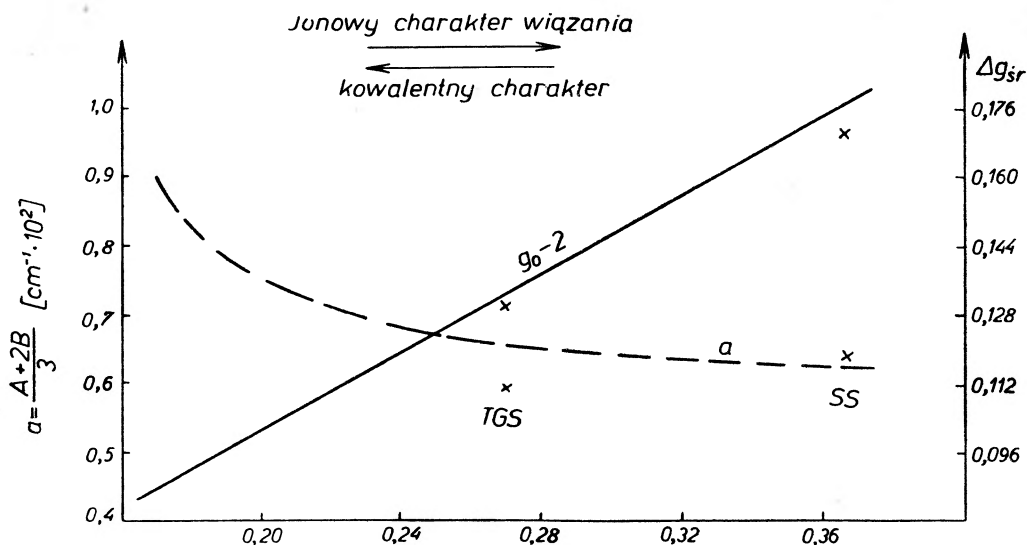
$$\alpha^2 = 0,83 \quad \text{i} \quad \beta_1^2 = 0,93 .$$

Z porównania obu stałych  $\alpha$  wynika, że w glicynianie miedziowym występuje bardziej kowalentne wiązanie miedzi niż w połączeniu winianowym.

Kivelson i Neiman zestawili wszystkie znane im kompleksy miedzi zbadane metodą ERP (rys. 7). Punkty oznaczają odpowiednie wartości uzyskane dla omawianych przypadków. Środkowa para punktów dotyczy kompleksu glicynowego występującego w azotanie dwuglicyny [13].

Z przytoczonego wykresu wynika, że istotnym parametrem w interpretowaniu widm ERP kompleksów miedziowych jest  $\Delta g_{\parallel}$ . Ze wzrostem  $\Delta g_{\parallel}$  liniowo wzrasta średnia odchyłka współczynnika  $g$  od wartości dla swobodnego elektronu. Ze wzrostem  $\Delta g_{\parallel}$  zmniejsza się natomiast izotropowa składowa nadsubtelnego oddziaływania z jądrem Cu<sup>2+</sup>. Dzieje się tak dlatego, że ze wzrostem kowalentności rośnie delokalizacja elektronów, co powoduje wzrost niedomiaru

elektronowej gęstości na jonie centralnym. Zupełnie inny przebieg zależności  $\frac{A+2B}{3}$  od  $\Delta g_{\parallel}$  obserwuje się dla kompleksów jonu  $Ti^{3+}$ , gdzie ze wzrostem kowalentności zmniejsza się stała nadsubtelnego oddziaływania [14]. Przyczyną tych różnic jest różna konfiguracja elektronowa obu jonów.



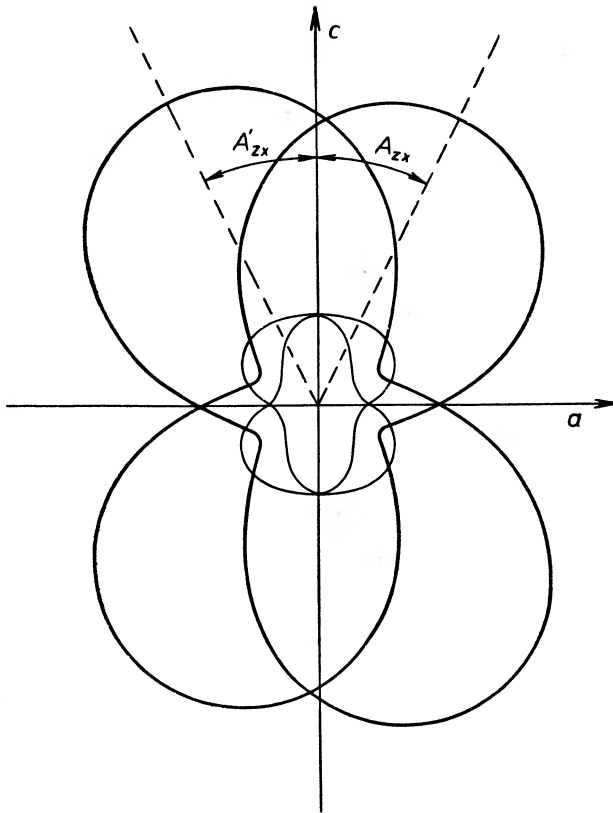
Rys. 7. Zależność izotopowych części rozszczepienia nadsubtelnego  $a$  i współczynnika  $g$  od  $\Delta g_{\parallel}$ .  $TGS$  — siarczan trójglicyny,  $DGN$  — azotan dwuglicyny,  $SS$  — sól Seignette'a

#### 4. Określenie położenia domieszkowego jonu miedziowego

Gdy do kryształu wprowadzamy jon paramagnetyczny, powstaje zagadnienie, jakie miejsce zajmuje jon w sieci krystalicznej. W najprostszym przypadku jon wprowadzony zastępuje jon substancji podstawowej. Oś symetrii pola krystalicznego działającego na jon pokrywa się z osią symetrii kryształu, lub tworzy z nią określone kąty. Podobną sytuację mamy wtedy, gdy wprowadzony jon tworzy połączenia międzycząsteczkowe. Każdy jon ma powtarzające się otoczenie i w takim przypadku pole krystaliczne ma ściśle określoną orientację względem osi symetrii kryształu. W opisanych przypadkach do określenia orientacji pola krystalicznego może zostać użyta metoda *ERP*. Anizotropię widma *ERP* opisujemy w ortogonalnym układzie współrzędnych, związanym dowolnie z badanym kryształem. W praktyce postępuje się jednak tak, że osie układu ortogonalnego pokrywają się z osiami krystalograficznymi. Nie dotyczy to układów jednoskośnego i trójskośnego, w którym osie obiera się najdogodniej. W trzech wzajemnie prostopadłych płaszczyznach  $XY$ ,  $XZ$  i  $YZ$  wyznacza się zależność kątową współczynnika  $g$ . Gdy w kryształach badany kompleks ma dwie orientacje, zależność  $g = g(\theta)$  ma przebieg pokazany na

rys. 8a i 8b. Znając kąty  $A_{ZX}$  i  $A_{ZY}$  dla każdego kompleksu, można wyznaczyć cosinusy kierunkowe pola krystalicznego posługując się prostymi wyrażeniami:

$$\begin{aligned}\cos \alpha &= \frac{1}{(1 + \operatorname{tg}^2 A_{ZY} \operatorname{ctg}^2 A_{ZX} + \operatorname{ctg}^2 A_{ZX})^{1/2}}, \\ \cos \beta &= \frac{1}{(1 + \operatorname{tg}^2 A_{ZX} \operatorname{ctg}^2 A_{ZY} + \operatorname{ctg}^2 A_{ZY})^{1/2}}, \\ \cos \gamma &= (1 - \cos^2 \beta - \cos^2 \alpha)^{1/2}.\end{aligned}\quad (10)$$

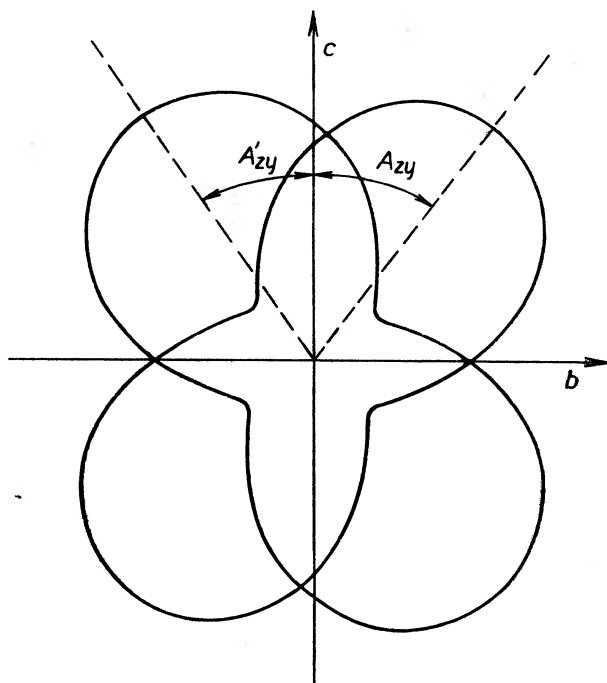


8a

Na podstawie kierunku pola krystalicznego oraz wykorzystując dane strukturalne badanego kryształu określa się położenie jonu domieszkowego w kryształce. Badania *ERP* jonu  $\text{Cu}^{2+}$  w soli Seignette'a pozwoliły ustalić, że jon ten zajmuje położenie jonu sodu i posiada koordynację kwadratową. W dwu narożach kwadratu znajdują się atomy tlenu, a w dwu pozostałych cząstki wody. Z deformacji kwadratu wynika duże odstępstwo od osiowości w tensorze współczynnika  $g$ .

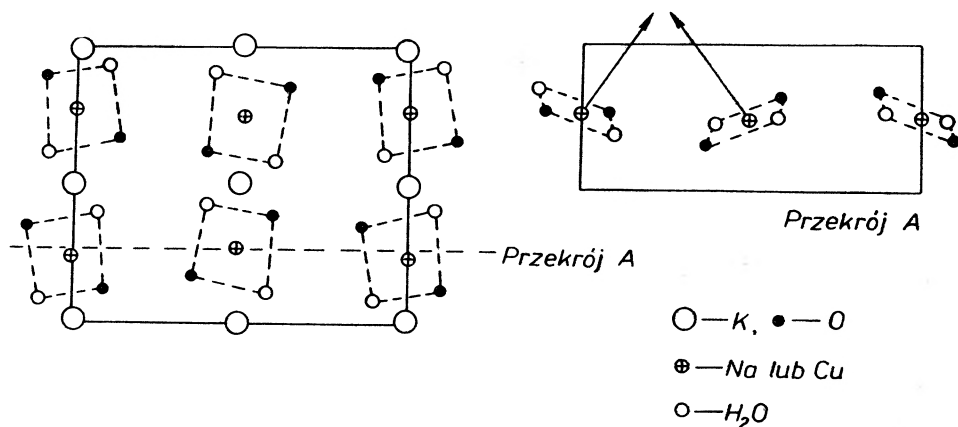
Na rys. 9 przedstawiono rozmieszczenie atomów w komórce elementarnej soli Seignette'a oraz kierunki pola krystalicznego uzyskane na podstawie





8b

Rys. 8. Zależność  $g = g(\theta)$  jonu  $\text{Cu}^{2+}$  w soli Seignette'a: (a) w płaszczyźnie  $XZ$ , (b) w płaszczyźnie  $YZ$

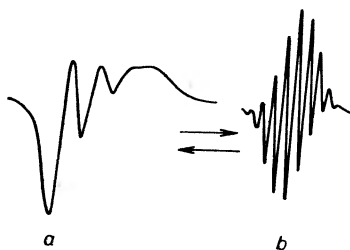


Rys. 9. Rzut krystalograficzny komórki elementarnej soli Seignette'a wzdłuż osi  $c$

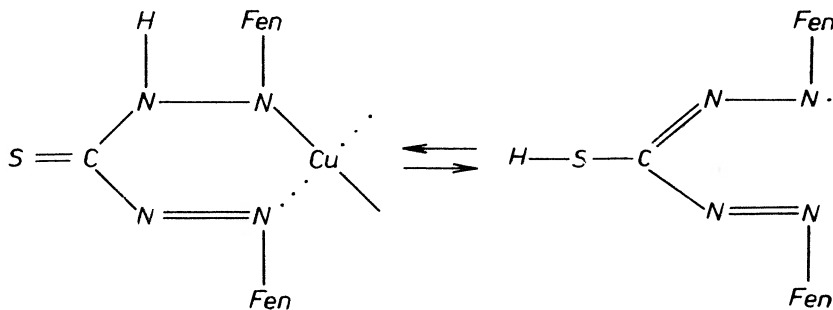
badania *ERP*. Widoczne jest, że kierunek pola krystalicznego jest prostopadły do płaszczyzny wyznaczonej przez dwa atomy tlenu i dwie cząsteczki wody. W komórce elementarnej jon miedzi zajmuje zatem jedno z 6 możliwych położenia, zastępując jon sodu.

## 5. Przenoszenie spinu elektronowego z jonu na ligand

Ciekawym przykładem zastosowania metody *ERP* jest śledzenie przeniesienia się gęstości spinowej z jonu miedziowego kompleksu na ligand. Jon miedziowy w środowisku kwaśnym tworzy kompleks z dwoma cząsteczkami ditionu. Wskazuje na to widmo *ERP* zawierające 4 linie nadsubtelnej struktury. W środowisku alkalicznym zanika czteroskładnikowe widmo i pojawia się widmo zawierające 9 linii (rys. 10), które Riwkind i Jabłokow [15] inter-



Rys. 10. Widmo *ERP* roztworu ditionu miedziowego w środowisku kwaśnym (a) i alkalicznym (b)



Rys. 11.

pretują jako widmo wolnego rodnika z elektronem zdelokalizowanym na czterech atomach azotu. Zatem proces przenoszenia gęstości spinowej z jonu centralnego na ligand można zapisać schematem pokazanym na rys. 11.

### The Research of Copper Complexes by the *ERP* Method

*Abstract:* The expressions defining the molecular orbitals of an unpaired electron in a plane complex were discussed. The presented theory for copper complexes appearing in single crystals of triglycine sulphate and Rochelle salt. Thanks to *ERP* tests, information on the structure of the immediate surroundings of the paramagnetic ion and on the position of the complex in the crystal can be obtained.

It was also shown that *ERP* is also applicable for testing the transfer of charge from the central ion to the ligand.

## Literatura

- [1] J. Stankowski, *Postepy Fizyki*, **16**, 325 (1965).
- [2] J. Losche, W. Windsch, *Phys. Status Solidi*, **11**, K 55 (1965).
- [3] J. Stankowski, *Proc. International Meeting on Ferroelectricity Vol. II* p. 364, 1966.
- [4] D. J. E. Ingram, J. E. Bennett, *Nature*, **175**, 130 (1955).
- [5] S. E. Harrison, J. M. Assour, *J. Chem. Phys.*, **40**, 365 (1964).
- [6] A. H. Maki, B. R. McGravey, *J. Chem. Phys.*, **29**, 31 i 35 (1958).
- [7] D. Kivelson, R. Neiman, *J. Chem. Phys.*, **35**, 149 (1961).
- [8] C. J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory* (tłumaczenie 1964).
- [9] A. Abragam, M. H. L. Pryce, *Proc. Roy. Soc., A* **205**, 135 (1951).
- [10] J. Stankowski, *Materiały II Ogólnopolskiej Konferencji Radiospektroskopii i Elektroniki Kwantowej*, Poznań 1966, str. 190 i 206.
- [11] J. E. Geusic, L. C. Brown, *Phys. Rev.*, **112**, 64, (1958).
- [12] M. B. Palma-Vittorrelli, M. V. Palma, D. Palumbo, M. Santangelo, *Nuovo Cimento*, **2**, 811 (1955).
- [13] A. Dezor, D. Ożgo, *Fizyka Dielektr. Radiosp. IV* (w druku).
- [14] J. van Wieringen, *Philips Tech. Rev.*, **19**, 301 (1957).
- [15] A. I. Riwkind, Iu. W. Jabłokow, *Žurn. Str. Chimii*, **7**, 30 (1966).

*Karolina Leibler*

Instytut Fizyki PAN  
Zakład Fizyki Fal Ultrakrótkich  
Warszawa

## Zastosowania metody *EPR* do badań półprzewodników

### I. Wstęp

Charakterystyczne dla postępu fizyki ciała stałego ostatnich dziesięcioleci jest usilne poszukiwanie i stosowanie nowych metod badawczych i ich rozwój. Ogromna jest przy tym różnorodność zastosowanych metod wywodzących swój początek z różnych dziedzin nauki. Nic więc dziwnego, że i odkryte zjawiska rezonansów mikrofalowych i opracowane na tej podstawie metody: elektronowego rezonansu paramagnetycznego *EPR*, rezonansu jądrowego *JRP*, podwójnego *ENDOR* i cyklotronowego *CR*, zostały prawie natychmiast po odkryciu „wprzęgnięte“ do badań różnorodnych materiałów, aby wycisnąć za ich pomocą wszystkie możliwe wiadomości o budowie substancji. Ponieważ zaś grupą materiałów gorliwie opracowanych, najbardziej może interesujących w ostatnich latach zarówno dla fizyki, jak i techniki są półprzewodniki, więc też możliwość ich badań nową metodą zafascynowała uczonych od momentu jej odkrycia.

Pierwsze dane o wykryciu zjawiska rezonansu paramagnetycznego w materiałach półprzewodnikowych pochodzą z lat 1953 i 1954, od tego jednak czasu datuje się burzliwy okres rozwoju tych prac, których do dziś naliczyć już można kilkaset.

Podać więc mogę tutaj tylko krótki i jak najbardziej ogólny przegląd danych mając na celu: 1) zaznajomienie ogółu pracowników zajmujących się badaniami *EPR* z pewną specyfiką zagadnień półprzewodnikowych, 2) uzasadnienie naszego zainteresowania się tą dziedziną badań i podzielenie się jej blaskami i cieniami oraz pierwszymi osiągnięciami i perspektywami na przyszłość.

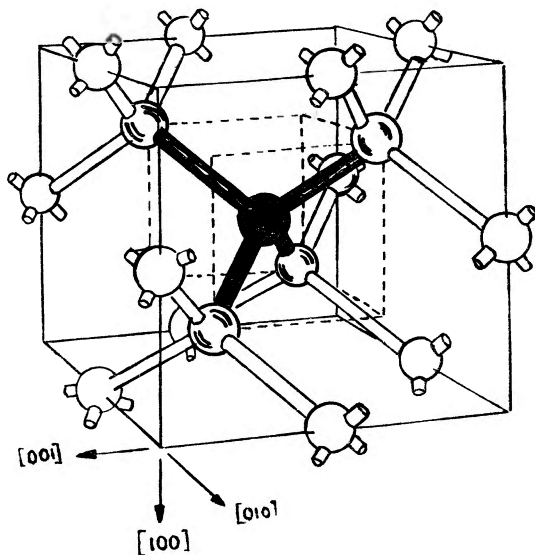
Półprzewodniki stanowią w zasadzie idealne układy do badania efektów związanych z samym zjawiskiem *EPR*. Przyczyniają się do tego następujące ich własności:

1. Prostota budowy krystalicznej większości materiałów półprzewodnikowych, które charakteryzują się symetrią tetraedryczną względem każdego węzła sieci i strukturą typu diamentu (rys. 1), a więc siecią sześcienną względnie

dla niektórych związków heksagonalną. Ułatwia to teoretyczne opracowanie zjawisk rezonansowych;

2. półprzewodniki o przewodnictwie samoistnym stanowią czysto diamagnetyczne materiały, nie obserwuje się w nich efektów ferro- czy antyferromagnetycznych. Można do nich wprowadzić w sposób kontrolowany centra aktywne paramagnetyczne o koncentracjach dogodnych dla obserwacji efektu;

3. technologia niektórych materiałów półprzewodnikowych jest dziś tak wysoko rozwinięta (w szczególności Si, Ge), że można uzyskać kryształy o żądanych z góry parametrach, bardzo dużym stopniu czystości i wprowadzać do-



Rys. 1

wolnie domieszki o odpowiednich koncentracjach. Tego typu „sterowanie“ własnościami kryształów półprzewodnikowych jest szczególnie użyteczne przy badaniu stanów domieszkowych. Trzeba jednak dodać uczciwie, że w związkach półprzewodnikowych nie została jeszcze osiągnięta taka doskonałość technologiczna i powstają tu pewne dodatkowe trudności badań.

Z drugiej strony *EPR* stanowi, jak już wspomniano, bardzo czułą i efektywną metodę dokładnego badania poziomów domieszkowych w kryształach półprzewodnikowych, co ma bardzo duże znaczenie zarówno teoretyczne, jak i praktyczne dla fizyki i techniki półprzewodników, zwłaszcza, że *EPR* umożliwia badania wpływu jednej domieszki przy określonych zawartościach innych, nawet o większych koncentracjach, co trudne jest przy zastosowaniu innych metod. Własności rezonansowe domieszek określone są poza tym pasmową strukturą kryształu, tak więc *EPR* dostarcza również danych o strukturze pasmowej półprzewodników.

Oczywiście już z tego, co podano we wstępie, wynika duża atrakcyjność badań półprzewodników metodą *EPR*. Świadczy o tym zresztą wzrasta-

jąca liczba prac z tej dziedziny. Nie ma jednak róży bez kolców i liczba prac publikowanych osiągnęła pewien stan nasycenia, nie jest ostatecznie tak duża jak można byłoby się spodziewać. Wynika to z trudności technicznych napotykaných w badaniach *EPR* w półprzewodnikach. Przede wszystkim pomiary muszą odbywać się w najniższych temperaturach helowych  $4^{\circ}\text{K}$  czy nawet w helu II  $1,3^{\circ}\text{K}$ , konieczne jest stosowanie specjalnych technik i badań dodatkowych np. techniki ciśnieniowej, podwójnego rezonansu, odpowiednich pól, naprężeń itp., aby uzyskać efektywne wyniki. Wiele było tu prac niedużych, wiele trudności w szeregu przypadków w znalezieniu efektu.

Aby się jednak lepiej zorientować w zaletach i wadach badań półprzewodników metodą *EPR*, podam krótki przegląd wykonanych prac i uzyskanych wyników. Badania rezonansu elektronowego półprzewodników można podzielić na kilka grup w zależności od stosowanych materiałów i aktywnych centrów paramagnetycznych w nie wprowadzanych.

Omówię tu przy tym krótko:

- I. badania w krzemie i germanie oraz węgla i borze,
- II. badania w związkach  $A_{III}B_V$ ,
- III. badania w związkach  $A_{II}B_{VI}$ .

Ze względu na centra paramagnetyczne można wprowadzić podział na:

- 1. badania „płytkich“ poziomów domieszkowych donorowych i akceptorowych,
- 2. badania poziomów domieszkowych „głębokich“,
- 3. badania par domieszkowych, defektów kryształów, centrów spowodowanych promieniowaniem.

Bezsprzecznie najlepiej rozwinięte są badania *EPR* w krzemie i germanie.

## II. Krzem i german

Zarówno krzem, jak i german krystalizują, jak wspomniano, w strukturze diamentu. Każdy węzeł sieci ma symetrię tetraedryczną. Powstawanie centrów aktywnych paramagnetycznych wiąże się tu z centrami domieszkowymi lub defektami sieci. Jak wiadomo, w półprzewodnikach można wyróżnić centra domieszkowe tzw. „płytkie“ i „głębokie“, przy czym podział wprowadzony jest ze względu na energię jonizacyjną atomów domieszki.

W przypadkach centrów domieszkowych „płytkich“ poziomy energetyczne z nimi związane leżą bliżej pasma przewodnictwa, elektron nie jest ściśle zlokalizowany, lecz opisuje dużą orbitę wokół jądra atomu domieszkowego i w zasadzie energia termiczna wystarcza dla jonizacji tego atomu. W normalnych temperaturach elektrony mają więc tu charakter swobodnych elektronów przewodnictwa i rezonans paramagnetyczny z nimi związany podobny jest do zjawiska w metalach. W temperaturach niskich uzyskuje się efekt rezonansowy o przebiegu określonym w znacznym stopniu przez strukturę pasmową sieci. Przy „głębokich“ centrach domieszkowych energia jonizacji jest rzędu przerwy między pasmem walencyjnym i pasmem przewodnictwa w półprzewodniku.

Odpowiada to stanowi, w którym elektrony bez pary zlokalizowane są w pobliżu atomu zanieczyszczenia, z którym są ściśle związane. W zjawisku *EPR* zanieczyszczenie rozpatruje się jako jon swobodny, przy czym Hamiltonian spinowy zawiera człony związane z polem krystalicznym.

Rozważymy ogólnie wyniki badań *EPR* dla tych dwu typów domieszek w Si i Ge.

## II. 1. „Płytkie“ poziomy domieszkowe w krzemie i germanie

### a) „Płytkie“ domieszki donorowe w Si

Płytkie centrum donorowe powstaje przy zastąpieniu atomu Si (czy Ge) atomem pierwiastka V grupy tablicy Mendelejewa. Cztery elektrony walencyjne tworzą tu kowalენტne wiązania z sąsiednimi atomami krzemu — piąty porusza się w polu potencjalnym typu kulombowskiego donora, z którym jest słabo związany. Ze względu na dużą stałą dielektryczną promień orbity donorowej jest duży (rzędu 20 Å dla Si).

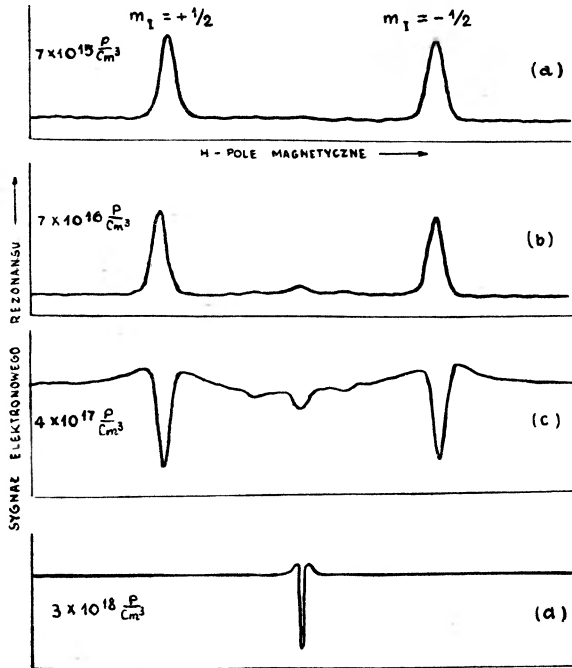
Pierwsze obserwacje widma *EPR* donorów w Si zostały wykonane przez grupę Fletchera (Fletcher, Yager, Pearson, Merrit) w 1954 roku. Obserwowali oni w temperaturze ciekłego helu linie rezonansu w kryształach Si dotowanych arsenem ( $I = 3/2$ ) i fosforem ( $I = 1/2$ ). Stwierdzono nadsubtelną strukturę widma wywołaną oddziaływaniem elektronów bez pary z jądrami donorów, zmierzono szerokości linii i odległości między nimi. Zaobserwowano niejednorodne rozszerzanie się linii rezonansu wywoływane oddziaływaniem elektronu z jądrami izotopu  $^{29}\text{Si}$ . Cały szereg prac poświęcono badaniu zależności widma rezonansu od koncentracji centrów donorowych. Zależności te, bardzo charakterystyczne, podane są na rys. 2. Przy bardzo małych koncentracjach  $10^{15}$ — $10^{16}$   $\text{cm}^{-3}$  (rys. 2a) obserwuje się izolowane linie, przy zwiększeniu koncentracji ponad  $10^{16}$   $\text{cm}^{-3}$  atomy domieszki położone blisko mogą tworzyć pary, których spiny elektronowe związane silnymi siłami wymiennymi działają jako jeden „efektywny“ elektron znajdujący się w uśrednionym polu jąder. Między liniami nadsubtelnej struktury pojawiają się dodatkowe linie o mniejszym natężeniu (rys. 2b i 2c). W miarę wzrostu koncentracji donorów powstaje coraz bardziej złożony układ tych linii. Gdy koncentracja przekracza jednak pewną wielkość  $10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ , linie przejściowe zlewają się w jedną, składowe struktury nadsubtelnej znikają, co świadczy o przejściu donorowych poziomów w domieszkowe pasmo przewodnictwa.

Charakterystyczne dla zjawiska rezonansu elektronowego donorów w Si okazały się długie czasy relaksacji (np. dla As przy 1,2° K rzędu 16 sek. dla koncentracji  $1 \cdot 10^{17}$   $\text{cm}^{-3}$ ). Przy koncentracjach ponad  $3 \cdot 10^{18}$  sp/cm<sup>3</sup> linia znów rozszerza się, co wyjaśnia się skracaniem czasu relaksacji. Mamy tu (rys. 2) faktycznie obraz przejścia od izolatora do metalu. Dane *EPR* pozostają w dobrej zgodności jakościowej z teorią Kohna i Luttingera, opracowaną dla poziomów domieszkowych w półprzewodnikach i umożliwiły jej rozwinięcie i udoskonalenie.

Kohn i Luttinger wykazali, że funkcję falową elektronu donora można w przybliżeniu przedstawić w postaci kombinacji liniowej funkcji falowych-

$$\psi(r) = \left(\frac{1}{N}\right)^{1/2} \sum_{j=1}^N \alpha^{(j)} F^{(j)}(\bar{r}) \psi(\bar{k}^{(j)}, \bar{r}),$$

gdzie:  $N$  — liczba równoważnych minimów pasma przewodnictwa,  $\alpha^{(j)}$  — współczynnik,  $\psi(\bar{k}^{(j)}, \bar{r}) = \mu^j(\bar{r}) \exp(i\bar{k}_0^{(j)}\bar{r})$  — funkcja Blocha dla  $j$ -tego minimum  $F^{(j)}(\bar{r})$  — funkcja modulująca wodoropodobna. Dla Si  $N = 6$  w kierunku



Rys. 2

$[1, 0, 0]$  — (minima  $(k_0, 0, 0)$   $(-k, 0, 0) \dots (0, 0, -k_0)$ ),  $|\alpha^{(j)}|^2$  charakteryzuje prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w  $j$ -tym minimum. Można więc utworzyć 6 funkcji falowych, które nie są zdegenerowane i, jak wynika z ogólnych rozważań symetrii, dają rozszczepienia na: singlet, dublet i triplet.

Doświadczenia *EPR* mogą dać odpowiedź na zagadnienie, który z tych stanów jest najniższy, w jakim stopniu podane równanie reprezentuje elektrony donorowe, jaka jest wartość  $\bar{k}_0$ , a więc położenie minimum pasma przewodnictwa oraz określić położenie stanów wzbudzonych. Jak wynika z analizy równania dla funkcji falowej podstawowego stanu singletowego  $\alpha^{(j)}$  są równe, funkcje  $F^{(j)}(\bar{r})$  stanowią analogi funkcji 1s atomu wodoru. Spośród 6 funkcji falowych 1s jedynie funkcja niezwyrodniała  $\psi_{01}$  ma skończoną wartość przy  $r = 0$  (na jądrze donora). Ponieważ jądro donora ma moment magnetyczny,



winniśmy mieć dla singletu największe subtelne oddziaływanie, co potwierdziło doświadczenie. Wartość rozszczepienia jest proporcjonalna do  $|\psi(0)|^2$ :

$$\Delta H = \frac{1}{3} \pi |\psi_{01}(0)|^2 \mu_D,$$

gdzie  $\mu_D$  — moment jądra donora.

Znając z doświadczeń  $\Delta H$  (nadsubtelną strukturę), można wyznaczyć  $|\psi_{01}(0)|^2$ . Uzyskano z badań bardzo dobrą zgodność danych teoretycznych z eksperymentalnymi. Stan singletowy jest więc zawsze najniższy, położenie dubletu i tripletu względem tego poziomu zależy od rodzaju domieszki. Wartość funkcji falowej w różnych punktach sieci (dla  $r = \bar{r}_i$ ) udaje się wyznaczyć przy zastosowaniu techniki *ENDOR* (tj. jednoczesnym badaniu rezonansu elektronowego i jądrowego) na podstawie oddziaływań z jądrami Si położonymi w różnych punktach sieci. Bliżej jednak stosowalnością i osiągnięciami tej metody zajmować się tutaj nie będziemy. Warto jednak zaznaczyć, że z porównania wartości doświadczalnych  $|\psi(\bar{r}_i)|^2$  z teorią uzyskuje się dane o położeniach minimów pasma przewodnictwa  $k_0/k$ . ( $k_0/k_{\max} = 0,85 \pm 0,03$ ).

Również obliczone na podstawie teorii szerokości i kształt linii dla różnych domieszek wykazują dobrą zgodność z doświadczeniem.

Trudniejsze jest zbadanie stanów wzbudzonych (które tworzą się z pozostałych 5 możliwych kombinacji liniowych 6 funkcji falowych). Analiza tych stanów — dubletu i tripletu — wskazuje na ich bliskie położenie i rozszczepienie w wyniku tzw. efektu „dolinowo-orbitalnego“.

Aby móc jednak zastosować *EPR* do badania tych stanów, konieczne jest przemieszczenie ich do stanu podstawowego. Można je uzyskać przy zastosowaniu jednoosiowych naprężeń kryształu (jednokierunkowe ciśnienie). Następuje wówczas zmiana obsadzeń dolin. W stanie podstawowym równe jest prawdopodobieństwo obsadzenia 6 równoważnych minimów — dolin — pasma przewodnictwa. Przy naprężeniu energia jednych dolin zmniejsza się, innych wzrasta. Powstałe niejednorodne obsadzenie dolin reprezentowane jest przez mieszanie stanów wzbudzonych. W widmie *EPR* stan ten przejawia się w dwóch efektach: pierwszym jest zmniejszenie rozszczepienia nadsubtelnego, powstałe w związku z zanikaniem amplitudy funkcji falowej stanu wzbudzonego przy jądrze donora. Wyniki doświadczalne wykazują ten efekt. Drugim skutkiem naprężeń jest przesunięcie stałej rozszczepienia  $g$ .

Dokładnemu wyznaczeniu współczynnika rozszczepienia rezonansowego  $g$  i stałych nadsubtelnej struktury płytkich donorów poświęcono szereg badań. Jak można było oczekiwać w teorii (na podstawie modelu wodoropodobnego) wartość  $g$  słabo zależy od rodzaju domieszki donorowej. L. M. Roth w 1960 roku na podstawie rozważań teoretycznych przewidziała, że można oczekiwać anizotropii tensora  $g$  dla doliny pasma przewodnictwa o elipsoidalnej powierzchni tensora  $g$  dla doliny pasma przewodnictwa o elipsoidalnej powierzchni izoenergetycznej. Dla stanu podstawowego domieszki donorowej w wyniku symetrii kryształu i jednakowego obsadzenia dolin  $g$  jest izotropowe i średnie:

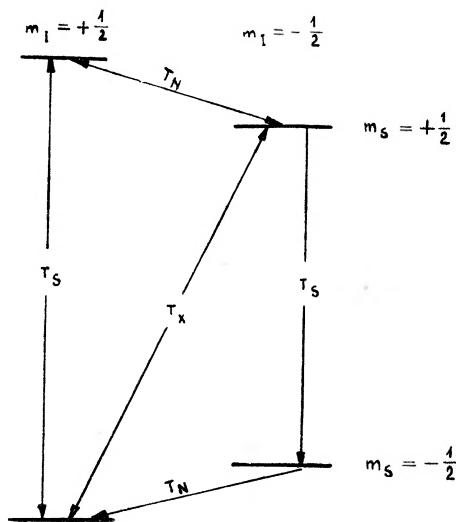
$$g = \frac{1}{3} g_{\parallel} + \frac{2}{3} g_{\perp}.$$

Anizotropię  $g$  zaobserwowali Wilson i Feher przy przyłożeniu do kryształu Si naprężeń jednoosiowych (tj. przy ciśnieniu jednokierunkowym).

Wartość przesunięcia  $g$  jest bardzo mała dla Si  $g_{\parallel} - g_{\perp} = 10^{-3}$ . Uzyskuje się tu dobrą (do 10%) zgodność z teorią, przy uwzględnieniu wpływu oddziaływań nie tylko z pasmem walencyjnym, lecz i innymi pasmami, tj. uwzględnieniu wpływu oddziaływań również elektronów powłok wewnętrznych. Na podstawie danych doświadczalnych można uzyskać tu wartość stosunku  $E_{12}/D_n$  — gdzie  $E_{12}$  rozszczepienie dolinowo-orbitalne (tj. różnica energii między stanem podstawowym singletowym i wzbudzonym stanem dubletowym i  $D_n$  — potencjał deformacji).

### b) Procesy relaksacji spin-sieć

Wspominaliśmy już, że charakterystyczne dla zjawiska *EPR* w dotowanym Si są długie czasy relaksacji. Jak zazwyczaj, badanie przebiegów relaksacyjnych ma i tu ważne znaczenie dla poznania procesów zachodzących w kryształach. I jak zazwyczaj, mechanizmy procesów relaksacyjnych są skomplikowane i różnorodne i dość trudne w interpretacji.



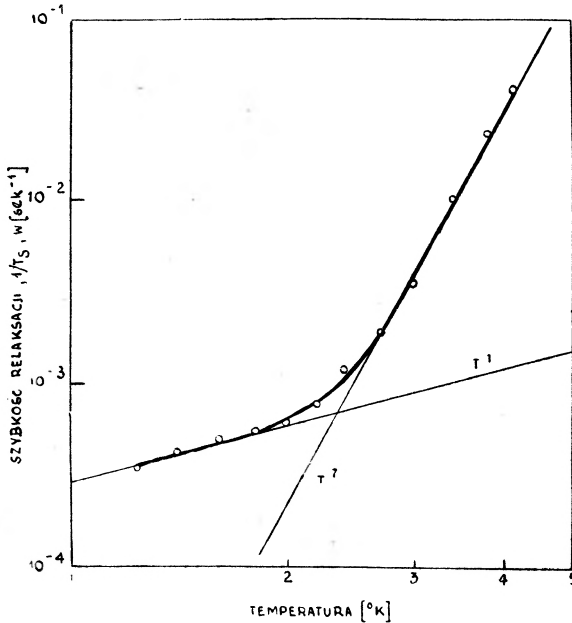
Rys. 3

W procesach relaksacji spin-sieć płytkich donorów w Si wyróżnić można przy  $J = I = 1/2$  (przypadek fosforu) trzy zasadnicze typy przejść:  $T_S$  — przejścia spinu elektronowego  $\Delta m_s = \pm 1$ ,  $\Delta m_I = 0$ ,  $T_N$  — przejścia spinu jądrowego  $\Delta m_s = 0$ ,  $\Delta m_I = \pm 1$ ,  $T_X$  — przejścia spinu elektronowego i jądrowego  $\Delta m_s = \pm 1$ ,  $\Delta m_I = \pm 1$  (rys. 3).

Uzyskany doświadczalnie przebieg zależności temperaturowej szybkości relaksacji spin-sieć podany jest na rys. 4 dla małej koncentracji fosforu w Si. Wyraźnie wyróżnia się tu dwie części przebiegu: proporcjonalna do  $T^{-1}$  szybkość relaksacji w temperaturze  $\langle 2^\circ \text{K}$  i do  $T^2$  w temperaturze  $\langle 2^\circ \text{K}$  ( $2,5^\circ \leq T < 4,2^\circ \text{K}$ ). Jak wynika z charakteru krzywej, poniżej  $2^\circ \text{K}$  mamy do czy-

nienia z bezpośrednim procesem fononowym, podczas gdy w wyższych temperaturach przeważa proces ramanowski.

Bezpośredni proces fononowy ma ścisły związek, jak wykazali Roth i Hasegawa, z efektami naprężeniowymi uprzednio omawianymi i jest wynikiem modulacji współczynnika  $g$  przez drgania sieci wywołujące zmienne naprężenia. Uwzględnia się również ostatnio w rozważaniach wpływ drugiego czynnika wywołującego przesunięcie  $g$ , mianowicie wpływ stanów wzbudzo-



Rys. 4

nych. Szczegółowa analiza teoretyczna prowadzi do przewidywania anizotropii procesu relaksacji oraz zmniejszania  $1/T_s$  do zera, gdy pole  $H$  jest równoległe do osi kubicznej kryształu.

Wg Roth i Hasegawy:

$$\frac{1}{T_s} = \frac{1}{\pi} \left[ \frac{D_n (g_{\parallel} - g_{\perp})}{E_{12} 3g} \right]^2 \left( \frac{g\beta H}{\hbar} \right)^4 \frac{kT}{\rho} \times \left( \frac{2}{5C_l^6} + \frac{4}{15C_t^6} \right) \times \left[ \frac{H_x^2 H_y^2 + H_y^2 H_z^2 + H_z^2 H_x^2}{H^4} \right],$$

gdzie  $E_{12}$  — rozszczepienie dolinowo-orbitalne,  $D_n$  — potencjał deformacji,  $C_l$  i  $C_t$  — szybkość podłużnych i poprzecznych fal dźwiękowych,  $H_x H_y H_z$  — składowe wektora natężenia pola magnetycznego.

Wyniki doświadczalne wykazały istnienie przewidywanej anizotropii i w tym przypadku dobrą zgodność z teorią. W związku z małym przesunięciem  $g_{\parallel} - g_{\perp}$  dla krzemu obserwuje się wspomniane bardzo długie czasy relaksacji. Szybkość relaksacji  $1/T_s$  rośnie przy wzroście koncentracji donorów (wzrost obserwowany wynosi  $10^7$  razy przy zmianie koncentracji od  $10^{16}$  do  $5 \cdot 10^{17}$   $\text{cm}^{-3}$ ).

Wyjaśnia się to częściowo działaniem par blisko położonych atomów domieszki. Silny jest również wpływ oświetlenia na czasy relaksacji  $T_s$ . (Fotony o energii większej niż szerokość pasma wzbronionego mogą wzbudzać elektrony z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, promieniowanie podczerwone może jonizować donory, tj. wzbudzać elektrony do pasma przewodnictwa, co prowadzi do pojawienia się relaksacji spin-sieć za pośrednictwem elektronów przewodnictwa). Czułość jest tu tak duża, że proponowano wykorzystanie Si dotowanego fosforem jako detektorów podczerwieni. Trzeba jednak zaznaczyć, że przebieg tego procesu podobnie jak wpływ koncentracji, nie jest jeszcze dostatecznie wyjaśniony teoretycznie.

Przy badaniach słabszych procesów relaksacji  $T_X$  i  $T_N$  konieczne jest odpowiednie wzbudzenie układu spinowego i mierzenie czasu ustalania się równowagi. W temperaturach  $2,16^\circ\text{K}$   $T_x$  jest rzędu kilku godzin i nie zależy od pola magnetycznego i koncentracji. W zakresie temperatur od  $2,16$  do  $4,2^\circ\text{K}$   $T_x$  proporcjonalne jest do  $T^{-7}$ , zaś  $T_N$  tego rzędu co  $T_x$ , nawet większe. Pines sugerował, że proces relaksacji  $T_x$  pochodzi z wpływu drgań sieci na oddziaływania nadsubtelne przez modulację naprężeń.

Można i tu obliczyć szybkość relaksacji jak dla  $T_s$ . Udało się zmienić wartość  $T_x$  o rząd wielkości przez zastosowanie naprężeń jednoosiowych. Ciekawe jest, że istnieje duża rozbieżność w literaturze między podawanymi wartościami  $T_x$ . Może to być wynikiem różnych naprężeń powstałych przy przygotowaniu próbki. Warto przy tym zwrócić uwagę, że w zasadzie zależność czasów relaksacji od naprężeń może odnosić się i do innych układów paramagnetycznych.

Omawiane zjawiska rezonansowe w Si mają jeszcze dalsze znaczenie w szeregu zastosowań. Wspomnę tu przykładowo kilka. Jednym z ciekawszych zastosowań rezonansu płytkich donorów w Si są układy polaryzacji jądrowej. Wykorzystuje się tu omówiony fakt, że czasy relaksacji spinowej są bardzo długie i można łatwo uzyskać inwersje obsadzeń poziomów przez przejścia adiabatyczne. Można ogólnie stwierdzić, że da się uzyskać dowolne „przetrasowanie” obsadzeń różnych poziomów, a więc i uprzywilejować poziomy o danym  $m_I$ , co odpowiada polaryzacji jąder. Układy takie zostały omówione w kilku pracach i wypróbowane doświadczalnie. Nie będę ich opisywać szczegółowo. Różnica obsadzeń dwu poziomów  $m_I$ , a więc polaryzacja jądrowa odpowiadająca elektronowemu rozkładowi boltzmanowskiemu wiąże się z czasami relaksacji  $T_x$ . Ponieważ, jak wspomniano,  $T_x$  można znacznie skrócić przez poddanie układu naprężeniom, uzyskuje się tu metodę regulowania stopnia polaryzacji jądrowej.

Wykorzystuje się również zjawiska rezonansów do wyznaczania stałych jądrowych, momentu jądrowego izotopów, współczynników struktury nadsubtelnej, wymaga to jednak już zastosowania rezonansu podwójnego. Możliwość uzyskiwania inwersji obsadzeń nasuwa oczywiście myśl o maserze półprzewodnikowym. Układ taki zaproponowali Cambrisson, Honig i Townes w roku 1960. Inwersję uzyskiwać można przez szybkie przejścia adiabatyczne.

Doświadczalny efekt uzyskała grupa Bell Laboratory w 1961 roku stosując izotopowo oczyszczony krzem, w którym zredukowana została o rząd wielkości szerokość linii rezonansowej.

### c) „Płytkie“ poziomy domieszkowe w Ge

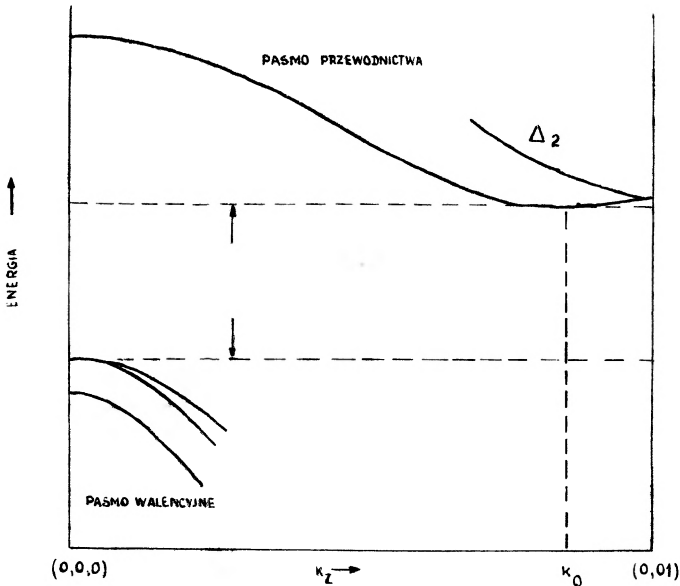
Ze względu na podobieństwo struktury Si i Ge wydawałoby się, że i zjawiska rezonansowe w tych materiałach winny być analogiczne. Jednak różnice ilościowe wielkości charakteryzujących kryształ (np. inne położenie minimów pasma przewodnictwa, większe sprzężenia spin-orbita, większe orbity donorowe itp.) powodują, że informacje uzyskane dotąd z badań *EPR* dla germanu są bardziej ograniczone. Już odkrycie zjawiska *EPR* w germanie nastąpiło dużo kłopotów i nastąpiło po wielu nieudanych próbach w 1959 roku (Feher i współpracownicy). Trudności w badaniach powodują znaczna szerokość i anizotropia linii rezonansu. Widmo rezonansu „płytkich“ domieszek donorowych (fosforu i arsenu) składa się z jednej linii struktury subtelnej, przy czym  $g$  mało różni się w zależności od rodzaju domieszki. Jednak anizotropia ( $g_{\parallel} - g_{\perp}$ ) jest znacznie większa w Ge, aniżeli w Si. Wartości  $g_{\parallel} - g_{\perp}$  dochodzą do 1, podczas gdy jak widzieliśmy w Si są rzędu  $10^{-3}$ . Wynikiem tego jest silny wpływ nawet bardzo słabych naprężeń, jakie obserwuje się przy dyslokacjach i innych niedoskonałościach kryształu. Naprężenia te działające w różnych przypadkowych kierunkach powodują rozszerzenie anizotropowe linii rezonansu. W Si efekt ten jest do zaniedbania. W Ge jedynie, gdy stałe pole magnetyczne przyłożone jest w kierunku osi [1,00] kryształu, mechanizm ten nie działa i przy jednoosiowym naprężeniu linia jest dostatecznie wąska dla obserwacji. Przy bardzo niskich koncentracjach donorów obserwuje się strukturę nadsubtelną, co pozwala ocenić wartość  $|\psi(0)|^2$  i wykazuje, że stan podstawowy donora jest i tu singletem.

Czasy relaksacji spin-sieć dla germanu są znacznie krótsze aniżeli dla krzemu, co jest również wynikiem większego przesunięcia współczynnika  $g$ . Badania  $T_s$  w Ge potwierdziło teorię Roth i Hasegawy o proporcjonalności szybkości relaksacji  $1/T_s$  do  $(g_{\parallel} - g_{\perp})^2$ .

### d) Rezonans „płytkich“ poziomów domieszkowych akceptorowych w Si i Ge

Odkrycie rezonansu elektronowego dla kryształu krzemu dotowanego pierwiastkami III grupy, a więc zawierających płytkie poziomy akceptorowe, nastąpiło dopiero w roku 1960. Przyczyną trudności było i tu rozszerzenie linii w wyniku, jak można sądzić, struktury pasma walencyjnego (rys. 5), w szczególności przy  $k = 0$ . Degeneracja jest tu skutkiem pewnych naprężeń wewnętrznych w kryształach i pasmo walencyjne wykazuje w zasadzie rozszczepienie na wiele poziomów. W polu magnetycznym indukowane są więc przejścia między wieloma parami, o odległościach rzędu rozszczepień zeemanowskich. Powoduje to rozmycie linii rezonansowych. Dodatkową przyczyną poszerzenia linii są krótkie czasy relaksacji spin-sieć przy bliskich pasmach. Dopiero nałożenie na kryształ bardzo silnego naprężenia jednoosiowego, w porównaniu z wewnętrznymi naprężeniami, pozwoliło zmniejszyć poszerzenie linii i zaobser-

wować linie rezonansu. Powoduje ono bowiem rozszczenie pasma przy  $k = 0$  i wydłużenie czasu relaksacji, przy czym działania wewnętrzne w kryształach prowadzą się do efektu drugiego rzędu. Stosując tę metodę obserwowano widmo rezonansu dla domieszek B, Al, Ga i In w Si (widmo Si dotowanego borem — rys. 6).



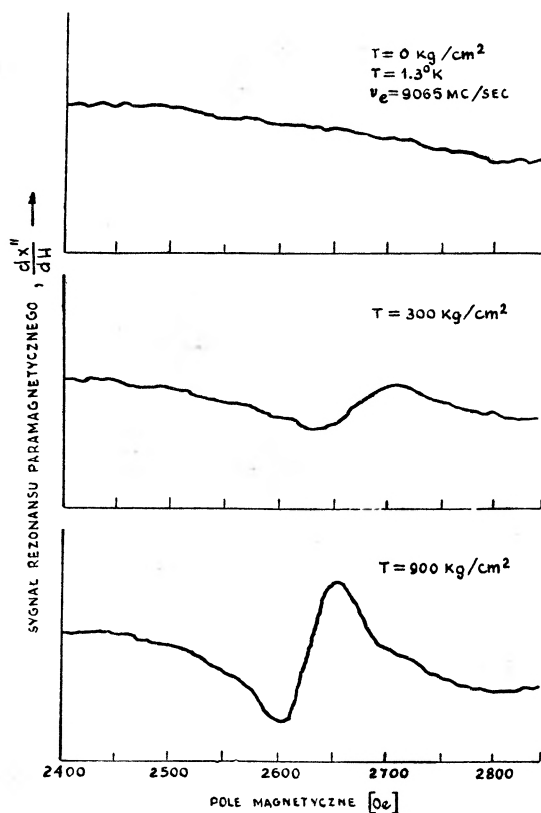
Rys. 5

Efektywny współczynnik  $g'$  takiej linii wyraża się zależnością:

$$(g')^2 = (g'_{\parallel})^2 \cos^2 \vartheta + (g'_{\perp})^2 \sin^2 \vartheta .$$

$\vartheta$  — kąt między osią ciśnienia skierowanego wzdłuż głównego kierunku kubycznego kryształu i polem magnetycznym. Widma rezonansu można interpretować na podstawie rozszczenia (w wyniku naprężenia mechanicznego) stanu  $I = 3/2$  na dublety  $m_s = \pm 1/2$  i  $m_s = \pm 3/2$ . Przejście rezonansowe zachodzi między stanami  $m_s = -1/2$  i  $m_s = +1/2$ , przejście  $\pm 3/2$  jest wzbronione w wyniku dużego rozszczenia w polu zerowym. Przejścia  $m_s = \pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$  zależą bardzo od naprężeń. Badane były zależności czasów relaksacji od temperatury. Stwierdzono gwałtowne zwiększanie się szybkości relaksacji w temperaturach  $T \geq 4,2^\circ \text{K}$  i przy zmniejszeniu ciśnienia.

W germanie nie zaobserwowano dotąd zjawiska rezonansu elektronowego przy domieszkach akceptorowych. W związku ze zwiększonymi orbitami „płytkich“ domieszek należy tu, jak się przypuszcza, zmniejszyć koncentrację akceptorów, aby uniknąć oddziaływania między nimi i użyć naprężeń większych jak w krzemie. Z obliczeń teoretycznych wynika bowiem bardzo krótki czas relaksacji spin-sieć.



Rys. 6

## II. 2. „Głębokie“ poziomy domieszkowe w Si i Ge

„Głębokie“ poziomy domieszkowe w Si tworzą jony metali przejściowych, albowiem ich energia jonizacji jest rzędu przerwy energetycznej pasma wzbudzonego i model wodoropodobny nie daje się tu zastosować. Charakterystyczna jest jednak słaba rozpuszczalność tych domieszek w kryształach Si ( $10^{14}$ — $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). Zaletą badań tego typu centrów w kryształach Si stanowi możliwość wtrącania ich z różnymi wartościami ładunków, np. domieszki manganu  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Mn}^+$ ,  $\text{Mn}^0$ ,  $\text{Mn}^-$ . Uzyskuje się to technologicznie przez dyfuzję atomów badanego metalu przejściowego do kryształu Si, uprzednio odpowiednio dotowanego płytkami donorami lub akceptorami, w odpowiednio dobranych ilościach (płytkie akceptory służą do wytwarzania jonów dodatnio naładowanych, donory — ujemnych).

Istnieją dane o rezonansie elektronowym atomów grupy  $3d$  (żelaza) i niektórych grupy  $4d$  (palladu) i  $5d$  (platyny). Brak dotąd wyników dla grupy metali ziem rzadkich.

Badania *EPR* okazały się bardzo owocne dla określenia rozpuszczalności, własności elektrycznych jonów metali grup przejściowych, ich położenia w sieci krystalicznej i struktury elektronowej. Najwięcej danych jest o domieszkach

metali grupy żelaza. Od 1959 roku, kiedy uzyskano pierwsze dane o *EPR* żelaza w krzemie (Ludwig, Woodbury, Carlson), wykonano badania na domieszkach Fe, Mn, V, Cr i Ni o różnym stopniu jonizacji. W krzemie uzyskuje się przy tym różne ułożenie tych jonów i badane są one zarówno w położeniach węzłów, jak i międzywęzłowych. Badano również pary domieszkowe wytwarzane przez równoczesne dotowanie kryształu atomami grupy żelaza i domieszek akceptorowych. Na podstawie tych badań można było wyznaczyć stałe hamiltonianu spinowego. Z danych wynika, że dla wielu jonów

POKOZENIE JONU W SIECI

JON	MIĘDZYWĘZŁOWE						W WĘZLE	
	V <sup>2+</sup>	Cr <sup>+</sup> Mn <sup>2+</sup>	Cr <sup>0</sup> Mn <sup>+</sup>	Mn <sup>0</sup> Fe <sup>+</sup>	Mn <sup>-</sup> Fe <sup>0</sup>	Ni <sup>+</sup>	Cr <sup>0</sup> Mn <sup>+</sup>	Mn <sup>2-</sup>
KONFIGURACJA	3d <sup>3</sup>	3d <sup>5</sup>	3d <sup>6</sup>	3d <sup>7</sup>	3d <sup>6</sup>	3d <sup>9</sup>	3d <sup>2</sup>	3d <sup>5</sup>
WYPEŁNIENIE ORBITY 3d	$\left\{ \begin{array}{l} e = \text{:::} \\ t_2 = \text{:::} \end{array} \right.$						$\left\{ \begin{array}{l} t_2 = \text{:::} \\ e = \text{:::} \end{array} \right.$	
S	3/2	5/2	2	3/2	1	1/2	1	5/2
L'	0	0	1	1	0	-	0	0
J	3/2	5/2	1,2,3	1/2, 3/2, 5/2	1	1/2	1	5/2

Rys. 7

współczynnik rozszczepienia  $g$  ma wartość zbliżoną do swobodnego elektronu, w pewnych jednak przypadkach dla jonów, których stan podstawowy wykazuje zwyrodnienie orbitalne, wykryto znaczne przesunięcie  $g$ . Uzyskane doświadczenia wartości wyjaśniono na podstawie modelu fenomenologicznego, który oparty jest na zasadach wypełniania powłoki 3d. Elektron tej powłoki może mieć moment pędu 2 i stąd 5 stanów orbitalnych, które w kryształach o symetrii tetraedycznej rozszczepiają się na dublet  $e_1$  i tryplet  $t_2$ , z których każdy jest dwukrotnie zwyrodniały spinowo. Różnica poziomów dubletu i trypletu jest mała i wypełnianie poziomów następuje zgodnie z prawem Hundta. Schemat modelu struktury jonów grupy żelaza podano na rys. 7. Dla przypadku jonów, których stan podstawowy nie ma zwyrodnienia orbitalnego, można obserwować linie *EPR* w wyższych nieco temperaturach (nawet do ciekłego azotu).

Ciekawe są badania w przypadku międzywęzłowego położenia jonów w kryształach. Jon otoczony jest wówczas przez 4 najbliższe atomy krzemu ( $r_1 = 2,35 \text{ \AA}$ ) i 6 dalszych sąsiadów ( $r_2 = 2,7 \text{ \AA}$ ). Należy tu uwzględnić po-



krywanie się i hybrydyzację orbit  $e$  i  $t_2$  jonu domieszkowego z orbitami atomów krzemu.

W wyniku różnej symetrii i odległości najbliższych i dalszych sąsiadów różne są wiązania (orbity najbliższych atomów Si mogą dać wiązania  $\sigma$  z orbitami  $t_2$  jonu domieszkowego, dalszych wiązania  $\sigma$  tylko z orbitami  $e$ ).

Tego typu oddziaływania na elektrony orbity  $d$  osłabia oddziaływanie z jonom centralnym. Stany  $t_2$  mają mniejszą energię od stanów  $e$  i mniej wpływają na  $g$ . Pomijając szczegółową analizę tych układów podaną w literaturze, warto zauważyć, że możliwość wyróżnienia położenia jonów domieszkowych sieci i tego typu badań ma szczególne znaczenie dla poznania oddziaływań pola krystalicznego.

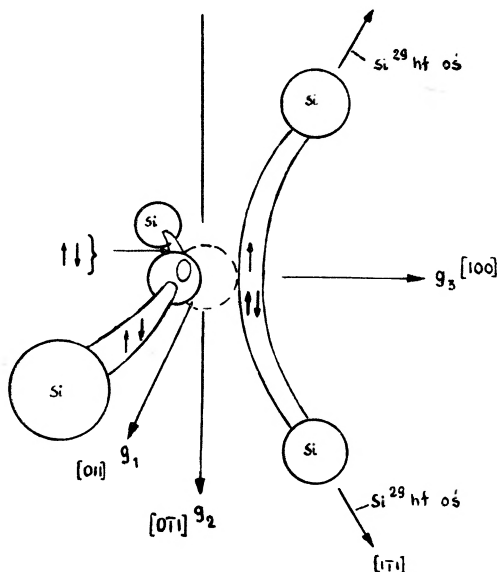
Ciekawe wyniki dają tu również podjęte w 1961 roku badania wpływu pola elektrycznego zewnętrznego na własności rezonansowe, dające szereg dodatkowych danych (obserwuje się tu rozszczepienie i przesunięcie linii).

W germanie rezonans spinowy głębokich stanów domieszkowych obserwowany był dla znacznie mniejszej ilości przypadków niż w krzemie. Dokładniej opracowane są dane dla magnezu i niklu, przy czym pomiary elektryczne i optyczne wykazują, że są to domieszki o charakterze akceptorowym. Przyczyną tego węższego zakresu badań są bezspornie trudności technologiczne (mniejsza rozpuszczalność jonów metali przejściowych) i pomiarowe, wobec krótszych czasów relaksacji. Tym niemniej przeprowadzone pomiary zwłaszcza dla  $Mn^{2+}$  i  $Ni^{2+}$  dały bardzo ciekawe wyniki.

### II. 3. Centra paramagnetyczne defektów kryształu

Effekt *EPR* w kryształach występuje również jak wiadomo przy defektach kryształu, które mogą stanowić zarówno wakancje, tj. nieobsadzone węzły sieci i atomy międzywęzłowe, jak i defekty wywołane zerwanymi wiązaniami, powstałymi przy napromieniowaniu kryształu. W krzemie powstają one przy naświetlaniu elektronami, neutronami, promieniami  $\gamma$  i  $X$ . Doświadczenia *EPR* wykazały, że w większości przypadków mamy tu do czynienia z defektami złożonymi, które mogą zawierać i atomy domieszek. Od czasu pierwszych prac w latach 1955 dla Si napromieniowanego neutronami przeprowadzono szereg badań i dysponujemy już dziś obszernym materiałem w tej dziedzinie. Warto zaznaczyć szczególne znaczenie metody *EPR* do badań napromieniowanych kryształów półprzewodnikowych, wobec szerokiego rozwoju ich zastosowań (np. wzbudzanych elektronami kryształów do emisji promieniowania). Analiza danych doświadczalnych *EPR* podana została dla różnego typu centrów. Na podstawie widma można było ustalić modele poszczególnych centrów, których rodzaj zależy od stosowanego promieniowania i jego energii oraz typu kryształu. Wykonane badania wyznaczają tensor  $g$ , stałe subtelnej struktury i na tej podstawie określa się charakter centrum. Na rysunku 8 podajemy przykładowo model centrum  $A$  zawierającego tlen, uzyskiwanego przy napromieniowywaniu Si elektronami w temperaturach pokojowych. Tlen lokowany jest międzywęzłowo i tworzy wakancje. Osie pary mają kierunek  $[1, 0, 0]$ , z 4 ato-

mów Si dwa wiążą się z tlenem, a dwa ze sobą. Elektron bez pary lokuje się na orbicie antysymetrycznej ostatniej pary Si. Model wykazuje konieczność obecności donorów dla wytworzenia tego typu centrum.



Rys. 8

Zajęliśmy się szerzej nieco zjawiskami związanymi z rezonansem paramagnetycznym w krzemie i germanie ze względu na to, że są one najbardziej rozwinięte i stanowią przykład tego, co chciałoby się uzyskać dla wszystkich innych materiałów półprzewodnikowych, oraz przede wszystkim dlatego, że są one obrazem celowego współdziałania technologii, teorii i eksperymentu.

### III. Badania metodą EPR innych półprzewodników

W ostatnich latach wiele prac poświęcono poszukiwaniu efektów rezonansowych i w innych półprzewodnikach, w szczególności w węglu — w postaci grafitu i diamentu i w związkach półprzewodnikowych typu  $A_{III}B_V$  i  $A_{II}B_{VI}$ . Wyniki tych badań nie są jednak w obecnym stadium tak rozpracowane ani pod względem eksperymentalnym, ani teoretycznym jak dla krzemu czy nawet germanu. Jesteśmy tu w stadium raczej jeszcze poszukiwań i gromadzenia danych doświadczalnych.

Omówię bardzo krótko stan tych badań.

#### 1. Węgiel, węgiel krzemu, węgiel boru i bor

O rezonansie elektronowym węgla wśród kryształów półprzewodnikowych wspomina się ze względu na podobieństwo struktury pasmowej diamentu z krzemem i germanem. W zasadzie diament jest izolatorem o przerwie ener-

tycznej  $\sim 6$  eV. Atomy węgla w graficie charakteryzuje ciasne upakowanie w sieci heksagonalnej, tworząc one słabo ze sobą związane. Nośniki poruszają się swobodnie wzdłuż tych słoje w wyniku zachodzenia na siebie pasma walencyjnego i przewodnictwa. W graficie obserwowano również rezonans swobodnych elektronów przewodnictwa. Charakterystyczna jest przy tym anizotropia  $g$ . Obserwowano zwiększony sygnał w polikrystalicznym graficie napromieniowanym neutronami. W diamencie uzyskano sygnały rezonansu przy domieszce azotu  $^{14}\text{N}$ , który stanowi „głęboką“ domieszkę donorową. Uzyskano efekt również przy napromieniowaniu kryształów neutronami.

Strukturę nadsubtelną obserwuje się w wyniku oddziaływania z izotopem  $^{13}\text{C}$ . Wg modelu Smitha i współautorów elektron donorowy atomu azotu, umiejscowionego w węźle sieci, znajduje się na orbicie antysymetrycznej związanej z najbliższym węglem.

Węgiel krzemu jest materiałem pośrednim leżącym jak gdyby między czystym krzemem i diamentem. Jego przerwa energetyczna jest rzędu  $\sim 3$  eV. Krystalizuje w różnych postaciach, zawsze jednak z układem tetraedycznym atomów. Rezonans badany był w postaci heksagonalnej  $\alpha\text{-SiC}$ . Uzyskano efekt przy poziomach domieszkowych „płytkich“ donorów N i akceptorów B i Al. Wyniki są podobne do otrzymanywanych dla krzemu. Ciekawe są badania widma *EPR* SiC dotowanego borem w przypadkach jego różnej lokalizacji w sieci. Linie rezonansowe dają tu strukturę nadsubtelną wskazującą na to, że atomy boru podobnie jak azotu zastępują w  $\alpha\text{-SiC}$  atomy węgla. Stwierdzono też strukturę nadsubtelną związaną z izotopem  $^{11}\text{B}$ .

W ostatnich latach 1964—1965 sygnalizowano uzyskanie efektu rezonansu w borze (Geist 1964 i badania własne). Bor ma bardzo skomplikowaną strukturę sieci krystalicznej dotąd jeszcze dokładnie nie rozpracowaną. Sygnał rezonansu obserwuje się już w temperaturach pokojowych, przy czym nie wykazuje on subtelnej struktury. Geist przypisuje powstanie tego sygnału domieszce węgla występującej zazwyczaj w borze, względnie zanieczyszczeniom węglikiem boru. Z wykonanych prac własnych wynika, że sygnał uzyskuje się również przy zanieczyszczeniach krzemem, żelazem, chromem. Linie są przy tym dość szerokie i zachodzące na siebie. Ze względu na trudności technologii boru, uzyskania czystych monokryształów i defektów związanych z przemieszczeniami, identyfikacji linii dla poszczególnych centrów i ich interpretacji nie dało się dotąd uzyskać. Tym niemniej posiadane materiały wskazują na duże możliwości zastosowania tu *EPR* do bliższego poznania tego materiału.

## 2. Związki $A_{\text{III}}B_{\text{V}}$

Związki półprzewodnikowe atomów grupy III (B, Al, Ga, In) i V (P, As, Sb) mają bardzo ważne znaczenie w teorii i praktyce półprzewodników i są ostatnio szeroko badane różnymi metodami. Rezonans elektronowy został zaobserwowany po raz pierwszy przez Bemskiego w 1960 roku w antymonku indu InSb na elektronach przewodnictwa. Przy bardzo wąskiej przerwie energetycznej (0,17 eV przy 300°K) i małej masie efektywnej ( $m^*/m = 0,013$ ) energia jonizacji donorów jest bardzo mała. Donory są zjonizowane nawet w tempera-

turach helowych. Jak przewidywali teoretycznie L. Roth i współpracownicy, wartość współczynnika  $g$  winna wynosić — 50.

Uzyskana przez Bemskiego wartość doświadczalna zmienia się w granicach od  $-50,7$  do  $-48,8$  w zależności od koncentracji (od  $2 \times 10^{14}$  do  $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ). Jest to zgodne z teorią przy uwzględnieniu zmian masy efektywnej  $m^*$  w zależności od położenia poziomu Fermiego. W ten sposób rezonans elektronowy daje możliwość pomiaru odchyleń powierzchni pasma przewodnictwa od kształtu parabolicznego.

Badano również elektronowy rezonans w fosforu galu (GaP) z domieszką manganu i żelaza. Widmo żelaza składa się z 5 linii struktury nadsubtelnej o  $g \approx 2$ , a więc bliskim swobodnego elektronu. Podobną wartość uzyskano dla domieszki manganu. Można na tej podstawie sądzić, że jony Fe są w stanie  $^6S$ . Linie subtelnej struktury dla manganu nie są obserwowane, jak się wydaje z powodu ich rozszerzenia. W ostatnim okresie (1962—1964) sygnalizowano o uzyskaniu widma *EPR* w arsenku galu (GaAs) dotowanym manganem, żelaza i niklem oraz cynkiem i kadmem. Uzyskane wartości  $g$  są zgodne z teoretycznymi wzorami L. Roth.

Trudności w badaniach spowodowane są, jak już wspomniano, niedoskonałością technologii, co przy tak czulej metodzie ma już decydujące znaczenie.

### 3. Związki $A_{II}B_{VI}$

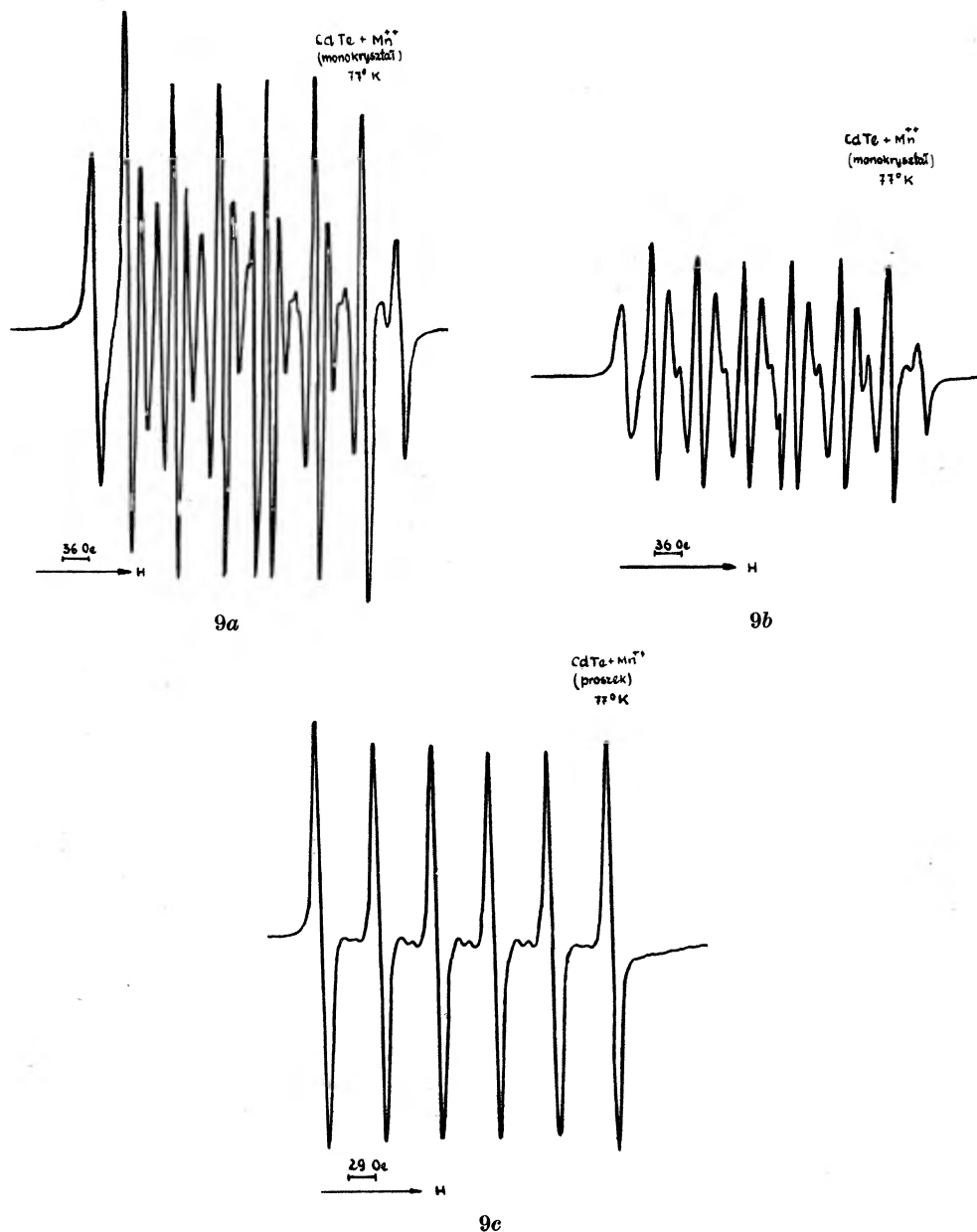
Ze względów wspomnianych uprzednio, badania metodą *EPR* związków  $A_{II}B_{VI}$  grupy II (Cd, Zn, Mg) i VI (S, Se, Te) rozwijają się stosunkowo wolno mimo, że jako materiały półprzewodnikowe są one opracowywane w wielu ośrodkach, a np. ZnS był pierwszym materiałem, na którym efekt *EPR* został zaobserwowany. Zasadnicze zagadnienie polega tu na uzyskaniu dobrych monokryształów z odpowiednimi domieszkami. Niektóre kryształy tej grupy, np. ZnSe, ZnTe, CdTe mają sieć kubiczną, spotykamy sieć heksagonalną, np. w CdS czy CdSe; ZnS krystalizuje zarówno w jednym, jak i drugim rodzaju.

W zasadzie do kryształów tej grupy można by zaliczyć i MgO, bardzo zresztą interesujący z punktu widzenia *EPR* i szeroko badany, ze względu jednak na typowo jonowy charakter kryształu, różny od omawianych tu materiałów, zajmować się nim nie będziemy.

Centra paramagnetyczne zbadane metodą *EPR* dla materiałów grupy  $A_{II}B_{VI}$  stanowią jony domieszkowe metali przejściowych, grupy  $3d$  żelaza, grupy  $4f$  metali ziem rzadkich, lub też „płytkie“ centra domieszkowe donorowe. Badano widma *EPR* kryształów CdS dotowanego żelazem, manganem, kobaltem, wanadem, chlorem, określając na podstawie struktury tych widm stałe hamiltonianu spinowego dla poszczególnych jonów domieszek. Uzyskano również efekty rezonansowe dla kryształów siarczku cynku (CdS), selenku cynku (ZnSe) i telurku cynku (ZnTe) dotowanych manganem, kobaltem, wanadem i pierwiastkami ziem rzadkich europem i gadolinem. Badany był również mangan w CdTe. Na podstawie tych pomiarów określono charakterystyki jonów metali

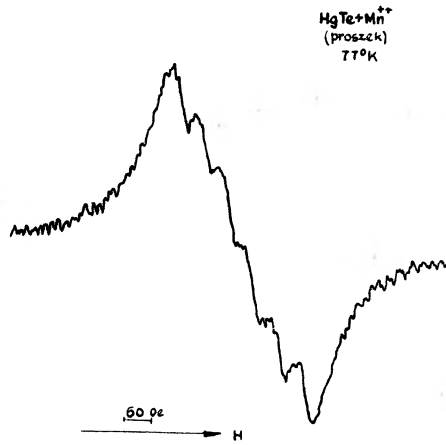
grup przejściowych w tych kryształach, co ma ważne znaczenie dla określenia oddziaływania pola krystalicznego.

Znane są również (1963 r.) efekty rezonansowe elektronów przewodnictwa. W zasadzie wszystkie omawiane pomiary prowadzone były w temperaturach helowych, rozszerzenie linii i skrócenie czasów relaksacji w temperaturach wyższych nie pozwalały na uzyskanie dobrze rozdzielonego widma. W naszych

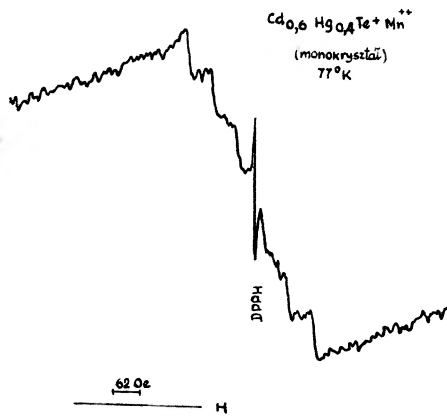


Rys. 9a, b, c

pracach zajęliśmy się grupą kryształów CdTe i HgTe oraz ich mieszaninami  $Cd_xHg_{1-x}Te$  domieszkowanymi jonami grupy żelaza. Uzyskano dotąd wyniki dla domieszki manganu. Mangan w kryształach CdTe badany był już uprzednio przez Lambego i Kikuchi'ego i uzyskali oni widmo w temperaturach helowych. W wyższych temperaturach nie uzyskano struktury subtelnej. Uzyskane w Instytucie przez grupę dr Giriata kryształy o dużej czystości



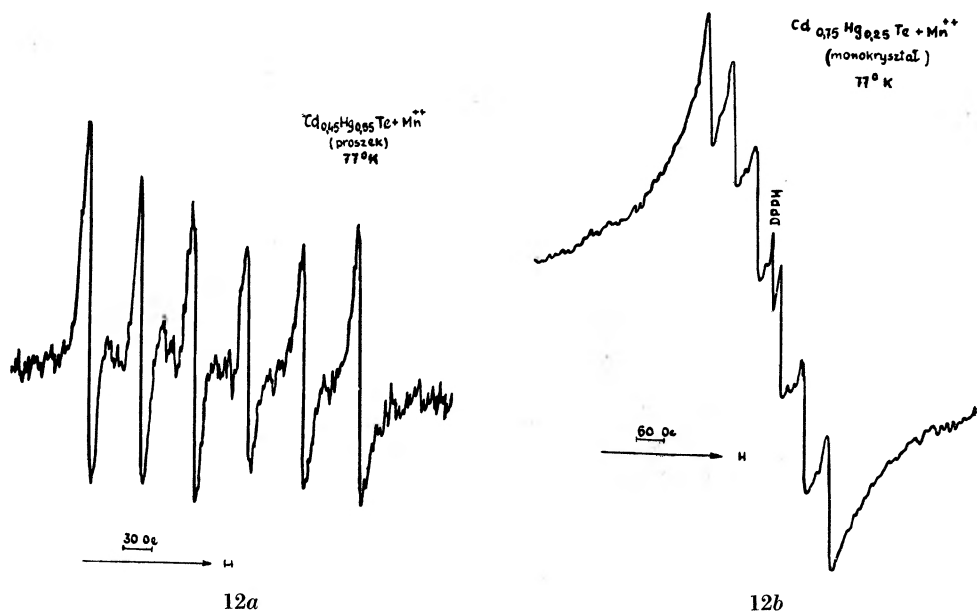
Rys. 10



Rys. 11

pozwoili uzyskać pełne rozszczepienie widma już w temperaturach azotowych (rys. 9). Omówienie dokładnych pomiarów tego związku podane zostanie oddzielnie. Ciekawe wyniki uzyskaliśmy dla związków  $Cd_xHg_{1-x}Te$  z Mn. Badaniem własności półprzewodnikowych i technologią tych materiałów zajmuje się grupa Prof. Sosnowskiego w Zakładzie Półprzewodników Instytutu Fizyki. Mimo że prace EPR w tych materiałach nie są jeszcze zakończone, chciałam tu zasygnalizować pewne ich wyniki. Uzyskano rezonans elektronowy w HgTe dotowanym manganem już w temperaturach 77°K. Ze względu na

małą masę efektywną i przerwę energetyczną efekt ma charakter metaliczny, pomiary prowadzono w materiale sproszkowanym. Krzywa rezonansu podana jest na rys. 10. W mieszaninach typu  $Cd_xHg_{1-x}Te$  z manganem charakter krzywej zależy oczywiście od zawartości składników (rys. 11 i 12). Prowadzone wstępnie prace w helu wykazują tu możliwość uzyskania dobrego rozszereżenia linii i obserwacji subtelnej struktury. Prace te są w toku.



Rys. 12a, b

#### IV. Zakończenie

Jak widać z tego krótkiego ogólnego przeglądu badania *EPR* w półprzewodnikach są bardzo owocne zarówno z punktu widzenia teorii i technologii tych materiałów, jak też z punktu widzenia lepszego poznania zjawisk rezonansowych dla jonów metali grup przejściowych w polu krystalicznym. Trudności badań doświadczalnych są, jak już wspomniałam, bardzo duże. Konieczne jest stosowanie w zasadzie temperatur helowych. Ze względu na duże stosunkowo przewodnictwo i straty w domieszkowanych materiałach półprzewodnikowych, stawiane są bardzo wysokie wymagania dla jakości aparatury — wymagana jest maksymalnie duża czułość, duża zdolność rozdzielcza i specjalne urządzenia dodatkowe. W niektórych stosowanych aparatach dobroć wnęki przekracza 20 000. Podobnie specjalnych metod wymagają pomiary czasów relaksacji. Aparaturą uzupełniającą badania są *ENDOR* i rezonans cyklotronowy. Nielatwa jest również oczywiście technologia przygotowywania próbek odpowiednich do tych badań — dających optymalne warunki pracy.

Jak jednak wiadomo, nigdy trudności tego typu nie przeszkadzały naukowcom w rozwoju absorbujących ich badań i stąd można przypuszczać, że i badania rezonansowe półprzewodników będą się rozwijać do całkowitego „wyżyłowania“ wszystkich możliwości.

#### The Application of *EPR* Method for the Research of Semiconductors

*Abstract:* An analysis of the possibilities of applying *EPR* for testing semiconductors is given and the results obtained for the different groups of these materials are reviewed briefly.

Particular attention is turned to the work conducted with  $A_{II}B_{VI}$  semiconductors. Presented are the author's own results obtained for semiconductors of the  $Cd_xHg_{1-x}$ . The type with admixtures of ions of the iron group and, in particular, for manganese at the temperature of liquid nitrogen. The preliminary problem associated with *EPR* tests in boron are discussed.



# **ELEKTRONIKA KWANTOWA**

*Tadeusz Skaliński*

Instytut Fizyki PAN i Katedra  
Optyki Instytutu Fizyki  
Doświadczalnej UW

## Fizyczne aspekty zjawisk i procesów badanych metodą pompowania optycznego

Wiadomo, że metody czysto optyczne pozwalają na uzyskiwanie orientacji paramagnetycznej (elektronowej, elektronowo-jądrowej lub w szczególnych przypadkach czysto jądrowej) w zbiorze atomów w stanie pary oraz na optyczną detekcję rezonansu magnetycznego zastosowanego do takiego zbioru atomów zorientowanych.

Metoda optyczna uzyskiwania orientacji paramagnetycznej polega na wzbudzaniu atomów pary badanej światłem o odpowiedniej polaryzacji. Użykuje się w ten sposób wybiórcze obsadzenie pewnych określonych podpoziomów zeemanowskich, a więc orientację i przygotowanie układu do zastosowania rezonansu magnetycznego [1—7]<sup>1</sup>. To tzw. pompowanie objaśnimy na przykładzie atomu sodu (dla uzyskiwania orientacji w stanie podstawowym) oraz atomu rtęci (dla stanu wzbudzonego rezonansowego). Dla prostoty w obu przypadkach nie weźmiemy pod uwagę ewentualnego istnienia spinu jądrowego.

Schemat układu doświadczalnego i odpowiadający mu schemat przejść dla sodu przedstawiają rys. 1 i 2.

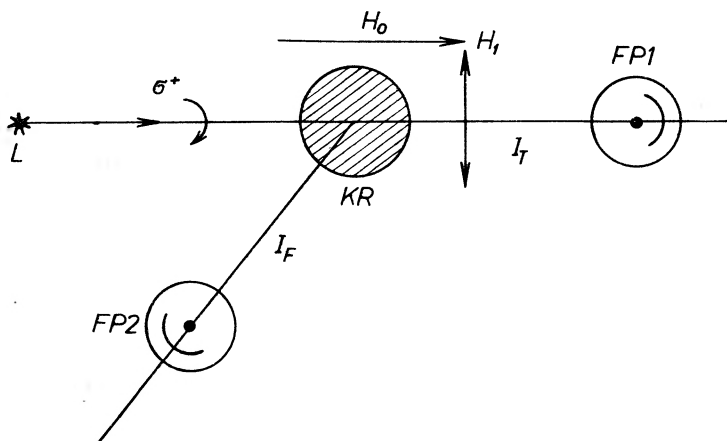
Światło z niskoprężnej lampy sodowej spolaryzowane kołowo (np.  $\sigma^+$ , a więc prowadzące do przejść z  $\Delta m_J = +1$ ) pada na komórkę wypełnioną parami sodu ( $p \sim 10^{-6}$  Tr) oraz gazem buforującym (np. He pod ciśnieniem  $\sim 1$  Tr), umieszczoną w polu magnetycznym  $H_0$  o kierunku zgodnym z kierunkiem wiązki pompującej. W chwili rozpoczęcia pompowania atomy są równo rozdzielone między podpoziomy zeemanowskie stanu podstawowego,

$$3^2S_{1/2} (|+\rangle \text{ o } m_J = +1/2 \text{ i } |-\rangle \text{ o } m_J = -1/2),$$

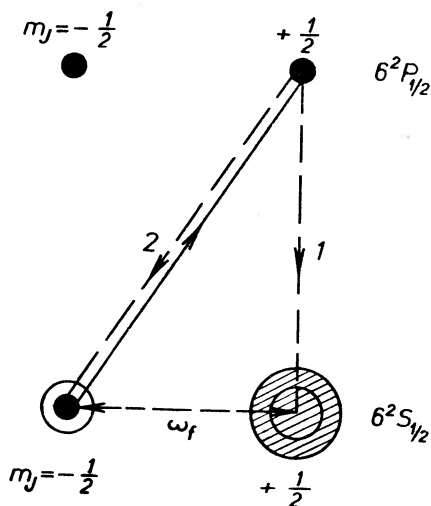
jednak z uwagi na reguły wyboru pochłaniają światło wzbudzające jedynie atomy znajdujące się w stanie  $|-\rangle$ . Po wzbudzeniu tylko część powraca do stanu wyjściowego, zaś pozostałe do stanu  $|+\rangle$ , w którym pozostają nie

<sup>1</sup> Zacytowane pozycje zawierają bardzo kompletny wykaz literatury związanej z tematem niniejszego artykułu.

absorbując promieniowania. W ten sposób obsadzenie stanu  $|+\rangle$  stopniowo wzrasta, aż do uzyskania rozkładu równowagi uwarunkowanego z jednej strony natężeniem promieniowania pompującego, z drugiej zaś procesami relaksacyjnymi. Wskutek ubytku, w miarę pompowania, liczby atomów pochłaniają-



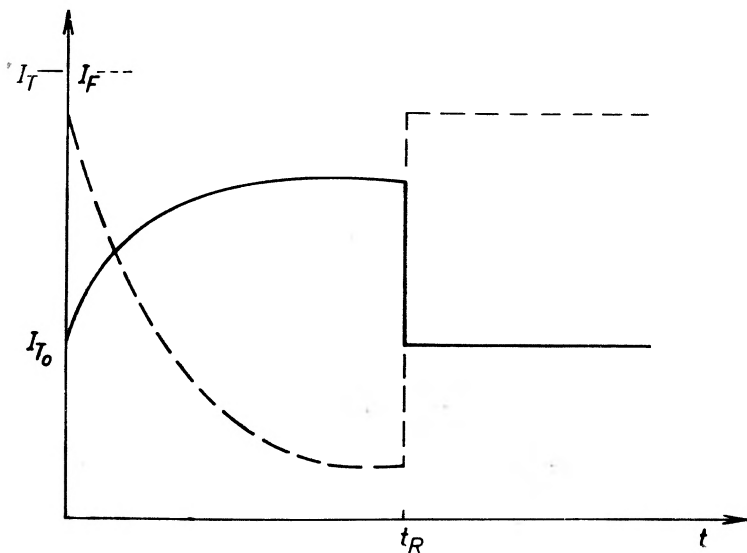
Rys. 1. Schemat aparatury do pompowania optycznego:  $L$  — lampa spektralna,  $KR$  — komórka rezonansowa,  $H_0$  — pole magnetyczne rozszczepiające stałe,  $H_1$  — pole magnetyczne oscylujące lub wirujące,  $FP1$  i  $2$  — fotopowielacze do pomiaru natężenia światła 1) przepuszczonego i 2) fluorescencji



Rys. 2. Schemat pompowania linią  $D_1$  dla atomu metalu alkalicznego bez spinu jądrowego

cych, natężenie światła przechodzącego przez komórkę wzrasta i ten wzrost może służyć za miarę uzyskanego stopnia orientacji. Gdy detekcja polega na badaniu sygnału fluorescencji, to w miarę wzrastającej orientacji natężenie jego maleje (oba przebiegi wniesione w funkcji czasu na rys. 3). Jeśli teraz zastosujemy pole oscylacyjne  $H_1$  o częstotliwości rezonansowej  $\omega_f$  przejścia między stanami  $|+\rangle$  i  $|-\rangle$  ( $\omega_f \hbar = g_f \beta_0 H_0$ ;  $\beta_0$  — jest magnetonem Bohra,  $g_f$  — stałą Landego

stanu podstawowego), to w wyniku jego działania nastąpi zmiana obsadzeń (zmniejszenie różnicy), natężenie wiązki przechodzącej zmaleje niemal do wartości pierwotnej i natężenie fluorescencji odpowiednio wzrośnie. Jeśli teraz przy ustalonej częstotliwości oscylatora wytwarzającego pole  $H_1$  będziemy powoli zamiatali obszar rezonansu zmieniając powoli  $H$  (to samo uzyskamy przy ustalonym  $H$  i powolnej zmianie  $\omega$ ), wówczas otrzymamy sygnał postaci przedstawionej na rys. 4. Krzywą o odwróconym przebiegu otrzymamy przy obserwacji fluorescencji rezonansowej.

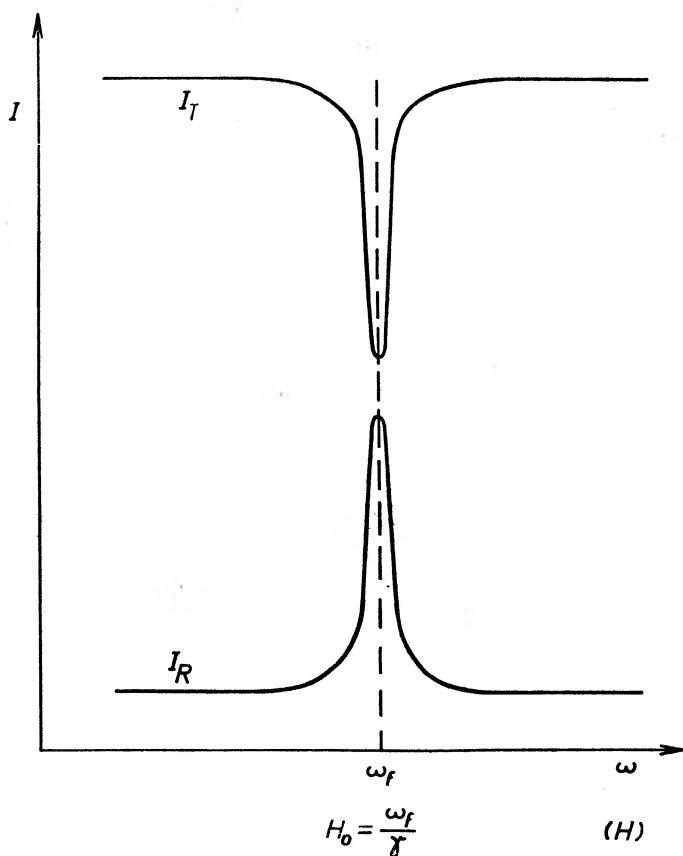


Rys. 3. Czasowy przebieg sygnału z aparatury przedstawionej na rys. 1 ( $I_T$  i  $I_F$  — natężenia wiązki przepuszczonej i fluorescencji odpowiednio). Pole rezonansowe zostaje włączone w chwili  $t_R$

Badania przeprowadzone tą metodą pozwalają na studia przebiegu rozszczepienia zeemanowskiego w funkcji pola zarówno dla przejść między podpoziomami należącymi do stanu o tym samym  $F$ , jak i dla przejść tzw. „nadsubtelnych“ między podpoziomami zeemanowskimi stanów o różnych  $F$  (w przypadkach rzeczywistych mamy do czynienia z przejściami między podpoziomami zeemanowskimi stanów rozszczepienia nadsubtelnego w polach, które powodują już częściowe odprężenie spinu jądrowego i całkowitego momentu pędu powłoki elektronowej — zatem rezonanse między kolejnymi podpoziomami są częściowo przesunięte względem siebie). Jako przykład widma rezonansowego otrzymanego tą metodą przytoczymy krzywą otrzymaną przez Kraińską dla potasu [8]. Widać tu zarówno rezonanse dla potasu  $K^{39}$  (przy większych amplitudach pola częstotliwości radiowej widoczne są przejścia wielokwantowe), jak i dwie najsilniejsze linie dla  $K^{41}$  występującego w potasie naturalnym, w zawartości 6,9% (rys. 5).

W obecności pola częstotliwości radiowej (jak wynika to np. z równań Blocha) układ zorientowany posiada nieznikającą składową poprzeczną makroskopo-

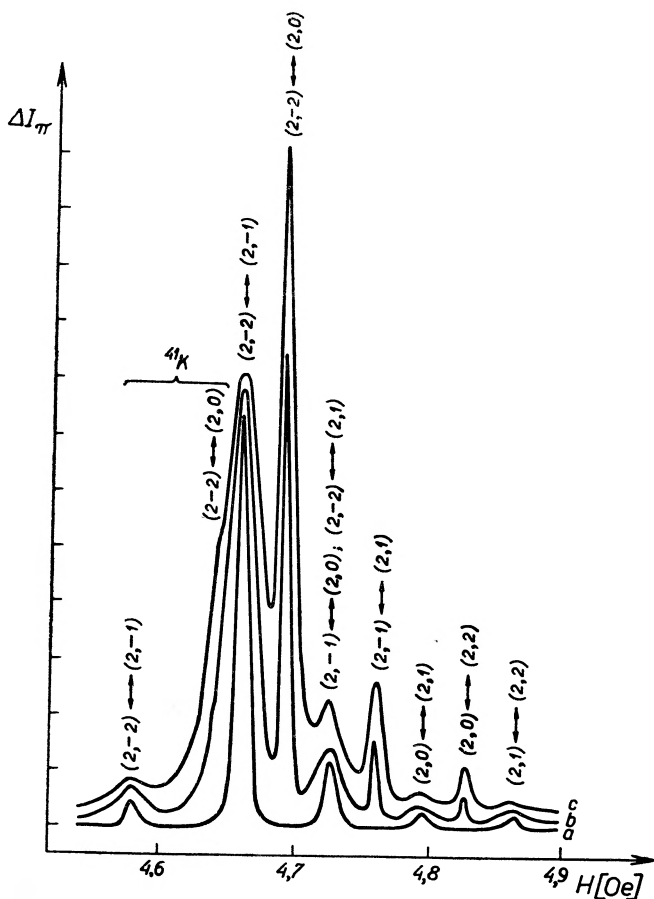
wego momentu magnetycznego, która wykonywa precesję dokoła kierunku  $H_0$  z częstością Larmora. To poprzeczne namagnesowanie stanowi istotę zjawiska rezonansu magnetycznego i główną przyczynę zjawisk, które będą w dalszym ciągu omawiane.



Rys. 4. Forma sygnału  $I_T$  i  $I_R$  przy zmiataaniu obszaru rezonansowego (bądź przez zmianę natężenia  $H$ , bądź częstości  $\omega$ )

Dla zilustrowania metody badań w stanie wzbudzonym rozważmy sytuację, gdy atomy parzystego izotopu rtęci umieszczone w słabym polu magnetycznym  $H_0$  wzbudzamy jedną ze składowych zeemanowskich linii rezonansowej 2537 Å (np. składową  $\pi$ ). Schemat doświadczenia przedstawiony jest na rys. 6a i 6b [9]. W nieobecności pola rezonansowego o częstości radiowej danej przez zależność  $\omega_e \hbar = g_e \beta_0 H_0 \rightarrow, \leftarrow$  ( $g_e$ -stała Landego stanu wzbudzonego) sygnał optyczny dochodzi tylko do fotopowielacza  $FP_2$ , bowiem fotopowielacz  $FP_1$  odbiera jedynie sygnał od przejść  $\sigma^\pm$ , a te w nieobecności pola rezonansowego nie mogą wystąpić. Jeśli teraz prądy obu fotopowielaczy zostaną wzajemnie skompensowane, to pojawienie się przejść  $\sigma$  zniszczy tę kompensację i pojawi się sygnał rezonansowy. Brossel wykazał, że forma krzy-

wej rezonansowej (wielkość sygnału optycznego w funkcji  $H_0$  przy określonej amplitudzie pola  $H_1$ ) daje się wyprowadzić ze wzoru Majorany (na prawdopodobieństwo przejścia spinu z określonej orientacji w inną pod działaniem pola magnetycznego) i pokazał na doskonałą zgodność uzyska-



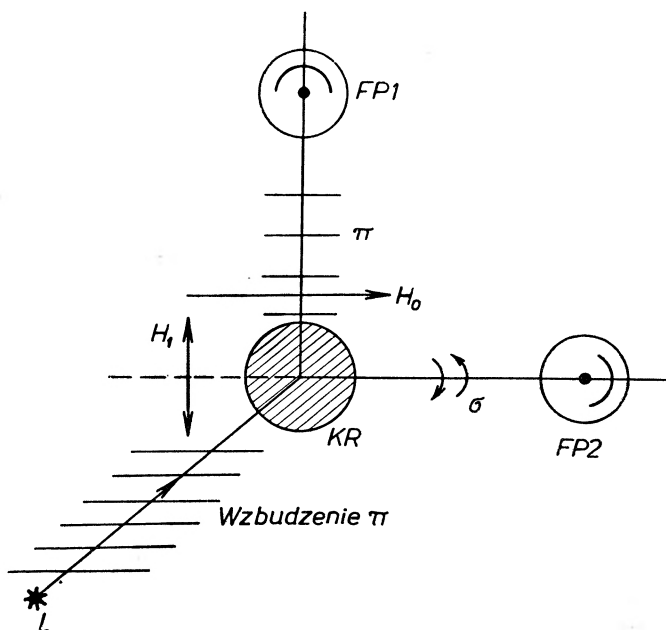
Rys. 5. Krzywe rezonansu magnetycznego dla potasu dla trzech wartości amplitud pola rezonansowego  $H_1$  (wg M. Kraińskiej-Miszczak)

nych wyników doświadczalnych z przewidywaniami teoretycznymi. Nie wchodząc obecnie w szczegóły tych doświadczeń (zostały one omówione dokładnie w [1]) przeanalizujemy sytuację z innego punktu widzenia. W omówionym dopiero co doświadczeniu dla rtęci, gdy oprócz optycznego wzbudzenia  $\pi$  i stałego pola magnetycznego o natężeniu  $H_0$  nie ma żadnych innych zaburzeń działających na atom (jak np. pole  $RF$ , zderzenia), wzbudzony zostaje stan czysty  $|0\rangle$  ( $m_J = 0$ ). Wzbudzony rezonans optyczny ma tę samą charakterystykę co promieniowanie wzbudzające. Gdy jednak atomy wzbudzone znajdują się w polu częstości radiowej  $\omega_e$  ( $\omega_e \hbar = g_e \beta_0 H_0$ ), to pole wywołuje szereg przejść

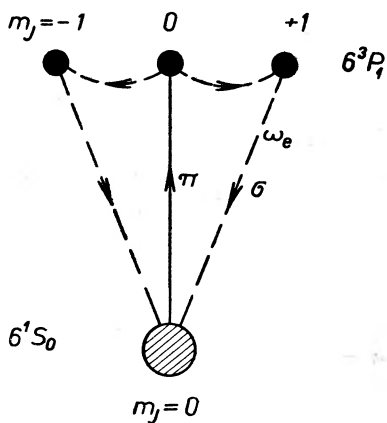
(absorpcje i emisje wymuszone), a sama jego obecność sprawia, że stan atomu, poprzednio czysty, stanie się teraz superpozycją wszystkich  $|m_J\rangle$ .

$$\psi = \sum_m a_m(t) |m\rangle$$

Mamy tu do odnotowania nie tylko fakt, że w promieniowaniu rezonansowym pojawiają się oprócz składowej  $\pi$  również i składowe  $\sigma^+$  i  $\sigma^-$ , ale przede wszyst-



6a



6b

Rys. 6. a) Schemat aparatury do badania podwójnego rezonansu.  $L$  — lampa rtęciowa,  $KR$  — komórka rezonansowa,  $H_0$  — pole magnetyczne rozszczepiające stałe,  $H_1$  — pole magnetyczne wirujące lub oscylujące,  $FP$  1 i 2 — fotonielasce do pomiaru natężenia promieniowania rezonansowego wysyłanego prostopadle do pola  $H_0$  (1) i w kierunku pola  $H_0$  (2). b) Schemat poziomów dla parzystego izotopu rtęci objaśniający zasadę podwójnego rezonansu

kim to, że emisja promieniowania zachodzi z atomu w stanie superpozycji. Ponadto mamy do czynienia z sytuacją, w której czynnik wywołujący mieszanie stanów (pole częstości radiowej) działa w sposób identyczny na wszystkie atomy i zatem mamy do czynienia z uzgodnieniem czynników fazowych odpowiadających poszczególnym  $a_m(t)$  dla wszystkich atomów zbioru. Ewolucja stanów w zbiorze zachodzi w sposób spójny. Emisja promieniowania przez zbiór znajdujący się w takich warunkach winna wykazywać nowe cechy i istotnie, badania przyniosły odkrycie licznych nowych i bardzo interesujących zjawisk.

W pierwszych obserwacjach podwójnego rezonansu zadowolono się stwierdzeniem emisji rezonansowej  $\sigma^\pm$ , wyznaczono dokładnie stałe Landego  $a$  z szerokości linii rezonansowej, której forma bardzo dokładnie pasowała do teoretycznych przewidywań wyrażonych wzorem Majorany-Brossela wyznaczono czas życia atomu w stanie wzbudzonym. Już wówczas stwierdzono, że w warunkach, gdy zachodzi uwięzienie promieniowania rezonansowego, w polu częstości radiowej występuje zwięźenie linii rezonansowej (do szerokości mniejszej niż szerokość naturalna), gdy kwant podlega kilkakrotnej absorpcji i reemisji. Można było teoretycznie i doświadczalnie wykazać, że w warunkach uzgodnienia fazowego ewolucji czasowej współczynników  $a_m(t)$  dla wszystkich atomów zbioru, nie można rozstrzygnąć, czy kwant jest w tym czy też w innym atomie zbioru i efekt emisji jest taki, jak gdyby okres wzbudzenia jednego atomu przedłużony został do czasu uwięzienia kwantu.

Innym efektem związanym z emisją promieniowania przez zbiór atomów w stanie spójnej superpozycji stanów są tzw. dudnienia świetlne polegające na modulacji natężenia promieniowania rezonansowego z częstością Larmora lub jej wielokrotnością [10—14]. Półklasyczna interpretacja polega na użyciu wirującego układu współrzędnych; oś obrotu równoległa do  $H_0$ , a prędkość kątowna wirowania  $\omega$  zgodna z polem wirującym (rys. 7). W takim przypadku w układzie wirującym działa pole efektywne  $H_{ef}$

$$\bar{H}_{ef} = \left( \bar{H}_0 - \frac{\bar{\omega}}{\gamma} \right) + \bar{H}_1$$

oscylatory elektryczne związane ze wzbudzonymi atomami rozpoczynają precesję dokoła  $H_{ef}$  po powierzchni stożka. W przypadku rezonansu  $\omega = \omega_0 = \gamma H_0$  pole efektywne redukuje się do  $H_1$  i wspomniane oscylatory wirują w płaszczyźnie prostopadłej do  $H_1$ . Z kierunku  $H_1$  widać zawsze światło o polaryzacji kołowej i stałym natężeniu. Z układu laboratoryjnego natomiast widzimy wirującą tarczę precesji bądź *en face* (gdy  $H_1$  równoległe lub antyrównoległe do kierunku obserwacji) lub „kantem“ (gdy  $H_1$  prostopadłe do kier. obserwacji). Stąd w opisywanych warunkach modulacja z częstości  $2\omega_e$ .

Ścisły opis teoretyczny zjawisk spójności polega na wprowadzeniu do opisu stanu zbioru atomów macierzy gęstości. Gdy np. stan  $|t\rangle$  atomu w chwili  $t$  jest:

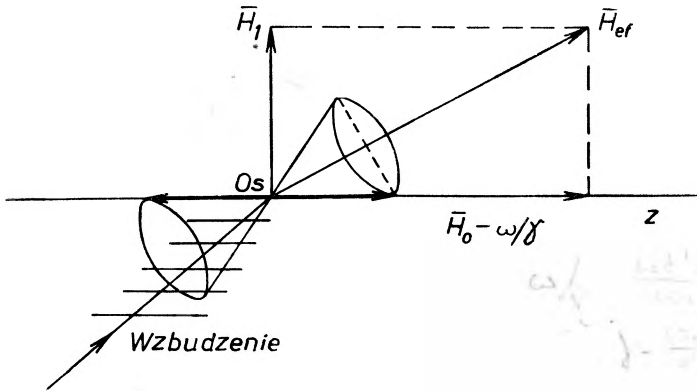
$$|t\rangle = \sum_m a_m(t) |m\rangle,$$



to elementy macierzy gęstości dla zbioru  $N$  atomów są zdefiniowane jako:

$$\bar{\rho}_{ik} = \frac{\sum_N \rho_{ik}}{N} = \frac{1}{N} \sum_N a_i^*(t) a_k(t).$$

Elementy diagonalne tej macierzy opisują obsadzenia odpowiednich podpoziomów, zaś elementy pozadiagonalne jeśli nie znikają, wskazują na istnienie ustalonych stosunków fazowych między stanami, a więc spójność, o której mówimy.



Rys. 7. Schemat modelu wyjaśniającego modulację promieniowania rezonansowego:  $O_s$  — wzbudzony oscylator atomowy,  $H_{ef}$  — efektywne pole magnetyczne w układzie wirującym,  $H_1$  — pole wirujące dokoła osi  $Z$  (stałe w układzie wirującym)

Ogólna idea opisu teoretycznego [15], [16] polega na analizie ewolucji czasowej elementów macierzy gęstości dla układu, który poddany jest wzbudzeniu optycznemu, zaburzeniu przez pole częstości radiowej i w którym ze stanów wzbudzonych następuje samorzutnie wypromieniowanie.

Doświadczenia i ich interpretacja zostały wykonane przez Seriesa i współpracowników. Oczywiście zamiast fotopowielacza i galwanometru należało użyć elektronicznego łańcucha detekcyjnego z selektywnym wzmacniaczem sygnału.

Analizując to doświadczenie możemy powiedzieć, że proces wzbudzenia nie wnosi spójności między stanami. Ta spójność zostaje wprowadzona przez pole rezonansowe częstości radiowej już w stanie wzbudzonym. Jak to jednak zasugerował Kastler [17] i niezależnie Series i Dodd [11], można przeprowadzić wzbudzenie uzyskując wprost stan spójnej superpozycji. Idea metody, która równocześnie została podjęta w Oxfordzie i Leningradzie dla Cd oraz w Warszawie dla rtęci [18—20], polega na użyciu do wzbudzania światła modulowanego z częstością Larmora stanu wzbudzonego. Używając znów półklasycznego modelu możemy mówić o wzbudzaniu spójnym układem fal złożonym z fali nośnej (o częstości optycznej  $k_0$ ) i pasm bocznych (o częstościach  $k_0 + \omega_e$  i  $k_0 - \omega_e$ ). W pracy nad spójnym wzbudzeniem stanu rezonansowego

rtęci stwierdzono zależność szerokości sygnału rezonansowego od amplitudy modulacji światła wzbudzającego (analogia do zależności szerokości linii rezonansowej od amplitudy  $H_1$  w doświadczeniach nad podwójnym rezonansem) oraz od gęstości pary rtęci (analogia do spójnej dyfuzji promieniowania rezonansowego) [21]. Wspomnę, że udało się uzyskać również spójne wzbudzenie stanów rezonansowych rtęci i kadmu przy pomocy krótkiego (dla rtęci kilku  $\mu$ sek) błysku. I wówczas w emisji otrzymuje się modulację gasnącego świecenia [22—23]. Podobnie jak w stanie wzbudzonym, tak i w zbiorze atomów zorientowanych przez pompowanie optyczne i poddanych działaniu pola częstości radiowej w stanie podstawowym mamy do czynienia z przeprowadzeniem zbioru atomów w stan spójnej superpozycji stanów. Pierwszym stwierdzeniem tego była zaobserwowana przez Bella i Blooma modulacja absorpcji wiązki poprzecznej, wykorzystana następnie w bardzo pomysłowy sposób przy konstrukcji miniaturowych magnetometrów na słabe pola, stosowanych w sztucznych satelitach [24—26].

Analiza teoretyczna procesu pompowania optycznego wskazuje, że spójność wprowadzona w stanie podstawowym może zostać w pewnych warunkach zachowana poprzez cykl wzbudzenia optycznego aż do chwili reemisji. Prace Rosińskiego [27—32] wykazały, że to zachowanie spójności istotnie ma miejsce (przejawia się ono w modulacji promieniowania rezonansowego z częstością Larmora stanu *podstawowego*), że przejścia wielokwantowe wprowadzają spójność między stanami o  $\Delta m = 2$  lub 3 i że jest ona również zachowana i że wreszcie dzięki przejściom wielokwantowym drugiego rodzaju (dwa lub więcej kwantów w wywołujących przejście o  $\Delta m = 1$ , a więc  $\omega = \frac{\omega_f}{2}$ ;  $\frac{\omega_f}{3}$  itp) możemy wprowadzić spójność i obserwować modulację z częstościami harmonicznymi względem pola częstości radiowej.

Efekt cyrkulacji i zachowania spójności w cyklu pompowania optycznego może posłużyć do studiów nad istnieniem czy też nieistnieniem tzw. zderzeń defazujących. Jeśli bowiem tego typu zderzenia istnieją, to wprowadzenie gazu buforującego, którego obecność w szerokim obszarze ciśnień nie zakłóca procesu pompowania, winno się odbić wyraźnie na zachowaniu spójności w cyklu pompowania optycznego. Każde zderzenie defazujące (a nie wygaszające) winno przyczynić się do zmniejszenia stopnia zachowania spójności [33].

Z innym rodzajem efektów spójności mamy do czynienia wtedy, gdy przy stosownym doborze natężenia magnetycznego pola rozszczepiającego uzyskujemy przecinanie się poziomów (rys. 8). Gdy stosujemy wzbudzenie fluorescencji rezonansowej szeroką linią (tzw. *broad line excitation*) — szeroką w stosunku do struktury zeemanowskiej składowych nadsubtelnej struktury, mamy dla obszaru poza nakładaniem się poziomów następujące wyrażenie na natężenie fluorescencji:

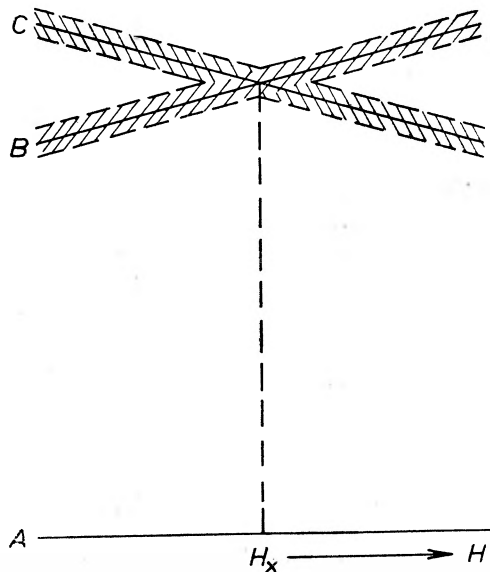
$$I = \{ |\langle A | \mathbf{e}_i^0 \cdot \mathbf{P} | B \rangle \langle B | \mathbf{e}^0 \cdot \mathbf{P} | A \rangle|^2 + |\langle A | \mathbf{e}_i^0 \cdot \mathbf{P} | C \rangle \langle C | \mathbf{e}^0 \cdot \mathbf{P} | A \rangle|^2 \},$$

zaś dla obszaru nakładania się poziomów  $B$  i  $C$

$$I' = \{|\langle A|e_i^0 \cdot \mathbf{P}|B\rangle \langle B|e^0 \cdot \mathbf{P}|A\rangle + \langle A|e_i^0 \cdot \mathbf{P}|C\rangle \langle C|e^0 \cdot \mathbf{P}|A\rangle\}^2$$

$|A\rangle$ ,  $|B\rangle$  i  $|C\rangle$  stany zaangażowane przy przejściu,  $e_i^0$  i  $e^0$  — wektory polaryzacji światła wzbudzającego i fluorescencji,  $\mathbf{P}$  — moment dipolowy przejścia.

Przy przejściu przez  $H_x$  uzyskujemy więc sygnał optyczny o szerokości zbliżonej do podwójnej szerokości poziomu. Znajomość  $H_x$  pozwala na wyznaczenie z dużą dokładnością stałych rozszczepienia subtelnego lub nadsubtelnego [34, 35]. W pracy analizującej przebieg krzywych rozszczepienia zeema-



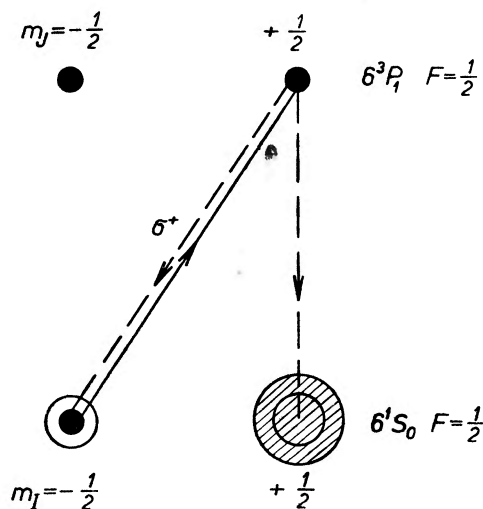
Rys. 8. Schemat przejścia przy przecinających się poziomach.  $B$  i  $C$  — dwa poziomy wzbudzone (zazwyczaj dwie składowe zeemanowskie różnych poziomów rozszczepienia subtelnego lub nadsubtelnego). Ich rozmycie obrazuje szerokość naturalną. Poziom  $A$  (podstawowy) jest ostry. Rzędna obrazuje energię stanu w funkcji natężenia pola magnetycznego  $H$ . Przejście przez obszar nakładania się  $B$  i  $C$  daje sygnał optyczny

nowskiego dla Rb i Na Rosiński i Kapelewski wyznaczyli przewidywane punkty  $H_x$  i oczekiwane optymalne warunki obserwacji [36, 37]. Doświadczenie przeprowadzone przez Bany i Kraińską [38] potwierdziło oczekiwania dla rubidu, zaś przez Markową i Czajkę w Leningradzie dla sodu [39].

Doświadczenia nad optyczną detekcją rezonansu magnetycznego zawierają między innymi jako bardzo obszerny dział badań — badania procesów relaksacji w zbiorze atomów zorientowanych. Spośród licznych interesujących wyników z tej dziedziny wybierzemy jako ilustrację czułości i zasięgu omawianej przez mnie metody efekty związane z relaksacją poprzeczną przy czysto jądrowej orientacji atomów.

Pompowanie optyczne w nieparzystych izotopach rtęci (np.  $\text{Hg}^{199}$  o spinie jądrowym  $I = \frac{1}{2}$ ) prowadzi do czysto jądrowej orientacji atomów z uwagi na to, że stan podstawowy  $6^1S_0$  jest dla powłoki elektronowej diamagnetyczny.

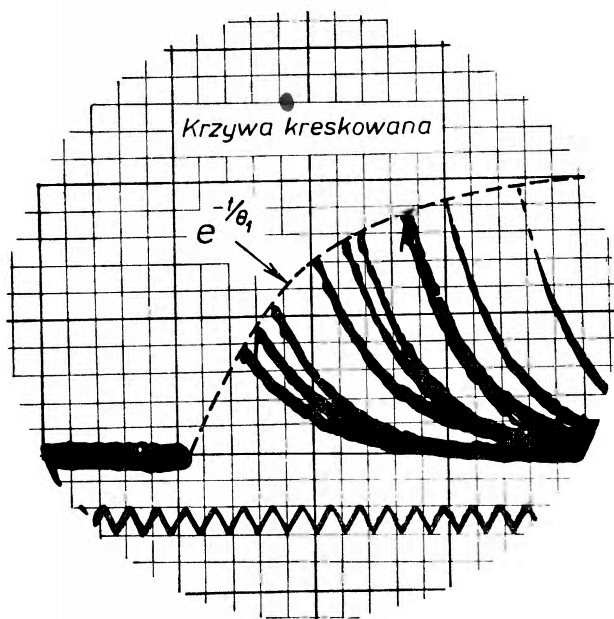
W tym przypadku schemat pompowania (rys. 9) przebiega analogicznie jak dla sodu, z tym ponadto, że dzięki koincydencji składowej nadsubtelnej struktury  $\text{Hg}^{199}$  odpowiadającej przejściu  $6^1S_0 (F = \frac{1}{2}) \rightarrow 6^3P_1 (F = \frac{1}{2})$  i linii izotopu  $\text{Hg}^{204}$  możemy bez komplikacji pompować tylko przez ten jeden stan. W miarę postępowania pompowania absorpcja pompującej składowej  $\sigma^+$  maleje i wskutek tego maleje również natężenie promieniowania rezonansowego. Gdy na krótki przeciąg czasu  $\Delta t$  zostanie przerwane działanie światła pompującego, przebiegające w ciemności procesy relaksacyjne wyrównują częściowo różnice obsadzeń i wiązka pompująca puszczone ponownie będzie pochłaniana



Rys. 9. Schemat pompowania prowadzącego do czysto jądrowej orientacji w  $\text{Hg}^{199}$

silniej i rezonans optyczny będzie miał większe natężenie (rys. 10). Tego typu pomiary pozwalają na wyznaczenie czasu relaksacji podłużnej. Wyobraźmy sobie teraz, że w płaszczyźnie prostopadłej do  $H_0$  zostaje przyłożone pole wirujące o częstości rezonansowej  $\omega_0 = \gamma H_0$ . Pole to będzie prowadziło składową poprzeczną makroskopowego momentu magnetycznego, (dając uzgodnienie faz precesji dokoła kierunku  $H_0$ ), a równocześnie będzie wymuszało przejścia prowadzące do wyrównania obsadzeń (wpływając przez to i na zmniejszenie podłużnego momentu magnetycznego). Praktycznie niemal nieograniczony czas życia w stanie podstawowym pozwala na prześledzenie czasowej ewolucji tego momentu poprzecznego. Jedynym czynnikiem mającym wpływ na czas życia jest wzbudzające działanie promieniowania pompującego, które wyrывa atomy pochłaniające ze stanu spójnej superpozycji. Oczywiście skuteczność działania pola radiowego zależy od odległości częstości jego od punktu rezonansu. Krzywa przedstawiająca wielkość sygnału dla ustalonego pola  $H_0$  w funkcji  $\omega_{\text{RF}}$  jest to krzywa Majorany-Brossela, której forma doświadczalna (rys. 11) doskonale zgadza się z przewidywaną teoretycznie. Wyznaczenie  $\omega_0$  dla wierzchołka krzywej pozwala na bardzo dokładne wyznaczenie

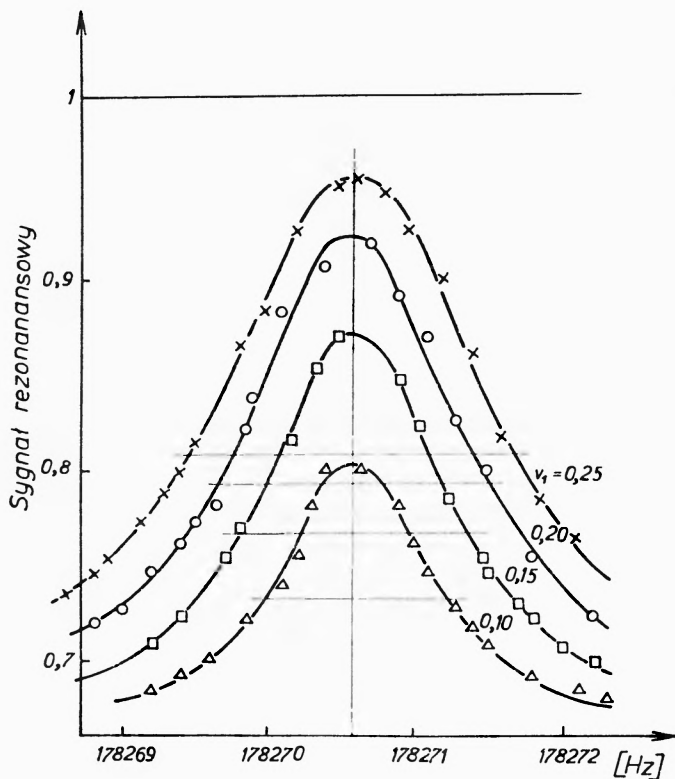
stałej gyromagnetycznej  $\gamma = \frac{\omega_0}{H_0}$ , a stąd jądrowego momentu magnetycznego  $I\hbar\gamma$ . Z tych pomiarów (na podstawie szerokości linii rezonansowej ekstrapolowanej do wartości zerowej  $H_1$ ) można wywnioskować o czasie relaksacji poprzecznej  $\tau_2$  [40]. Znacznie czulsza jednak i dokładniejsza jest metoda „dynamiczna“, wykorzystująca wspomnianą już poprzednio modulację absorpcji wiązki poprzecznej przez zbiór atomów mający poprzeczny makroskopowy moment magnetyczny precesujący dokoła stałego pola magnetycznego [16]. Natężenie modulacji jest proporcjonalne do wielkości tego momentu  $M_t$ . Gdy w pewnej chwili wyłączymy działanie pola  $H_1$ , nie przerywając pompowania,



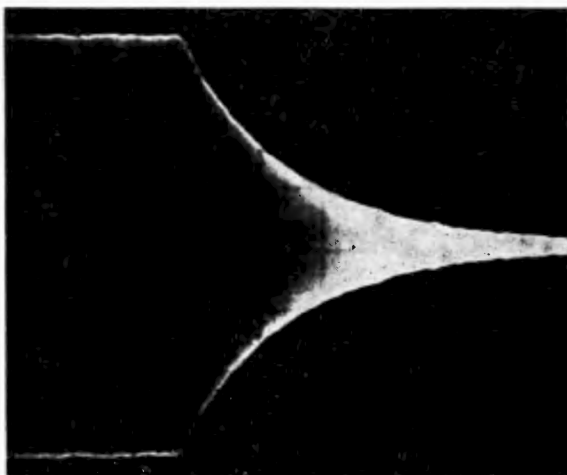
Rys. 10. Nałożone na siebie sygnały rezonansu optycznego wzbudzonego po ciemnej przerwie w pompowaniu. Każdy ślad odpowiada innej długości ciemnej przerwy (wg Cagnaca)

w wyniku relaksacji stopniowo ginie uporządkowanie fazowe i natężenie modulacji maleje. Gdy do oscyloskopu doprowadzimy sygnał przez wzmacniacz wąskopasmowy nastrojony na częstotliwość modulacji, otrzymujemy w wyniku obraz jak na rys. 12. Można stąd wyznaczyć czas relaksacji  $\tau_2$ . Otóż teoria zjawiska relaksacji poprzecznej rozwinięta przez Barrata i Cohena-Tannoudji [15, 16] prowadzi do wniosku, że poprzeczna część relaksacji pochodząca od światła jest wielkością zespoloną  $(T_2)^{-1} = a + ib$ , co oznacza, że proces relaksacji przez światło zastosowany do elementów pozadiagonalnych macierzy gęstości  $\rho_{\mu,\mu-1} = |\rho_{\mu,\mu-1}| \cdot e^{-i\omega_0 t}$  będzie prowadził do:

$$\rho_{\mu,\mu-1}(t) = |\rho_{\mu,\mu-1}| \cdot e^{-i\omega_0 t} \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} = |\rho_{\mu,\mu-1}| \cdot e^{-at} \cdot e^{-i(\omega_0 + b)t}.$$



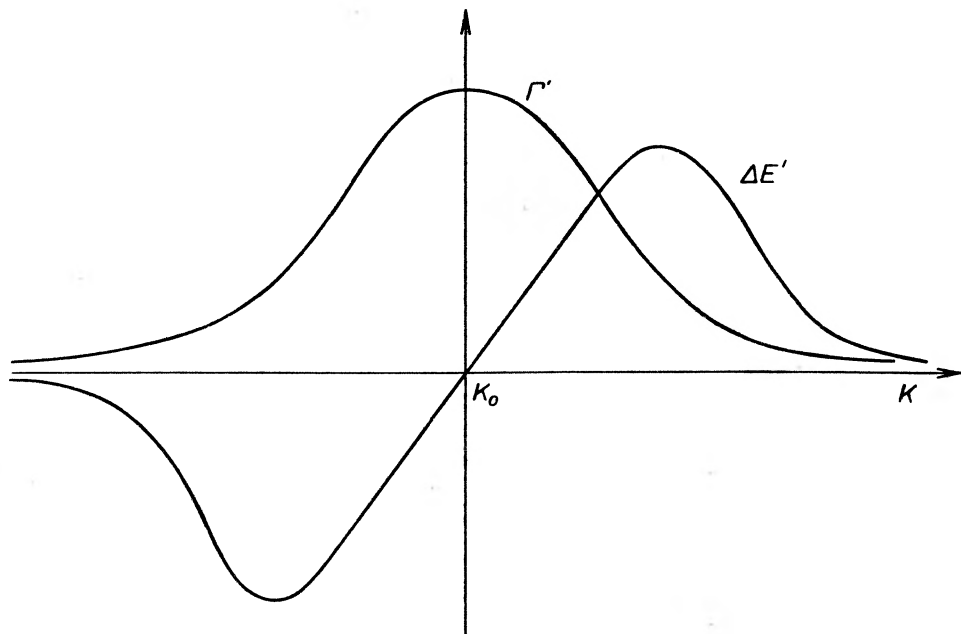
Rys. 11. Rodzina krzywych Majorana-Brossela dla rezonansu jądrowego atomów rtęci  $^{199}\text{Hg}$  zorientowanych przez pompowanie optyczne. Każda krzywa odpowiada innej amplitudzie pola  $H_1$  (wg B. Cagnaca)



Rys. 12. Zapis oscyloskopowy pokazujący przebieg relaksacji poprzecznej dla atomów  $\text{Hg}^{199}$  po wyłączeniu pola  $H_1$  (wg C. Cohena-Tannoudji). Obserwacja w wiązce poprzecznej

Wyraz z wykładnikiem rzeczywistym odpowiada zanikowi spójności w czasie (jak to było widać na rys. 12), wyraz z wykładnikiem urojonym prowadzi do zmiany częstości rezonansu (Larmora) z  $\omega_0$  na  $\omega_0 + b$  a więc do przesunięcia poziomów.

Okazuje się teraz, że  $b$  jest złożone z dwóch wyrazów, z których każdy w inny sposób zależy od częstości światła działającego na atomy (rys. 13). Pierwszy z nich proporcjonalny do  $\Gamma'$  wykazuje przebieg o charakterze krzywej Gaussa i szerokości rozkładu rzędu szerokości dopplerowskiej linii rezonansu optycznego (około  $10^{10}$  Hz). To przesunięcie pochodzi od przejść rzeczywistych.

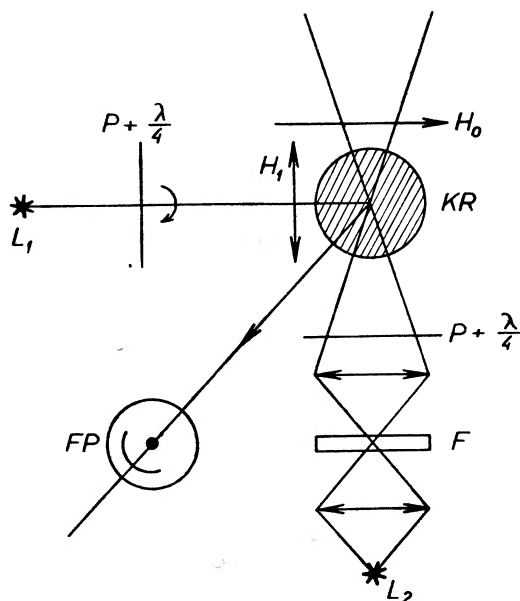


Rys. 13. Przebieg funkcji  $\Gamma'$  i  $\Delta E'$  w funkcji częstości ( $k_0$  — częstość rezonansu optycznego)

Wyraz drugi (oznaczony symbolicznie przez  $\Delta E'$ ) scharakteryzowany jest przez rozkład dyspersyjny z maksimumi dość daleko odrzuconymi od centralnej częstości absorpcji i wartością 0 w wierzchołku rezonansu. Obecność tego wyrazu można powiązać z anomalną dyspersją lub też z przejściami wirtualnymi. Oba te efekty zostały wykazane w doświadczeniach Cohena-Tannoudji [16].

Pierwszy z efektów (przesunięcie przez przejścia rzeczywiste) był badany w następującym układzie (rys. 14). Komórka rezonansowa zawierająca czysty izotop  $\text{Hg}^{199}$  pompowana była kołowo spolaryzowanym światłem z lampy zawierającej czysty izotop  $\text{Hg}^{204}$ . Wiązka wzbudzająca skierowana była wzdłuż linii sił pola magnetycznego. Obserwacja promieniowania rezonansowego następowała prostopadle do pola. Prostopadle do obu wymienionych kierunków przebiegała wiązka prześwietlająca komórkę rezonansową. Była to bądź wiązka z lampy z  $\text{Hg}^{204}$  (wzbudzenie stanu rezonansowego z  $F = \frac{1}{2}$ ) lub też lampa

z  $\text{Hg}^{199}$ , z której promieniowania przy użyciu filtru z  $\text{Hg}^{204}$  usunięto jedną składową nadsubtelnej struktury pozostawiając tylko tę, która prowadzi do wzbudzenia stanu  $F = \frac{3}{2}$ . W takim układzie przy ustalonym polu  $H_0$  zdejmowano krzywe rezonansu magnetycznego (Majorany-Brossela) stwierdzając, że zmiana natężenia wiązki poprzecznej towarzyszy przesunięcie częstości rezonansowej (rys. 15). Efekt ten, bardzo niewielki — przesunięcie wynosiło



Rys. 14. Schemat układu do badania przesunięcia poziomów przez przejścia rzeczywiste:  $L_1$  — lampa rtęciowa wypełniona czystym izotopem  $\text{Hg}^{204}$ ,  $KR$  — komórka rezonansowa z  $\text{Hg}^{199}$ ,  $L_2$  — lampa rtęciowa zawierająca bądź czysty izotop  $\text{Hg}^{204}$  (filtr  $F$  jest wówczas usunięty), bądź czysty izotop  $\text{Hg}^{199}$  w filtrze  $F$  mamy wówczas pary czystego izotopu  $\text{Hg}^{204}$ .  $P + \lambda/4$  — polaryzator kołowy,  $FP$  — fotopowielacz

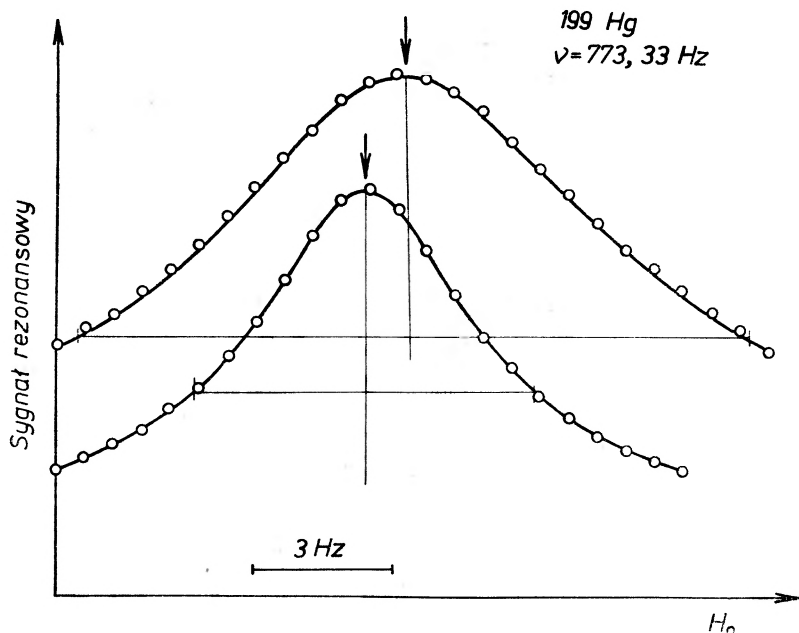
około 1 Hz — z całą pewnością był jednak stwierdzony. Można było również wykazać zgodność z przewidywaniami teoretycznymi, według których ten efekt winien zależeć od  $\omega_e - \omega_l$ , a więc od  $H_0$  (dla obu rodzajów wzbudzenia wiązką poprzeczną przedstawia wynik rys. 16).

Aby wykryć efekt drugi (przesunięcia przez przejścia wirtualne), korzystne było prowadzić badania w warunkach, w których pierwszy efekt winien być zerem. Analiza wyrażeń teoretycznych wskazuje, że można to uzyskać, gdy w świetle wzbudzającym nie ma „równoległych” składowych zeemanowskich (np. przejść  $\pi$ )

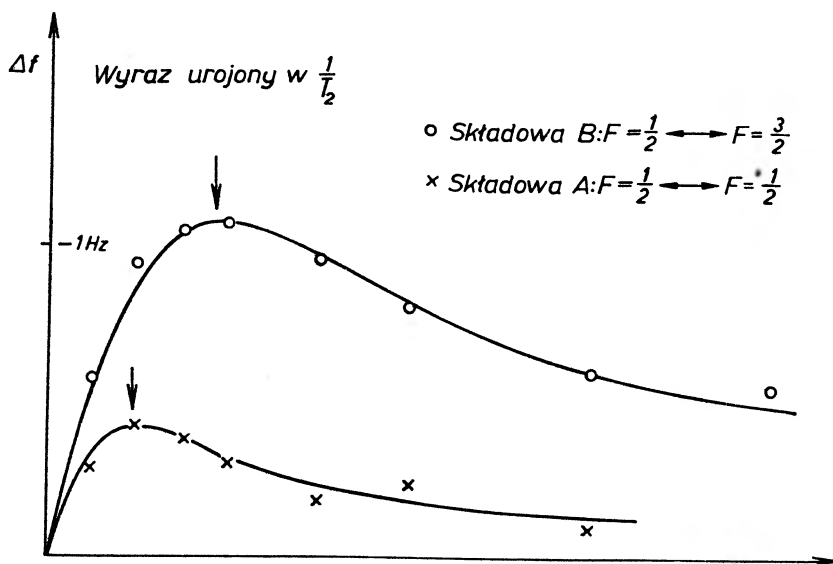
$$6^1S_0 \begin{cases} (m_I = -\frac{1}{2}) \\ (m_I = +\frac{1}{2}) \end{cases} \rightarrow 6^3P_1 \begin{cases} (m_F = -\frac{1}{2}) \\ (m_F = +\frac{1}{2}) \end{cases}$$

korzystne jest więc użycie wiązki poprzecznej o polaryzacji  $\sigma^+$  (lub  $\sigma^-$ ). Również korzystne jest, by ta wiązka poprzeczna miała częstość odpowiadającą maksimum rozkładu funkcji  $\Delta E'$ . Schemat doświadczenia przedstawiony jest na rys. 17.



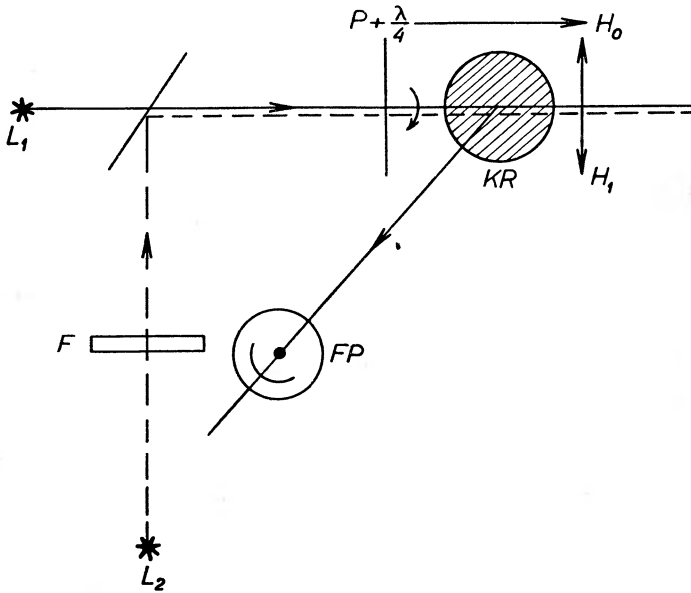


Rys. 15. Krzywe Majorana-Brossela dla dwóch różnych natężeń poprzecznej wiązki prześwietlającej (wg C. Cohena-Tannoudji)

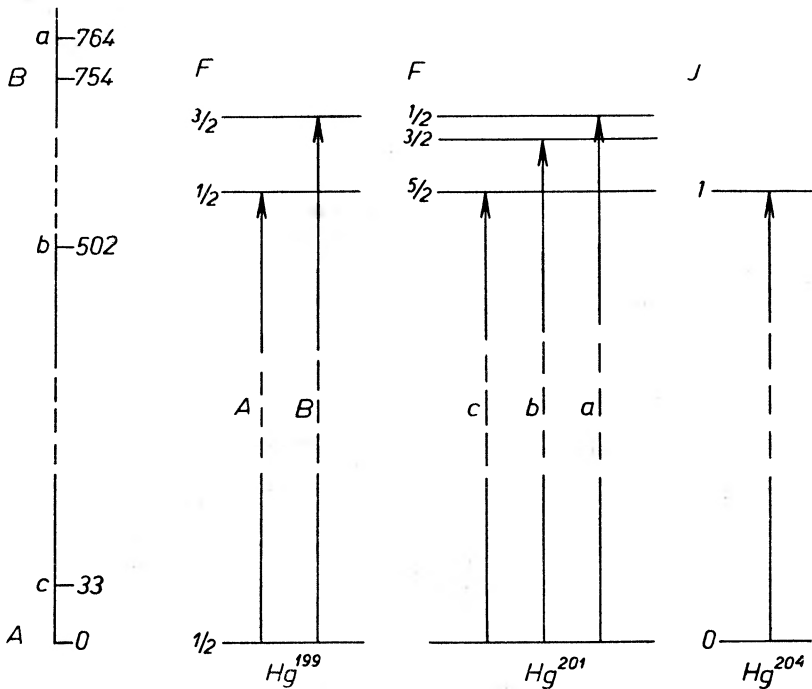


Rys. 16. Zależność przesunięcia maksimum krzywej rezonansu od natężenia pola rozszczepiającego, dla obu rodzajów wzbudzenia wiązki poprzeczną (wg C. Cohena-Tannoudji)

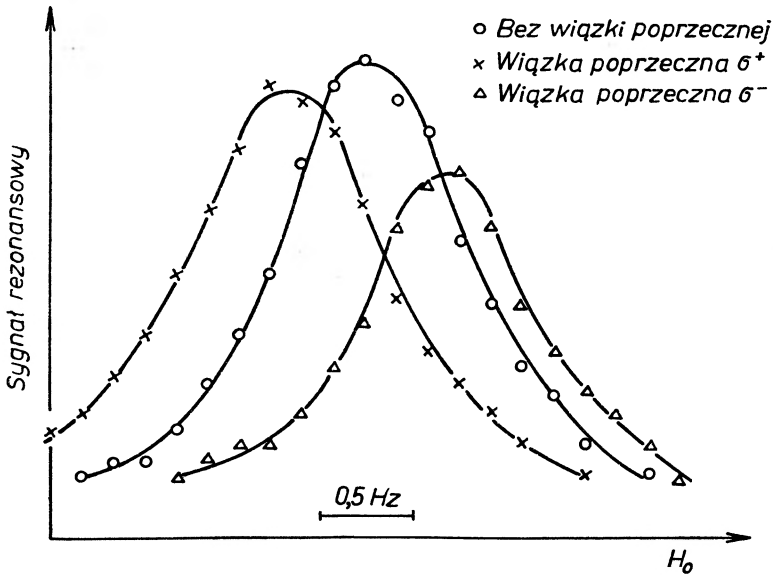
Jako źródło promieniowania prześwietlającego układ użyto lampy z czystym izotopem  $\text{Hg}^{201}$  z filtrem z  $\text{Hg}^{199}$ . Struktury nadsubtelne linii obu izotopów przedstawia schemat na rys. 18. Skrzydło składowej  $c$  zachodzące na  $A$  zostaje przez filtr obcięte — pozostała część składowej  $c$  ma maksimum w odległości



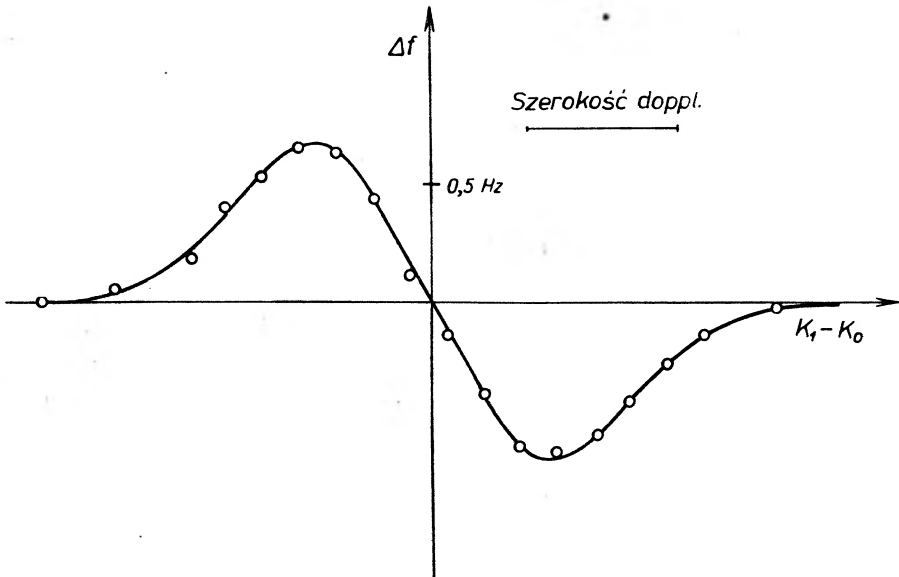
Rys. 17. Schemat układu do badania przesunięcia poziomów przez przejścia wirtualne.  $L_1$  — lampa rtęciowa z czystym izotopem  $Hg^{204}$ ,  $L_2$  — lampa rtęciowa z czystym izotopem  $Hg^{201}$ ,  $F$  — filtr z parą czystego izotopu  $Hg^{199}$ ,  $KR$  — komórka rezonansowa z czystym izotopem  $Hg^{199}$ ,  $P + \lambda/4$  — polaryzator kołowy,  $FP$  — fotopowielacz



Rys. 18. Schemat struktury nadsubtelnej izotopów 199 i 201 rtęci oraz wzajemne położenie ich składowych



Rys. 19. Krzywe Majorany-Brossela dla rezonansu jądrowego atomów rtęci 199 w stanie podstawowym przy orientacji przez pompowanie optyczne: a) bez prześwietlenia komórki składową „e”  $\text{Hg}^{201}$  b) z prześwietleniem przy polaryzacji  $\sigma^+$  i c) z prześwietleniem, przy polaryzacji  $\sigma^-$  wiązki prześwietlającej (wg C. Cohena-Tannoudji)



Rys. 20. Zależność przesunięcia częstości rezonansu  $\Delta f$  od odległości częstości linii prześwietlającej od centrum rezonansu  $\Delta k$  (wg C. Cohena-Tannoudji)

równej szerokości dopplerowskiej linii (odpowiada to optimum dla szukanego efektu). Ponadto składowa *a* zostaje wyabsorbowana przez *B* — zaś składowa *b* jest zbyt daleka, by mogła wpływać na efekt. Działanie przejścia wirtualnego zależy ponadto od polaryzacji wiązki. Gdy jest ona  $\sigma^+$ , częstość rezonansu

magnetycznego zostaje podwyższona, gdy  $\sigma$  — obniżona. Rys. 19 wskazuje na zgodność otrzymanych wyników z teoretycznymi. Wreszcie użycie jako źródła lampy z czystym izotopem  $\text{Hg}^{198}$  umieszczonej w polu magnetycznym i promieniującej wzdłuż pola (jedna składowa  $\sigma$  wyodrębniona przez polaryzator i ćwierćfalówkę) pozwala na przebadanie efektu w zależności od położenia linii prześwietlającej względem centrum przejścia. Przeszukiwanie obszaru widmowego dokoła częstości przejścia (uzyskane przez stopniową zmianę natężenia pola, w którym znajduje się lampa) pozwoliło na odnalezienie doświadczalnie dyspersyjnego przebiegu zmian  $\Delta f$  od  $\Delta k$  (rys. 20).

#### Physical Effects and Processes Investigated by the Optical Pumping Method

*Abstract:* The introductory part of the paper describes the methods of optical pumping and double resonance in atomic vapours; as an example there is given the magnetic resonance spectrum obtained for optically oriented potassium. Some new results obtained recently by those methods are presented. In particular, the greatest attention was paid to the modulation effects owing to the fact that the radiation is emitted (or absorbed) by an ensemble of atoms being in the state of coherent superposition. The experiments on coherent excitation of a set of Zeeman substates by light modulated with Larmor frequency and the experiments on carry over of coherence introduced by the resonant radiofrequency field in the ground state between the different Zeeman substates (adjacent or not) in the cycle of optical excitation and reemission are discussed. It was showed that by investigation of this latter effect in the mixture of sodium vapour and argon gas the existence of the so-called dephasing collisions can be put in evidence. As another example of coherence of states the results of experiments with level crossing spectroscopy in Rb and Na are cited. In the last part of the paper the effects discovered by the investigation of the transversal relaxation process by purely nuclear orientation of the atoms (case of mercury odd isotope) are presented. The mentioned effects produce displacement of atomic energy levels by light (by real and by virtual transitions).

The presented results are partly obtained in the Optics Department of the Institute of Physics (Warsaw, PAN and University) and partly referred from published papers.

#### Literatura

- [1] T. Skaliński, *Postępy Fizyki*, **9**, 515 (1958).
- [2] T. Skaliński, *Postępy Fizyki*, **13**, 27 (1962).
- [3] T. Skaliński, *Proc. of the International School of Physics „Enrico Fermi“*, XVII Course, Academic Press 1962, str. 212, wydawca — A. Gozzini.
- [4] A. Kastler, *Proc. of the International School of Physics „Enrico Fermi“*, XVII Course, Academic Press 1962, str. 157, wydawca — A. Gozzini.
- [5] J. Brossel, *Proc. of the International School of Physics „Enrico Fermi“*, XVII Course, Academic Press 1962, str. 187, Wydawca — A. Gozzini.
- [6] C. Cohen-Tannoudji, *Proc. of the International School of Physics „Enrico Fermi“*, XVII Course, Academic Press 1962, str. 240, wydawca — A. Gozzini.
- [7] C. Cohen-Tannoudji, A. Kastler, *Progress in Optics*, **5**, 1 (1966).
- [8] M. Krańska-Miszczak, *Bull. Acad. Polon. Sci. Sér. Sci. Math. Astron. Phys.*, **14**, 223 (1966).
- [9] J. Brossel, *Ann. Phys.*, **1**, 622 (1952).
- [10] J. N. Dodd, *G. W. Series*, M. J. Taylor, *Proc. Roy. Soc.*, **A 273**, 41 (1963).
- [11] J. N. Dodd, *G. W. Series*, *Proc. Roy. Soc.*, **A 263**, 353 (1962).

- [12] J. N. Dodd, W. N. Fox, G. W. Series, M. J. Taylor, Proc. Phys. Soc., **74**, 789 (1959).
- [13] B. P. Kibble, G. W. Series, Proc. Phys. Soc., **78**, 70 (1961).
- [14] B. P. Kibble, G. W. Series, Proc. Roy. Soc., A **274**, 213 (1963).
- [15] J. P. Barrat, J. Phys., **20**, 541, 633, 657 (1959).
- [16] C. Cohen-Tannoudji, Ann. Phys., Sér. 13, **7**, 423 (1962).
- [17] A. Kastler, Compt. Rend., **252**, 2396 (1961).
- [18] T. Skaliński, A. Kopystyńska, K. Ernst, Bull. Acad. Polon. Sci. Sér. Sci. Math. Astron. Phys., **13**, 851 (1965).
- [19] A. Corney, G. W. Series, Proc. Phys. Soc., **83**, 207, 213 (1964).
- [20] E. B. Alexandrov, A. M. Bonch-Bruевич, *Quantum Electronics*, III, Vol. **1**, 301 (1963).
- [21] T. Skaliński, A. Kopystyńska, K. Ernst, w przygotowaniu.  
(Bull. Acad. Polon. Sci. Sér. Sci. Math. Astron. Phys.).
- [22] E. B. Alexandrov, Optika i Spektroskopija, **17**, 957 (1964).
- [23] J. N. Dodd, R. D. Kaul, D. M. Warrington, Proc. Phys. Soc., **84**, 176 (1964).
- [24] H. G. Dehmelt, Phys. Rev., **105**, 1924 (1957).
- [25] A. L. Bloom, J. Phys., **19**, 890 (1958).
- [26] P. L. Bender, *Quantum Electronics*, III, Vol. **1**, 263 (1963).
- [27] K. Rosiński, Bull. Acad. Sci. Sér. Sci. Math. Astron. Phys., **12**, 497 (1964).
- [28] T. Skaliński, K. Rosiński, Z. Angew. Math. Phys., **16**, 15 (1965).
- [29] K. Rosiński, Bull. Acad. Polon. Sci. Sér. Sci. Math. Astron. Phys., **13**, 847 (1965).
- [30] K. Rosiński, Bull. Acad. Polon. Sci. Sér. Sci. Math. Astron. Phys., **14**, 239 (1966).
- [31] K. Rosiński, Acta Phys. Polon., **31**, 107 (1967).
- [32] K. Rosiński, Acta Phys. Polon., **31**, 173 (1967).
- [33] M. Łukaszewski, K. Rosiński, Bull. Acad. Polon. Sci. Sér. Sci. Math. Astron. Phys.,  
w druku.
- [34] F. D. Colegrove, P. A. Franken, R. Lewis, R. H. Sands, Phys. Rev. Letters, **3**, 420 (1959).
- [35] P. A. Franken, Phys. Rev., **121**, 508 (1961).
- [36] J. Kapelewski, K. Rosinski, Bull. Acad. Polon. Sci. Sér. Sci. Math. Astron. Phys.,  
**13**, 61 (1965).
- [37] K. Rosiński, J. Kapelewski, Acta Phys. Polon., **28**, 177 (1965).
- [38] I. Bany, M. Kraińska-Miszczak, Bull. Acad. Polon. Sci. Sér. Sci. Math. Astron.  
Phys., **14**, 659 (1966).
- [39] G. W. Markowa, K. Czajka, Optika i Spektroskopija, **17**, 319 (1964).
- [40] B. Cagnac, Ann. Phys., **6**, 467 (1960).

*Wiesław Woliński*

Katedra Przyrządów Elektronowych  
Politechniki Warszawskiej

## Osiągnięcia w dziedzinie laserów gazowych

### 1. Wstęp

W roku 1961 Javan z Bell Telephon Laboratories uruchamia pierwszy laser na mieszaninie He-Ne, udowadniając tym możliwość generacji fal elektromagnetycznych z zakresu optycznego w ośrodku gazowym przy wykorzystaniu zjawiska emisji wymuszonej. Od tego momentu następuje szybki rozwój prac zmierzających do wykrycia nowych ośrodków aktywnych i przejść, metod pompowania, konkretnych zastosowań, oraz wynikających stąd konstrukcji i technologii. Odzwierciedleniem tego tempa prac jest lawinowy wprost wzrost publikacji naukowych w pierwszym okresie prac głównie w USA i ZSRR, który w chwili obecnej zaczyna wykazywać tendencję nasycania. Równoległe z publikacjami naukowymi pojawiają się ulotki reklamowe kilkudziesięciu firm, między innymi i europejskich, oferujących cały szereg laserów o różnych parametrach i możliwościach zastosowań. Oczywiście obecne rozwiązania technologiczno-konstrukcyjne laserów odbiegają znacznie od pierwszego lasera Javana zarówno pod względem rozmiarów, stabilności, czystości spektralnej, jak i mocy wyjściowej, sprawności i warunków pracy.

Wszystkie lasery gazowe można podzielić na kilka grup. Z punktu widzenia sposobów pobudzania będą to lasery pompowane

- 1 — elektrycznie
  - a) wyładowaniem w. cz.,
  - b) wyładowaniem prądu stałego, jarzeniowe i łukowe,
  - c) wyładowaniem impulsowym;
- 2 — optycznie
  - a) w sposób ciągły,
  - b) impulsowo,
- 3 — termicznie.

Podział uwzględniający ośrodek aktywny wydzieli:

- 1 — gazy szlachetne i ich jony

- a) jednoskładnikowe,
- b) wieloskładnikowe;
- 2 — gazy molekularne
  - a) z gazem szlachetnym,
  - b) z gazem molekularnym;
- 3 — pary niemetali i ich jony
  - a) jednoskładnikowe,
  - b) z gazem szlachetnym;
- 4 — pary metali i ich jony
  - a) jednoskładnikowe
  - b) z gazem szlachetnym.

Uwzględnienie mocy wyjściowej wydzieli dwie grupy, które automatycznie rozgraniczają możliwości zastosowań:

- 1 — lasery małej mocy rzędu mW (praca ciągła, duża stabilność, jedna częstotliwość),
- 2 — lasery średniej i dużej mocy rzędu 1 do kilkuset W (praca ciągła lub impulsowa, dążenie do dużej sprawności urządzenia).

Jedną z charakterystycznych wielkości jest również emitowana przez laser długość fali promieniowania elektromagnetycznego. Do chwili obecnej opublikowano możliwość generacji na liniach w zakresie od 0,2678 do 337  $\mu$ . Można by więc i tutaj wydzielić kilka grup biorąc pod uwagę podział zakresów widmowych stosowanych w optyce, a więc lasery z:

- |                                  |                    |
|----------------------------------|--------------------|
| 1. zakresu ultrafioletu          | < 0,3 $\mu$        |
| 2. zakresu widzialnego           | 0,3 — 0,72 $\mu$   |
| 3. zakresu bliskiej podczerwieni | 0,72 — 1,5 $\mu$   |
| 4. zakresu średniej podczerwieni | 1,5 — 5,6 $\mu$    |
| 5. zakresu dalekiej podczerwieni | 5,6 — 1000 $\mu$ . |

W dalszym ciągu niniejszego artykułu omówię jedynie trzy kierunki rozwoju laserów gazowych, na które moim zdaniem kładziony jest w chwili obecnej największy nacisk. Są to lasery „krótkie“, lasery dalekiej podczerwieni i lasery dużej mocy.

## 2. Lasery „krótkie” (emitujące jedną częstotliwość)

Zastosowanie laserów jako źródła promieniowania w interferometrii oraz próby wykorzystania ich w telekomunikacji narzucają jeden, zdawałoby się skromny, warunek — czyste widmo częstotliwości — jedna częstotliwość. Jest to związane z pojęciem wysokiego stopnia koherencji czasowej, gdyż

$$\Delta t = \frac{1}{\Delta \nu}$$

$\Delta t$  — czas koherencji,

$\Delta \nu$  — szerokość emitowanej linii.

Stąd odległość, na której można uzyskać wyraźne prążki interferencyjne, zwana drogą koherencji wynosi:

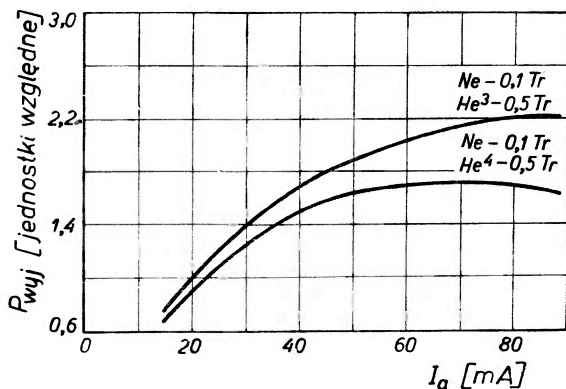
$$\Delta L = \frac{c}{\Delta \nu}$$

i jest tym większa, im mniejsza jest szerokość emitowanej linii.

Pod pojęciem szerokości linii należy rozumieć tu uśrednioną w czasie szerokość wynikającą z wszelkich zmian termicznych, mechaniczno-akustycznych i optycznych układu generującego. Stąd pierwszym krokiem do ustabilizowania układu jest dążenie do jak najmniejszych rozmiarów urządzeń. To idzie w parze ze zmniejszeniem możliwości drgań samego rezonatora. Odstęp częstotliwościowy dla drgań własnych rezonatora pasywnego i modów poosiowych wynosi

$$\Delta f = \frac{c}{2L},$$

co dla rezonatora o długości 1 metra daje 150 MHz. Zmniejszenie rozmiarów rezonatora do długości około 10 cm zwiększy ten odstęp do 1500 MHz, a więc da wartość zbliżoną do przeciętnej połówkowej szerokości Dopplerowskiej promieniującego ośrodka aktywnego. Zmniejszenie rozmiarów rezonatora optycznego zmniejsza więc potencjalną możliwość generacji wielu linii równocześnie. Jednak zmniejszanie długości rezonatora powoduje automatyczne zmniejszanie wzmoc-



Rys. 1. Zależność mocy wyjściowej ( $P_{wyj}$ ) lasera He-Ne od prądu wyładowania ( $I_a$ ) dla napełnienia He<sup>4</sup> i He<sup>3</sup> [2]

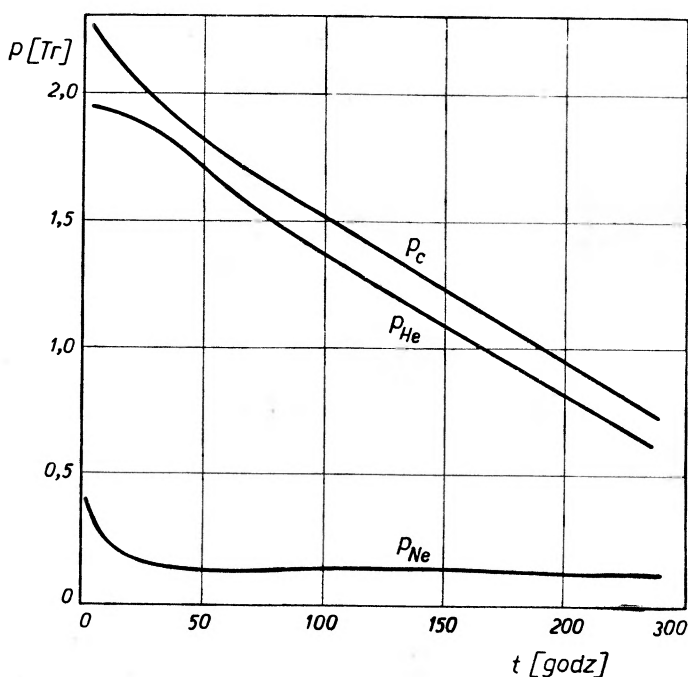
nienia ośrodka przy zachowaniu tych samych strat i dlatego generację w takich układach osiągnięto na niewielu przejściach. Ciągłe głównie wykorzystywanym w tym celu ośrodkiem jest laser He-Ne pracujący na przejściu  $3s_2 - 2p_4$  na  $\lambda = 0,6328 \mu$ . W układzie tym zwiększono wzmocnienie przez zmniejszenie średnicy rury wyładowczej do ok. 1 mm i zastąpienie He<sup>4</sup> helem He<sup>3</sup> [2]. Izotop He<sup>3</sup> lżejszy ma większą prędkość ruchu termicznego, a więc większą częstość zderzeń i związaną z tym łatwość tworzenia stanów metastabilnych oraz przekazywania energii do gazu roboczego. Wzrost wzmocnienia wynikający z zastosowania He<sup>3</sup> wynosi ok. 25% (rys. 1). Zwrócono również uwagę



na zmniejszenie strat występujących w układzie optycznym. Opracowane zostały nowe technologie dielektrycznych zwierciadeł wielowarstwowych, w których niemal całkowicie wyeliminowano rozpraszanie promieniowania [3]. Posiadają one niemierzalną wartość strat. Zastosowanie tych zwierciadeł zwiększyło kilkakrotnie moc wyjściową.

W niektórych rozwiązaniach powraca się do konstrukcji wewnętrznych rezonatorów, tzn. takich, gdzie zwierciadło styka się bezpośrednio z ośrodkiem aktywnym.

Niewątpliwie są to układy o minimalnych stratach. Przy tych konstrukcjach opanowano również dwa poważne problemy technologiczne, takie jak uszkodzanie zwierciadeł dielektrycznych i zmianę składu wypełnienia w czasie pracy lasera [4]. Niszczenie zwierciadeł dielektrycznych było wynikiem oddziaływania promieniowania ultrafioletowego na cząsteczki zanieczyszczeń, znajdujące



Rys. 2. Zależność ciśnienia całkowitego i cząstkowego mieszaniny gazów lasera He-Ne od czasu pracy [4]

się na kolejno napyłanych warstwach. Napyłanie warstw dielektrycznych ZnS i  $MgF_2$  na gorące podłoże oraz odsunięcie zwierciadeł od słupa wyładowania na odległość wynoszącą ok. 2 cm zwiększyło ich trwałość w sposób prawie nieograniczony.

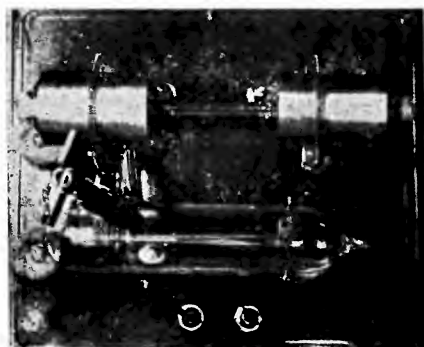
Zmiana składu wypełnienia i związane z tym gwałtowne zmniejszanie się mocy wyjściowej lasera związane jest z efektem wbijania się w ścianki rury szybko poruszających się jonów gazów, jak również dyfuzją gazów na zewnątrz rury wyładowczej. Zjawisko to jest tym silniejsze im wyższa jest

temperatura rury oraz mniejsza powierzchnia elektrod (pobudzenie w. cz.) i w początkowej fazie po napełnieniu przebiega dość szybko przechodząc powoli w stan nasycenia (rys. 2).

Stąd początkowe ciśnienie helu powinno być większe niż optymalne, a także szybki początkowy ubytek neonu wskazuje, że mieszanina powinna być bogatsza w ten gaz. Natomiast małą objętość samej rury wyładowczej powiększa się dodatkowymi zbiornikami przechodząc z wyładowania w. cz. na pobudzenie wyładowaniem prądu stałego [5], [6].

Samo zmniejszenie rozmiarów rezonatora nie wystarcza jednak dla otrzymania jednej częstotliwości. W chwili obecnej osiąga się to dwiema metodami. Pierwsza to zwykle termostatowanie całego układu. Druga wykorzystuje ewentualne zmiany mocy wyjściowej do automatycznego sterowania rezonatora optycznego poprzez pętlę sprzężenia zwrotnego, zawierającą układ logiczny.

Pomijając pierwszy laser firmy Philips [7] wykonany z bloku kwarcowego i posiadający grzejnik w celach dostrojenia rezonatora, bardzo ciekawa wydaje się konstrukcja opisana przez Bairda i innych [8] (rys. 3). Jest to laser

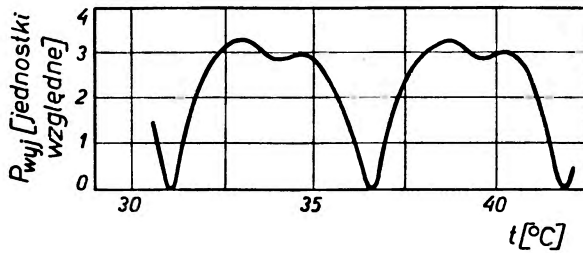


Rys. 3. Fotografia lasera krótkiego, skonstruowanego przez Bairda i wsp. [8]

wykonany specjalnie dla celów metrologicznych, pracujący na  $\lambda = 0,63 \mu$  z mocą wyjściową  $50 \mu\text{W}$  i stabilnością  $\frac{\Delta f}{f} = 10^{-8}$ . Wykonany jest on w postaci kapilary kwarcowej o  $\phi_{\text{wewn.}}$  1,5 mm i dł. 90 mm, zakończonej z obu końców szerszymi rurkami z przytopionymi zwierciadłami dielektrycznymi. Na rurkach znajdują się zewnętrzne elektrody podłączone do generatora 60 kHz, 10 W. Całość zanurzona jest w kąpeli olejowej termostatowanej z dokładnością  $\pm 0,01^\circ\text{C}$ . Charakterystyka mocy wyjściowej w funkcji temperatury (rys. 4) wykazuje okres wynoszący  $5^\circ\text{C}$ , który związany jest ze zmianą rozmiarów rezonatora wynoszącą  $\lambda/2$ . Maksimum mocy wyjściowej odpowiada częstotliwości modu  $TEM_{00q}$  leżącej blisko środka linii Dopplerowskiej neonu.

Krzywa ta wskazuje również na występowanie dwóch efektów. Pierwszy z nich jest wynikiem zastosowania zwykłego neonu, który jest mieszaniną dwóch izotopów  $\text{Ne}^{20}$  — 91% i  $\text{Ne}^{22}$  — 9% [9]. Dla stosowanych mieszanin

laserowych daje to poszerzenie izotopowe wynoszące ok. 261 MHz i niesymetryczność krzywej Dopplerowskiej. Drugi efekt, tzw. wypalanie dziur, daje dołek w krzywej mocy wyjściowej na środku linii Dopplerowskiej przy przestrajaniu rezonatora lub pracy wielomodowej [10]. Wynika on stąd, że obsa-

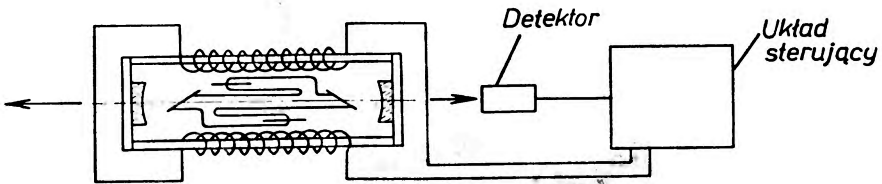


Rys. 4. Zależność mocy wyjściowej lasera (rys. 3) od rozmiaru rezonatora—temperatury rezonatora [8]

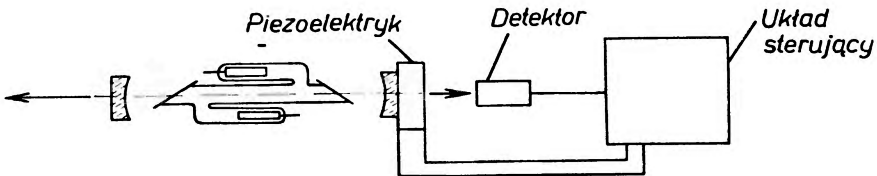
dzenie górnego poziomu laserowego w środku linii, a więc dla atomów o prędkości równej zero będzie zawsze mniejsze niż obsadzenie dla częstotliwości nieco odległej od środka, odpowiadającej dwóm prędkościom zwierciadlanym.

$$N_{(v=0)} < N_{(v=v_1)} + N_{(v=-v_1)}$$

a) Sterowanie magnetostrykcyjne



b) Sterowanie piezoelektryczne



Rys. 5. Sterowanie magnetostrykcyjne i piezoelektryczne lasera przy wykorzystaniu zjawiska „wypalania dziur” na środku krzywej wzmacnienia układu

Ten dołek przy pracy jednomodowej wykorzystany został do stabilizacji częstotliwości promieniowania lasera. W tym wypadku należało oczywiście odejść od konstrukcji o dużej bezwładności cieplnej jak laser opisany wyżej i zastosować elementy o działaniu natychmiastowym. Problem ten rozwiązano stosując sterowanie magnetostrykcyjne [11] lub piezoelektryczne (rys. 5).

W obu przypadkach w chwili początkowej rezonator dostrojony jest tak, by częstotliwość generowana odpowiadała środkowi linii Dopplerowskiej. Część strumienia promieniowania laserowego pada na detektor. Znajdujący się w pętli sprzężenia układ elektroniczny przestrajając rezonator, przeciwstawia się jakimkolwiek wzrostowi mocy wyjściowej utrzymując w ten sposób stałą częstotliwość promieniowania. Rozwiązanie techniczne sterowanego lasera przedstawia rys. 6. Jest to model 119 firmy Spectra-Physics pracujący na mieszaninie  $\text{He}^3$  i  $\text{Ne}^{20}$  przy  $\lambda = 0,6328 \mu$  i pobudzaniu wyładowaniem prądu stałego. Inwarowy rezonator posiada bimetaliczną kompensację temperatury.



Rys. 6. Fotografia sterowanego lasera typ 119, firmy Spectra-Physics, pracującego na  $\lambda = 0,6328 \mu$ .

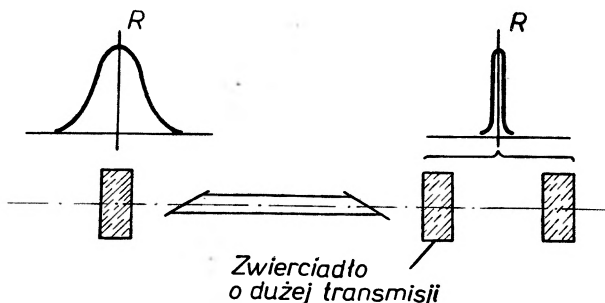
Jedno z dwu dielektrycznych zwierciadeł umocowane jest na elemencie piezoelektrycznym. Rezonator wraz z rurą wyładowczą umieszczone są w termostacie i w  $\mu$ -metalicznej osłonie dla zabezpieczenia elementów metalowych przed niepożądanym zjawiskiem magnetostrykcyjnym, które może być wprowadzane zewnętrznymi polami magnetycznymi. Strumień promieniowania laserowego steruje układ elektroniczny.

Odchylenie częstotliwości od środka linii emisyjnej neonu, przy nagrzanym urządzeniu i zmianie temperatury otoczenia  $0(-)\pm 1^\circ\text{C}$  wynosi:

$$\Delta f = \pm 5\text{MHz/dzień}.$$

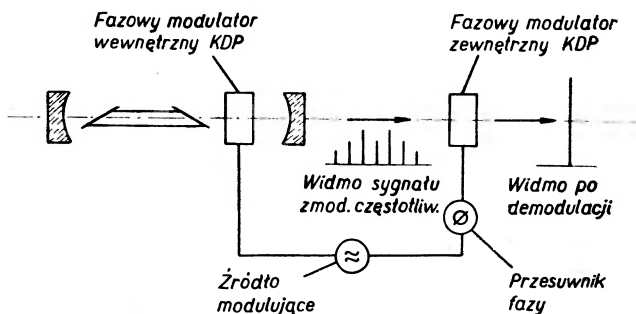
Moc wyjściowa przy  $\text{TEM}_{00q}$ ,  $P_{\text{wyj}} > 70 \mu\text{W}$  przy  $\phi$  strumienia ok. 1,5 mm. Możliwość stosowania modulacji zewnętrznej. Cena — 5.775 \$. Urządzenie to wraz z podobnym oferowanym przez firmę Perkin-Elmer, model 5100, jest jednym z najlepszych w chwili obecnej i koncentruje w sobie wszystkie dotychczasowe zdobycze badań.

Jedyną wadą tych układów jest mała moc wyjściowa. W chwili obecnej opracowane są dwie metody prowadzące do generacji lasera na jednej częstotliwości bez zmniejszania jego rozmiarów, a więc i mocy. Pierwsza z nich jest to metoda interferencyjna wymagająca więcej niż 2 zwierciadeł, w układzie rezonatora, ustawionych na jednej osi optycznej [12]—[15] (rys. 7). Zwier-



Rys. 7. Schemat układu interferencyjnej metody selekcji drgań rezonatora [16]

ciadła te są z dużą precyzją ustawiane odpowiednio względem siebie. Układ dwu zwierciadeł na skutek interferencji odbijanych promieni zwiększa sztucznie selektywność współczynnika odbicia. Osiąga się w ten sposób jak gdyby jedno zwierciadło zastępcze o szerokości krzywej współczynnika odbicia mniejszej



Rys. 8. Schemat układu modułacji i demodulacji częstotliwościowej strumienia laserowego prowadzącej do otrzymania promieniowania o jednej częstotliwości i dużej mocy [16] [18]

niż rozstaw kolejnych modów poosiowych. Jednak metoda ta dotychczas nie pozwala praktycznie uzyskać całkowitego wytłumienia wszystkich generowanych częstotliwości.

Druga metoda [16]—[18] polega na modułacji i demodulacji częstotliwościowej strumienia laserowego (rys. 8). Prowadzi ona do uzyskania promieniowania o jednej częstotliwości posiadającego teoretycznie moc równą sumie wszystkich generowanych modów. Wykorzystano tu fakt, że widmo sygnału zmodulowanego częstotliwościowo opisane wzorem:

$$E(t) = E_0(\cos \omega_s t + \Gamma \cos \omega_m t),$$

gdzie  $\omega_s$  — pulsacja sygnału modulowanego,  
 $\omega_m$  — pulsacja sygnału modulującego,  
 $\Gamma$  — wskaźnik modulacji,

składa się z fali nośnej i szeregu linii różniących się między sobą o stałą wartość częstotliwości  $\frac{\omega_m}{2\pi}$ , przy czym dewiacja jest proporcjonalna do wskaźnika modulacji. Dobiera się więc tak częstotliwość sygnału modulującego, by wstęgi boczne pokrywały się z kolejnymi modami poosiowymi widma swobodnie pracującego lasera. Jednocześnie wskaźnik modulacji musi posiadać taką wartość, by całe widmo leżało w obrębie krzywej wzmocnienia lasera. Jeżeli tak zmodulowany strumień laserowy skierujemy na zewnętrzny demodulator — modulator o tej samej częstotliwości  $\frac{\omega_m}{2\pi}$  przesuniętej w fazie o  $180^\circ$  względem częstotliwości  $\frac{\omega_s}{2\pi}$ , to na wyjściu otrzymamy sygnał opisany wzorem:

$$E(t) = E_0 \cos[\omega_s t + \Gamma \cos \omega_m t + \Gamma' \cos(\omega_m t + \phi)]$$

$\Gamma'$  — wskaźnik modulacji modulatora zewnętrznego,  
 $\phi$  — przesunięcie fazowe między sygnałami obu modulatorów; dla  $\phi = 180^\circ$   
i  $\Gamma = \Gamma'$  otrzymamy:

$$E(t) = E_0 \cos \omega_s t,$$

a więc tylko jedną częstotliwość. Wskaźnik modulacji wyznaczony przez Harris'a i Mc Duffa wynosi:

$$\Gamma = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\Delta\Omega}{\Delta\nu} \delta,$$

gdzie:

$\Delta\Omega$  — różnica częstotliwościowa kolejnych modów poosiowych,

$\delta$  — wskaźnik modulacji na jedno przejście,

$\Delta\nu$  — różnica między  $\Delta\Omega$  i  $\frac{\omega_m}{2\pi}$ .

Widać stąd, że  $\frac{\omega_m}{2\pi}$  nie może być równa  $\Delta\Omega$ , gdyż wówczas  $\Gamma$  byłoby nieskończenie wielkie i tylko minimalna część widma o małej amplitudzie leżałaby w obrębie krzywej wzmocnienia ośrodka.

W układzie roboczym wewnętrzny modulator fazowy z KDP jest zorientowany tak, że jego oś optyczna jest równoległa do rury laserowej, a jedna z jego elektrycznie wymuszonych osi jest równoległa do kierunku polaryzacji promieniowania laserowego. Modulator ten posiada przy rezonatorze długości 1 m wartość wskaźnika modulacji równą  $\Gamma = 3,19$  ( $\Delta\Omega = 150$  MHz,  $\Delta\nu = 150$  kHz  $\delta = 0,01$ ) i sprzężony jest poprzez przesuwnik fazowy z demodulatorem zewnętrznym wykonanym również z KDP. Na wyjściu z układu uzyskuje się promieniowanie o jednej częstotliwości i zwiększonej mocy, jednak dużo mniejszej niż wynikałoby to z założeń teoretycznych, na skutek wprowadzenia strat związanych z niedoskonałością optyczną modulatorów.

Zarówno metoda interferencyjna, jak i modulacyjna nie zabezpieczają jednak układu od wpływów termicznych i mechaniczno-akustycznych — nie stabilizują częstotliwości wyjściowej. Są to bardzo ciekawe prace przyczynkowe, które dopiero w przyszłości, przy lepszych optycznie elementach i nowych rozwiązaniach konstrukcyjnych rezonatorów mogą znaleźć konkretne zastosowanie.

### Lasery dalekiej podczerwieni

W pierwszej chwili wydawało się, że uzyskanie promieniowania dalekiej podczerwieni możliwe jest jedynie na drodze mieszania dwóch sygnałów. Jednak już w latach 1962—64 w laserach jednoskładnikowych o napełnieniu He, Xe, Ne osiągnięto generację na falach o długości  $\lambda \leq 133 \mu$  [19]. Tak długofalowe przejście możliwe było jedynie między poziomami leżącymi blisko poziomu jonizacji. Przepuszczalnie obsadzenie górnego poziomu laserowego odbywa się wówczas poprzez rekombinację jonów. W porównaniu do większości ciał stałych, ośrodki gazowe bardziej nadają się do generacji dalekiej podczerwieni, gdyż nie posiadają w tym zakresie silnych pasm absorpcyjnych. Ponadto na skutek mniejszego oddziaływania wzajemnego atomów ośrodka gazowego otrzymuje się węższe linie emisyjne i łatwiej można wytworzyć inwersję obsadzeń. Wadą natomiast tego układu jest mała gęstość atomów ośrodka roboczego. Jednocześnie dla gazów szlachetnych uzyskiwanie generacji o coraz dłuższej fali związane jest z gwałtownym maleniem sprawności i mocy wyjściowej, która dla  $\lambda = 133 \mu$  wynosi jedynie  $P_{wyj} \approx 1 \text{ m}\mu\text{W}$ . W poszukiwaniach mających na celu odkrycie nowych przejść i zwiększenie mocy wyjściowej zwrócono się do układów cząsteczkowych. W układach tych osiągamy generację na coraz dłuższych falach wykorzystując kolejno przejścia między poziomami elektronowo-oseylacyjno-rotacyjnymi, oseyłacyjno-rotacyjnymi i rotacyjnymi. Próby pobudzania cząsteczek wyładowaniem prądu stałego lub polem w. cz. prowadziły jedynie do wytwarzania elektronowych stanów atomowych będących produktem dysocjacji. Dopiero pobudzanie impulsowe pozwoliło na uzyskanie inwersji obsadzeń między poziomami cząsteczkowymi.

Generację w dalekiej podczerwieni uzyskano dla:

amoniaku ( $\text{NH}_3$ )  $\lambda - 21,5 - 32 \mu$  [20]

pary wodnej ( $\text{H}_2\text{O}$ )  $\lambda - 16 - 120 \mu$  [21]

pary ciężkiej wody ( $\text{D}_2\text{O}$ )  $\lambda - 34 - 108 \mu$

cyjanowodór ( $\text{HCN}$ )

izocyjanek metylu ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )

izocyjanek etylu ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ )

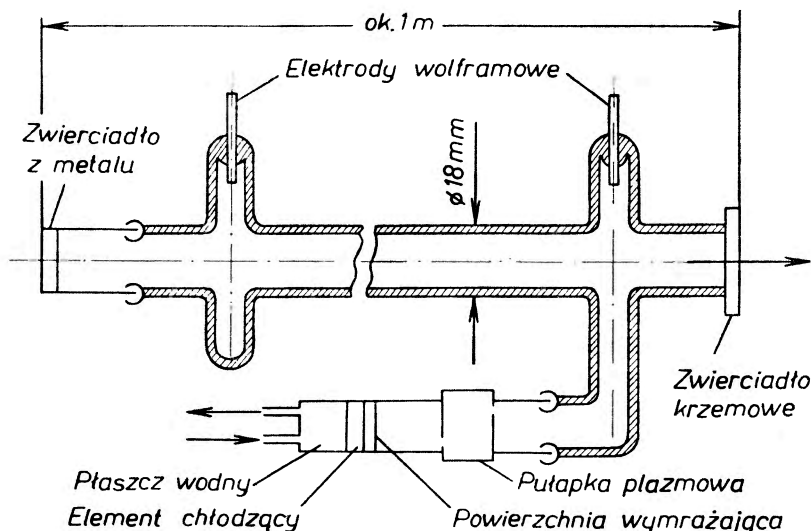
}  $\lambda - 337 \mu$  [22].

Pomimo że lasery te pracują impulsowo z repetycją jedynie kilkudziesięciu Hz, to uzyskiwane wartości średniej mocy wyjściowej porównywalne są z mocą

<sup>1</sup> Jednakowa długość fali promieniowania emitowanego przez trzy różne związki wskazuje na fakt, że za emisję odpowiedzialne są poziomy energetyczne grupy CN.

wyjściową laserów wypełnionych gazami szlachetnymi, o pracy ciągłej, w zbliżonym zakresie długości fal.

Konstrukcja laserów gazowych dla dalekiej podczerwieni znacznie różni się od konstrukcji laserów zakresu widzialnego. Rys. 9 przedstawia schematycznie przekrój lasera podany przez Large'a i Hilla [23]. Pyreksowa rura o średnicy ok. 20 mm i dł. ok. 1 m zamknięta jest z dwóch stron wklęsłymi zwierciadłami. Dla zwiększenia wzmocnienia i zmniejszenia strat dyfrakcyjnych rury wykonuje się do 10 m długości i 10 cm średnicy [22]. Zamiast zwierciadła krzemowego stosuje się również okna polietylenowe i zwierciadła zewnętrzne [24]



Rys. 9. Schemat konstrukcji lasera pracującego na  $\lambda = 27,97 \mu$  [23]

lub zwierciadła aluminiowe napyłone na polietylen. Jedno ze zwierciadeł, nieprzezroczyste, wykonane jest z wypolerowanego stopu *Niło-K*. Drugie, bezpośrednio przytopione do rury, wykonane jest z krzemu. Zwierciadło to jest częściowo przepuszczające i w tym zakresie (20—50  $\mu$ ) ma współczynnik odbicia rzędu 0,35. Justowanie optyczne rezonatora przeprowadza się przez ugięcie całej rury zamocowanej w uchwytach. Rura posiada dwie wolframowe elektrody wewnętrzne przystosowane do pobudzania impulsowego. Jednocześnie dla uzyskania stałego ciśnienia pary ośrodka zastosowano termoelektryczny element chłodzący dołączony do rury poprzez pułapkę plazmową. W ten sposób przez regulację temperatury elementu chłodzącego można zmieniać wartości ciśnienia pary wypełniającej rurę wyładowczą. Dla pary wodnej i generacji na  $\lambda = 27,97 \mu$  otrzymuje się moc wyjściową w impulsie ok. 10 W, przy następujących parametrach pobudzania:  $U_{imp} \approx 15 \text{ kV}$ ,  $I_{imp} = 50 \text{ A}$ ,  $\tau_{imp} = 2 \mu \text{ sec}$ ,  $f_{rep} = 10 \text{ Hz}$ . Maksymalna moc, jaką uzyskano w impulsie, dla dalekiej podczerwieni, wynosi 40 W.

Lasery podczerwone nie mają jeszcze tak dalece sprecyzowanych zastosowań jak lasery zakresu widzialnego lub bliskiej podczerwieni. Wykorzystuje się je



obecnie w spektroskopii podczerwonej jako źródła promieniowania. Zbliżając się długościami fal do zakresu mikrofal pozwolą na ominięcie trudności występujących przy modulacji promieniowania widzialnego. To może jednak mieć znaczenie wówczas, gdy zostanie całkowicie rozwiązana sprawa bezstratnych falowodów. Przewiduje się również, że przy napromieniowaniu daleką podczerwienią w ciałach stałych powinny wystąpić efekty nieliniowe przy stosunkowo małych mocach. Największe jednak zastosowanie laserów dalekiej podczerwieni przewiduje się do selektywnej kontroli reakcji chemicznej. Ideą tego zagadnienia jest selektywne pobudzanie cząsteczek do określonych stanów energetycznych odpowiedzialnych w danym przypadku za przebieg reakcji chemicznej.

### Lasery dużej mocy

Idealnym układem generującym byłby taki ośrodek, w którym wartość inwersji obsadzeń, a więc potencjalna możliwość uzyskania maksymalnej mocy wyjściowej byłaby proporcjonalna do mocy pompowania. Tymczasem w większości ośrodków gazowych przekroczenie pewnej wartości gęstości elektronów powoduje wystąpienie szkodliwego zjawiska zapełniania „od dołu” dolnego poziomu roboczego, co jest równoznaczne ze zmniejszaniem się mocy wyjściowej. Powstała więc idea wytworzenia dużej gęstości atomów wzbudzonych do górnego poziomu roboczego w czasie porównywalnym z czasem życia tego poziomu. Obsadzenie następuje bądź od góry przez kaskadowy zanik wzbudzonych przy niesprężystych zderzeniach z elektronami wyższych poziomów energetycznych, bądź przez zderzenia drugiego rodzaju ze wzbudzonymi atomami gazu pomocniczego. Wytwarzanie takich warunków pobudzania nazywa się szybką inwersją obsadzeń i prowadzi do uzyskania dużej mocy promieniowania w impulsie. Jednocześnie przy tego rodzaju pobudzaniu osiągnięto cały szereg nowych przejść niemożliwych do uzyskania przy pobudzaniu ciągłym. Generację uzyskano dla różnych gazów bądź w wyniku przejść między poziomami energetycznymi atomu wzbudzonego, bądź wzbudzonego atomu zjonizowanego jedno- lub wielokrotnie.

Ogólnie można powiedzieć, że przy pobudzaniu impulsowym uzyskano około 300 linii w zakresie  $0,3\text{--}1,3\ \mu^2$ . Graniczne warunki pobudzania i mocy wyjściowej są następujące: [25—31]

wartości napięcia w impulsie	kilka — 100 kV
wartości prądu w impulsie	kilka — 600 A
szerokość impulsu pobudzającego (A) <sup>3</sup>	0,01 — kilka $\mu\text{s}$
szerokość impulsu pobudzającego (B) <sup>4</sup>	kilka — 1000 $\mu\text{s}$

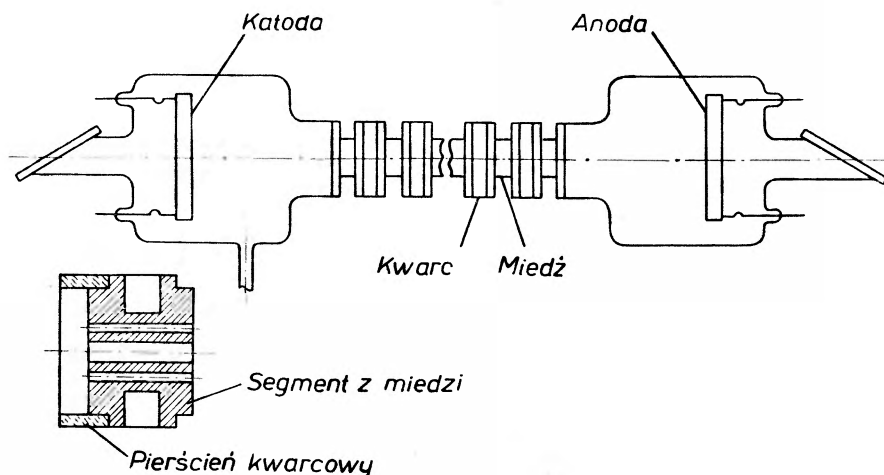
<sup>2</sup> Wydzielone są z tej grupy lasery dalekiej podczerwieni, które omówiono wyżej.

<sup>3</sup> Lasery krótkoimpulsowe.

<sup>4</sup> Lasery długoimpulsowe.

moc wyjściowa przy (A)	0,1 — 100 W
moc wyjściowa przy (B)	0,1    10 W
częstotliwość powtarzania	kilkanaście — 10000 Hz

Dużą moc osiągnięto również w niektórych ośrodkach gazowych przy pobudzaniu ciągłym. Np. firma Raytheon oferuje laser pracujący na pojedynczo zjonizowanym argonie w zakresie  $\lambda = 0,4545\text{—}0,5145 \mu$ , który daje moc ciągłą rzędu 7 W, przy sprawności 0,053% [32]. W tej samej publikacji zasygnalizowano również, że przy zasilaniu 100 kW moc wyjściowa osiągnie wartość 100 W (sprawność 0,1%). Osiągnięcie dużej mocy wyjściowej związane jest z trudnością wpompowania dużej mocy do rury wyładowczej o stosunkowo małych rozmiarach. Dla zwiększenia odprowadzania ciepła skonstruowano rurę wyładowczą, jak na rys. 10. Rura składa się z segmentów miedzianych, odizolowanych między sobą pierścieniami kwarcowymi [33]. Całość jest sklejona i zamknięta na końcach okienkami ustawionymi pod kątem Brewstera. W rozszerzeniach przy końcach rury znajdują się cylindryczne elektrody. Pomiedzy segmentami występuje stała różnica napięć zależna od warunków wyładowania.

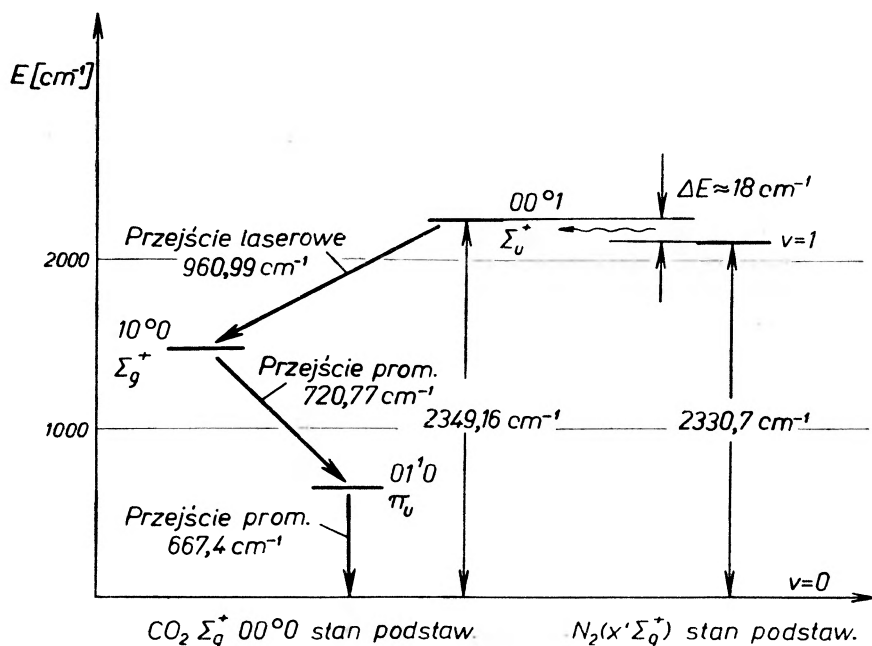


Rys. 10. Schemat konstrukcji rury wyładowczej lasera dużej mocy o pracy ciągłej [33]

Wartość mocy pompowania ograniczona jest jedynie niedostatecznym przewodnictwem cieplnym pierścieni kwarcowych. Przy studzeniu wodnym około 10 l/min graniczna moc pobudzania wynosi 20 kW. W tak skonstruowanej rurze wyładowczej występuje szkodliwe zjawisko rozpylania miedzi, zwłaszcza jeżeli stosunek grubości segmentu do średnicy otworu przekroczy wartość 50 : 1. Dla zmniejszenia tego efektu wykonano segmenty z metalu trudnotopliwego i zamknięto całość w kwarcowej obudowie. Moc wydzielana w segmentach tracona jest jedynie przez promieniowanie. Gęstość mocy wyjściowej jaką osiągnięto, liczona na  $\text{cm}^3$  rury wynosi 1 W. Przewiduje się, że osiągnięcie mocy wyjściowej rzędu 1 kW przy sprawności 0,1% i długości rury wynoszą-

cej 1 m będzie możliwe. Dalsze prace idą w kierunku zastosowania nowych materiałów konstrukcyjnych na rury wyladowcze, np. ceramiki wysoko-temperaturowej, o dużej przewodności cieplnej oraz zwiększania sprawności pompowania.

Dużą moc wyjściową i sprawność osiągnięto dla mieszaniny  $N_2 + CO_2$  [34]. W układzie tym cząsteczki atomów azotu przy zderzeniach niesprężystych z elektronami wzbudzone są do stanów oscylacyjnych oznaczonych kolejnymi liczbami  $v = 1, 2, 3, \dots$ , przy czym zachowany zostaje podstawowy stan elektronowy. Cząsteczka azotu we wszystkich tych stanach posiada zerowy, elektryczny moment dipolowy i stąd przejście promieniste do stanu podstawowego jest mało prawdopodobne. Efektywny czas życia cząsteczki  $N_2$  w tych



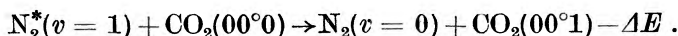
Rys. 11. Układ poziomów energetycznych zestawu  $N_2-CO_2$  [34]

stanach uwarunkowany jest zderzeniami z innymi cząsteczkami i ściankami rury wyladowczej. Przy ciśnieniu  $N_2$  kilku torów i zderzeniach jedynie ze ściankami rury czas życia tych stanów wynosi 0,13 s. Poziomy te gaszone są silnie przez zderzenia z  $CO, CO_2$  i  $NO_2$ . Wynika stąd możliwość selektywnego pobudzania pewnych poziomów energetycznych wyżej wymienionych cząsteczek.

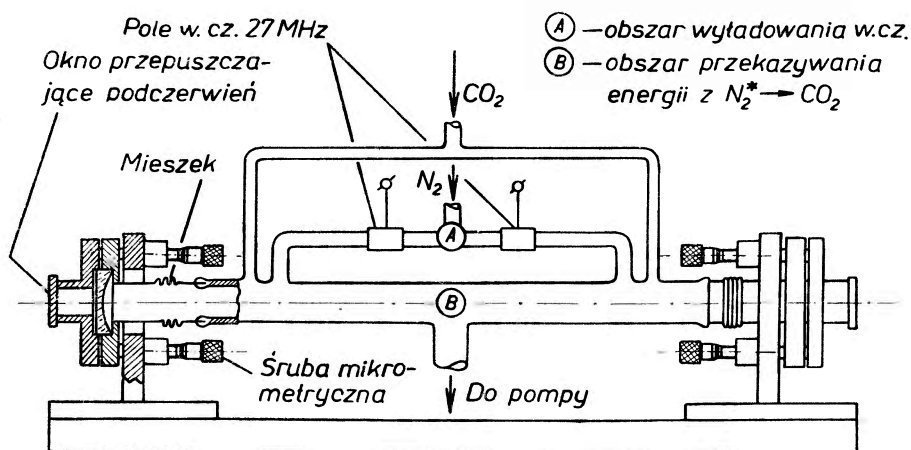
W  $CO_2$  (rys. 11)<sup>5</sup> następuje pobudzenie oscylacyjnego poziomu  $\Sigma_u^+(00^01)$ , który jest bezpośrednio górnym poziomem przejścia roboczego. Przekazywa-

<sup>5</sup> Dla przejrzystości nie wrysowano poziomów rotacyjnych należących do odpowiednich poziomów oscylacyjnych.

nie energii z  $N_2$  do  $CO_2$  ma bardzo duży przekrój czynny ze względu na niewielki odstęp energetyczny pomiędzy obu poziomami wynoszący  $\Delta E \approx 18 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta E \ll kT_{300^\circ\text{K}}$ ). Reakcję tę można zapisać następująco



Ze względu na różnicę czasów życia możliwa jest generacja w  $CO_2$  przy przejściach między poziomami oscylacyjno-rotacyjnymi  $00^1$  na  $10^0$  przy  $\lambda \approx 10,6 \mu$ . Dolny poziom roboczy zanika promieniście aż do stanu podstawowego, a więc miałby duży przekrój czynny na pobudzenie od dołu przy zderzeniach niesprężystych z elektronami. Stąd należało rozdzielić w laserze obszar pobudzania cząsteczek  $N_2$  od obszaru przekazywania energii cząsteczkom  $CO_2$ . Praktycznie jest to możliwe ze względu na duży czas życia oscylacyjnego poziomu cząsteczki  $N_2(v=1)$ . Rys. 12 przedstawia schematycznie konstrukcje takiego



Rys. 12. Schemat konstrukcji lasera z przepływem  $N_2$ - $CO_2$  pracującego na  $\lambda \approx 10,6 \mu$

lasera. Do odpowiednich kanałów doprowadzone są  $N_2$  i  $CO_2$ . Przepływ jest ciągły i ustalony tak by zachować odpowiednie ciśnienia całkowite i cząstkowe w centralnej części rury. Pobudzenie w. cz. ma miejsce tylko w odnodze doprowadzania azotu. Przekazywanie natomiast energii z  $N_2$  do  $CO_2$  następuje wyłącznie w obszarze rezonatora. Przy ciśnieniach cząstkowych wynoszących  $1,2 \text{ Tr } N_2$  i  $6,8 \text{ Tr } CO_2$  uzyskano  $12 \text{ W}$  mocy ciągłej. Dodatek helu do mieszaniny zwiększył moc wyjściową maksymalnie do  $183 \text{ W}$ <sup>6</sup> [35]. Nastąpiło to przy ciśnieniu helu wynoszącym  $7 \text{ Tr}$ . Wówczas moc pompowania wynosiła  $2470 \text{ W}$ , a sprawność  $7,4\%$ . Hel jest w tym wypadku gazem pomocniczym zwiększającym szybkość tworzenia oscylacyjnego stanu  $v=1$  cząsteczki azotu.

Osiągnięcie tak dużej sprawności, siedmiokrotnie większej niż uzyskuje się dla rubinu czy neodymu przy zachowaniu jednoczesnym wysokiego stopnia

<sup>6</sup> Tak dużą moc otrzymano przy pobudzeniu generatorem o słabo wyfiltrowanym napięciu zasilania.

spójności, małej rozbieżności wiązki i dużej trwałości stawia lasery gazowe w pierwszym rzędzie najbardziej przyszłościowych źródeł energetycznych. Znajdą one zastosowania zarówno w urządzeniach przekazujących energię i informacje na duże odległości, jak i w urządzeniach do obróbki materiałów.

W zakończeniu pragnę podziękować Kol. mgr A. Kaźmirowskiemu za pomoc przy zbieraniu materiałów źródłowych i opracowaniu rysunków.

### The Last Advances in the Field of Gas Lasers

*Abstract:* This paper comprises the review of the last advances in the field of gas lasers. Three groups of the gas lasers are described—single frequency lasers, far infrared lasers and high power lasers.

At the present there are three outstanding directions of investigations.

In the first part some more interesting constructions and technological difficulties that appears while designing and making of the short single frequency lasers are described. The methods of obtaining single frequency from long lasers are also given.

In the second part the mediums in which the laser action in the far infrared were obtained, the construction of the H<sub>2</sub>O vapour laser and perspectives of applications of these kinds of instruments are described.

The third part includes discussion of the pulse lasers and the technical and technological problems of the c. v. ion lasers.

Lastly the high power and high efficiency He-N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> molecular laser is described.

### Literatura

- [1] A. J. Bevalo, W. A. Barker, *Appl. Optics*, **4**, 531 (1964).
- [2] A. D. White, *Proc. Inst. Electr. Electronics Engrs. (USA)*, Nr 11, 1669 (1963).
- [3] D. L. Perry, *Appl. Optics*, **4**, 987 (1965).
- [4] R. Turner, K. M. Baird, M. J. Taylor, C. J. van der Hoeven, *Rev. Sci. Instrum.*, **35**, Nr 8 (1964).
- [5] V. Hochuli, P. Haldemann, *Rev. Sci. Instrum.*, **36**, 1493 (1965).
- [6] Bell Laboratories Record, str. 424, grudzień 1963.
- [7] *Elektronische Rundschau*, Nr 4, 185 (1963).
- [8] K. M. Baird, D. S. Smith, G. R. Hanes, S. Tsunekane, *Appl. Optics*, Nr 5 (1965).
- [9] A. Szoke, A. Javan, *Phys. Rev. Letters*, **10**, 521 (1963).
- [10] W. R. Bennett Jr, *Phys. Rev.*, **126**, 580 (1962).
- [11] W. R. Bennett Jr, P. J. Kindlmann, *Rev. Sci. Instrum.*, **33**, 601 (1962).
- [12] D. A. Kleinman, P. P. Kisliuk, *Bell. Syst. Tech. J. (USA)*, **41**, 453 (1962).
- [13] S. A. Collins, G. R. White, *Appl. Optics*, **2**, 448 (1964).
- [14] H. Manger, H. Rothe, *Phys. Letters*, **5**, 330 (1963).
- [15] H. Kogelnik, C. K. N. Patel, *Proc. Inst. Radio Engrs (Australia)*, **50**, 2365 (1962).
- [16] S. E. Harris, R. Targ, *Appl. Phys. Letters*, **5**, 202 (1964).
- [17] S. E. Harris, O. P. Mc Duff, *Appl. Phys. Letters*, **5**, 205 (1964).
- [18] G. A. Massey, M. K. Oshman, R. Targ, *Appl. Phys. Letters*, **6**, 10 (1965).
- [19] C. G. B. Garrett, *Internat. Sci. Techn.*, Nr 39, 39 (1965).
- [20] L. E. S. Mathias, A. Crocker, M. S. Wills, *Phys. Letters*, **14**, 33 (1965).
- [21] L. E. S. Mathias, A. Crocker, *Phys. Letters*, **13**, 35 (1964).
- [22] H. A. Gebbie, N. W. B. Stone, F. D. Findlay, *Nature*, Nr 4933, 685 (1964).

- [23] L. N. Large, H. Hill, *Appl. Optics*, Nr 5, 625 (1965).
- [24] A. Crocker, H. A. Gebbie, M. F. Kimmitt, L. E. S. Mathias, *Nature*, **201**, 250 (1964).
- [25] *Universal Laser*, Seria 3000, *Pulsed-CW Lasers*, LWL 10-1-64, Katalog firmy Energy Systems, Inc.
- [26] L. L. Antes, J. Goldsmith, W. McMahan, *IEEE Trans. Milit. Electron.*, **8**, 3 (1964).
- [27] R. F. N. Mills, *Nature*, **197**, 173 (1963).
- [28] H. A. H. Boot, G. M. Clunie, R. S. A. Thorn, *Nature*, **198**, 773 (1963).
- [29] D. M. Clunie, N. H. Rock, *Phys. Letters*, **13**, 213 (1964).
- [30] *Aviation Week*, **79**, 34 (1963).
- [31] *Electronics*, **35**, 59 (1963).
- [32] *Electronics*, **37**, 17 (1964).
- [33] *Electronics*, **38**, 29 (1965).
- [34] C. K. N. Patel, *Phys. Rev. Letters*, **13**, 617 (1964).
- [35] C. K. N. Patel, P. K. Tien, J. H. McFee, *Appl. Phys. Letters*, **7**, 290 (1965).

*M. Kutik*

VÚVET, Praga

## Doświadczalny sposób wyznaczenia optymalnego sprzężenia w laserze gazowym

Wyznaczanie optymalnej przepuszczalności luster lasera gazowego można przeprowadzić analitycznie w sposób przybliżony [1]. Związek pomiędzy optymalną przepuszczalnością luster a energią pola elektromagnetycznego został przeanalizowany przez Milesa i Goldsteina [2] oraz Laureasa [5]. W praktyce, optymalnego sprzężenia dokonuje się najczęściej na podstawie pomiarów doświadczalnych. Może tu posłużyć metoda bezpośrednia oparta na tym, że poszukiwaną wartość  $T_{\text{opt}}$  znajduje się przez kolejną wymianę luster o różnej przepuszczalności. Jednakże wówczas konieczne jest posiadanie odpowiedniego kompletu luster (zastosowane lustra muszą mieć jednakowe promienie krzywizny). Stosuje się również metodę sprzężenia energetycznego przez pomocniczą płytkę odbiciową umieszczoną we wnętrzu interferometru. W VÚVET została zastosowana stosunkowo prosta metoda wykorzystująca nieliniowość wzmocnienia lasera w zależności od natężenia pola we wnętrzu rezonatora.

Jak wynika z bilansu energetycznego oraz fizycznego przedstawienia funkcji laserowej, wszystkie rodzaje strat muszą być skompensowane przez wzmocnienie lasera tzn.

$$P_v + P_b + P_z + P_d + P_a = \Delta P_0, \quad (1)$$

gdzie oznaczono przez  $P_v$  — moc wyjściową luster półprzepuszczalnych,  $P_b$  — straty mocy na okienkach Brewstera,  $P_z$  — straty na lustrach,  $P_d$  — straty dyfrakcyjne,  $P_a$  — pozostałe straty na płytkach odbiciowych,  $\Delta P_0$  — moc dostarczaną przez pobudzony gaz.

Poszczególne człony możemy wyrazić jako iloczyny energii, względnie mocy we wnętrzu rezonatora i określonych współczynników charakteryzujących straty.

$$P_v = TP_0; P_b = A_b P_0; P_z = A_z P_0; P_d = 0; P_a = R_a P_0,$$

gdzie  $A$  — współczynnik absorpcji,  $T$  — współczynnik przepuszczalności,  $R$  — współczynnik odbicia.

Stąd możemy równanie (1) przepisać następująco:

$$T_z + A_b + A_z + R_a = \frac{\Delta P_0}{P_0} = g(P_0). \quad (2)$$

Wielkość  $g(P_0)$  charakteryzuje przyrost wydajności energii. Równanie (2) opisuje stan lasera podczas pracy.

Zależność wydajności od intensywności promieniowania wymuszającego może być w pierwszym przybliżeniu [3] wyrażona następująco:

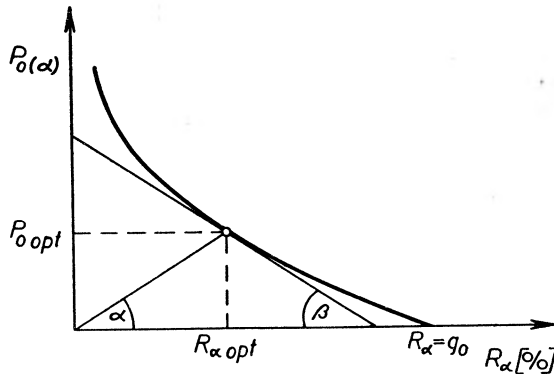
$$g = \frac{g_0}{1 + kP_0}.$$

Na skutek skomplikowanej struktury modowej, jaką spotykamy w większości wypadków oraz wskutek niejednorodności wzmocnienia, uważa się na ogół za bardziej celowe doświadczalne znalezienie  $g(P)_0$ .

Jeżeli płytkę szklaną umieści się we wnętrzu rezonatora i przez jej pochYLENIE zmieni się całkowite straty rezonatora, to zmieni się przez to zarówno mierzona moc wyjściowa lasera, jak również energia w rezonatorze. Współczynnik wyrażający straty całkowite  $L$  wynosi

$$L = T_z + A_b + A_z + R_a.$$

Mierzona moc wyjściowa (energia)  $P_v = TP_0 = Tf(R_a)$  umożliwia wyznaczenie zależności  $P_0 = f(R_a)$ .



Rys. 1. Graficznno-analityczne wyznaczenie optymalnych strat w rezonatorze. Optymalne sprzężenie jest spełnione przy warunku  $\alpha = \beta$

Na skutek możliwości zamiany współczynników  $T, A, R$  można znaleźć w taki sam sposób optimum wydzielonej energii poprzez każdy z parametrów. W naszym przypadku wygodnie jest poszukiwać optimum  $P_a = R_a \cdot f(R_a)$

$$\frac{dP_a}{dR_a} = f(R_a) + R_a \cdot f'(R_a) = 0,$$

skąd otrzymamy warunek

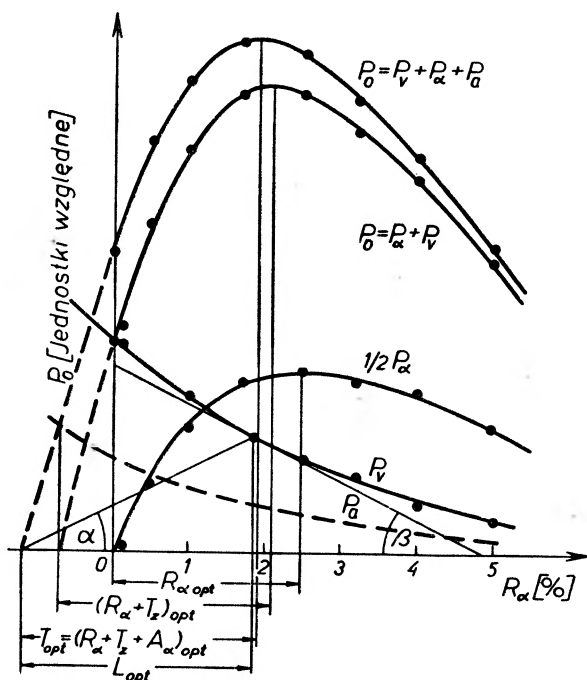
$$f'(R_{a\text{opt}}) = -\frac{f(R_{a\text{opt}})}{R_{a\text{opt}}}. \quad (3)$$



Geometrycznie warunek ten jest wyrażony przez równość  $\alpha = \beta$ , gdzie

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{f(R_{\alpha \text{opt}})}{R_{\alpha \text{opt}}}, \quad \operatorname{tg} \beta = -f'(R_{\alpha \text{opt}}).$$

Rys. 1 przedstawia graficzny sposób rozwiązania równania (3). Na rys. 2 oprócz opisanego wyżej sposobu przeprowadzono wyznaczenie optymalnych strat użytkowych helowo-neonowej rury do wyładowań ENV 10 w prawie koncentrycznym rezonatorze za pomocą metody bezpośredniego pomiaru strat użytkowych. W danym przypadku oprócz mocy przechodzącej przez lustro  $P_v$  została

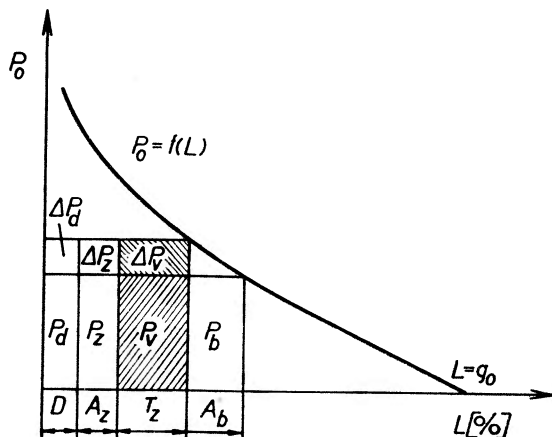


Rys. 2. Wyznaczanie optymalnej przepuszczalności lustera lasera z helowo-neonową rurą do wyładowań ENV 10 za pomocą metody płytki pomocniczej i metody graficzno-analitycznej. Krzywa  $P_0 = f(R_{\alpha})$  charakteryzuje całkowitą moc generowaną, która tworzy sumę poszczególnych rodzajów strat. Zależność  $P_v$  wyraża energię w rezonatorze jako funkcję strat.  $T_{opt}$  i  $L_{opt}$  są znalezionymi wartościami optymalnej przepuszczalności (optymalnych strat użytkowych)

również zmierzona moc odbita przez płytkę pomocniczą. Na rys. 2 naniesiono moc wyjściową przechodzącą przez lustro  $P_v$ , przez co jednocześnie została scharakteryzowana zależność  $P_0 = f(R_{\alpha})$ . Dalej podana została wielkość mocy odbitej od płytki pomocniczej  $P_a$  (w tym wypadku jej połowę stanowi wartość, która jest odbijana w jednym kierunku), i wreszcie suma wszystkich tych wartości. Wartość optymalnej przepuszczalności jest wyznaczona przez położenie jej maksimum. Przy wykorzystaniu wzięto pod uwagę, że nawet w przypadku ustawienia pod kątem Brewstera, płytka pomocnicza wnosi określone straty  $P_{\alpha a}$ . Przez ekstrapolację krzywej  $P_v = f(R_{\alpha})$  i przez znalezienie wartości  $P_v$  odpo-

wiadającej wypadkowi bez płytki pomocniczej, zostały ustalone również dodatkowe straty płytki  $A_a$ . Początek układu na rysunku 2 został przesunięty o wartość przepuszczalności lustra (drugie lustro jest nieprzepuszczalne).

Jeżeli znana jest zależność  $P_0 = f(L)$  dla danego typu lasera, można we właściwy sposób przeprowadzić oszacowanie, np. przepuszczalności okien dla rur do wyładowań itd. Uwzględniając, że przy pochyleniu płytki dochodzi do przesunięcia osi optycznej rezonatora, należy stosować przy pomiarze możliwie jak najcieńszą płytkę, którą umieszcza się po stronie lustra płaskiego w układzie hemisferycznym.



Rys. 3. Podział generowanej mocy na poszczególne rodzaje strat. Przedstawienie podwyższenia mocy wyjściowej przy zmniejszeniu strat nieefektywnych

Graficzne przedstawienie przebiegu  $P_0 = f(L)$  umożliwia pogładowe wyrażenie poszczególnych rodzajów strat oraz ich udział w wydajności całkowitej (zob. rys. 3). Łatwo możemy się przekonać, jak podwyższa się moc wyjściowa, gdy usuniemy niektóre ze strat.

W wypadku struktury wielomodowej dla różnych układów rezonatorów otrzymamy różne absolutne wartości mocy wyjściowej. Wartość optymalnej przepuszczalności zmienia się tylko nieznacznie.

Przy ciągłym pomiarze  $P_0 = f(R_a)$  na skutek istnienia struktury modowej otrzymuje się krzywą pofalowaną. W opisanej metodzie zależność tę skonstruowano w oparciu o położenia maksimum przy założeniu optymalnego ustawienia długości rezonatora.

*Tłumaczył Andrzej Więckowski*

#### Experimental Determination of the Optimal Coupling in a Gas Laser

**Abstract:** The paper described a method which makes it possible to determine the optimal coupling of energy in a gas laser, operating in a multimode regime. Starting from the analytically determined condition of the optimal coupling, and from the experimentally determined

non-linear dependence of the energy of the electromagnetic field on the losses arising in the optical resonator, we found, by means of a graphic-analytic method, the value of the optimal transparency, or of some other coupling factor. At the same time, the value of the maximum output power is also determined.

The found dependence of energy on the losses can be utilized for determining the losses arising on the elements of the optical resonator (Brewster windows, mirrors, etc.). Besides, this dependence makes it possible to form a clear idea about the proportion between the „useful and useless“ losses, and about the influence of their changes on the output power of the laser.

#### Literatura

- [1] W. R. Jr. Bennet, *Appl. Optics, Supplement 1*, 24 (1962).
- [2] Miles, Goldsein, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **10**, (1963).
- [3] M. Kutík, *Sammelbuch von der III. Zschech. Konferenz über Elektronik und Vakuumphysik*, Praha — September 1965 (im Druck).
- [4] J. P. Gordon, H. Kogelnik, *Equivalence Relations among Spherical Mirror Optical Resonators*, *BSTJ* **43**, 2873 (1964).
- [5] P. Laures, *Phys. Letters*, **10**, 61 (1964).

*František Petrů*

Instytut Aparatury Naukowej  
Czechosłowackiej Akademii Nauk  
w Brnie

## Lasery gazowe

### 1. Wstęp

W Instytucie Aparatury Naukowej Czechosłowackiej Akademii Nauk w Brnie od roku 1963 prowadzone są prace z dziedziny laserów gazowych, zapoczątkowane uruchomieniem lasera helowo-neonowego pracującego przy  $\lambda = 0,63 \mu$ ;  $\lambda = 1,15 \mu$  i  $\lambda = 3,39 \mu$  [1—3]. Zajmowaliśmy się zagadnieniami rezonatorów, otrzymania maksymalnej mocy wyjściowej promieniowania laserowego, zastosowania laserów jako źródła światła w spektroskopii ramanowskiej oraz wykonaliśmy pewne pomiary interferometryczne. Poza tym opracowaliśmy kilka typów laserów gazowych — trzy spośród których przystosowane są do wzbudzanych prądem stałym rur laserowych produkcji VÚVET-u i szereg przyrządów pomocniczych.

### 2. Przegląd opracowanych laserów gazowych

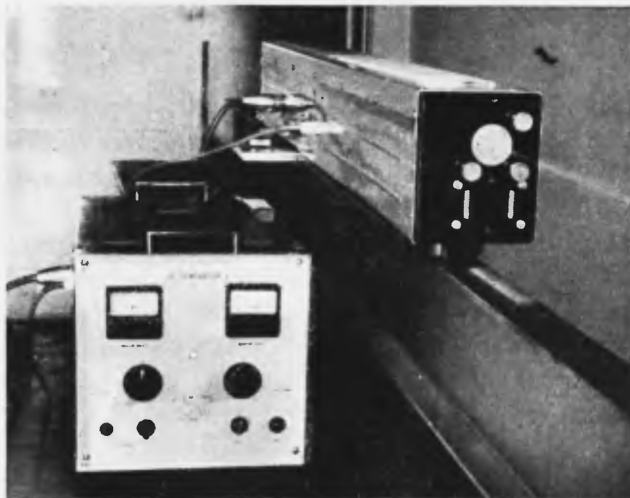
Jeden z opracowanych przez nas modeli laserów gazowych jest przedstawiony na rys. 1. Posiada on rezonator optyczny długości 800 mm z wymiennymi zwierciadłami, tak iż z łatwością można je zestawić w układzie konfokalnym lub hemisferycznym — można również zastosować zwierciadła o wielkich promieniach. Uniwersalny zasilacz umożliwia wzbudzanie lasera za pomocą prądu stałego, wysoką częstotliwością, oraz stosowanie wzbudzania kombinowanego.

Laser drugiego typu nie różni się pod względem konstrukcji od opisanego poprzednio (rys. 2). Posiada on rezonator długości 1265 mm i może być zasilany z tego samego źródła. Obecnie pracujemy nad laserem z rezonatorem długości 2000 mm.

Dla prac metodycznych zbudowaliśmy ławy optyczne umożliwiające ustawienie rezonatorów o długościach do 4000 mm. Ława optyczna pokazana na rys. 3 przeznaczona jest do badania parametrów rezonatorów i innych prac.



Rys. 1. Laser z rezonatorem długości 800 mm wraz z zasilaczem



Rys. 2. Laser z rezonatorem długości 1265 mm



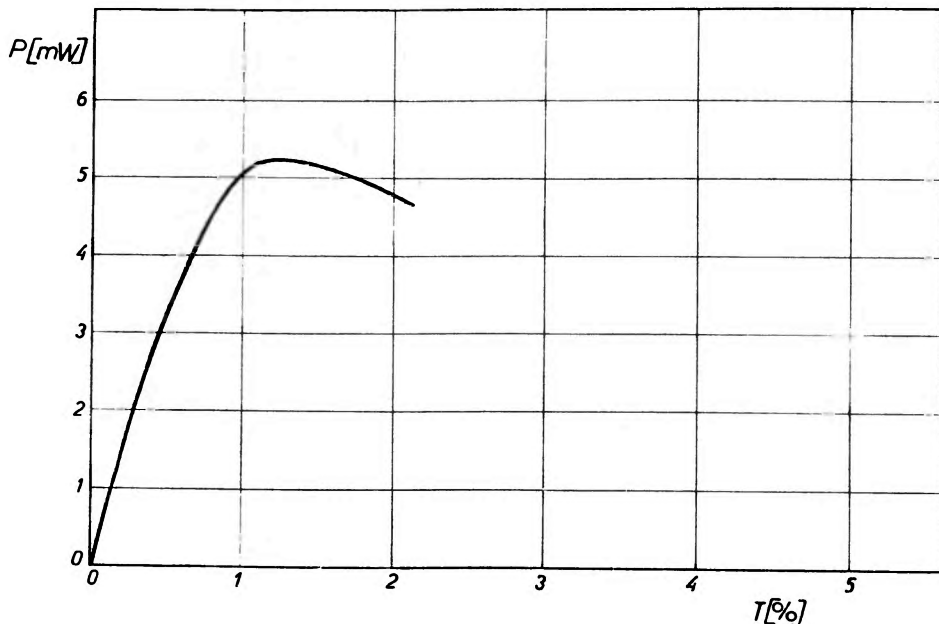
Rys. 3. Ława optyczna z umieszczonym na niej rezonatorem długości 4000 mm

### 3. Uzyskane wyniki

O możliwościach praktycznych zastosowań laserów decyduje cały szereg ich parametrów. Planując zastosowanie laserów w spektroskopii, badaliśmy warunki otrzymania maksymalnej mocy promieniowania przy  $\lambda = 0,6328 \mu$ , poziom szumów lasera jako źródła promieniowania oraz stabilność pracy.

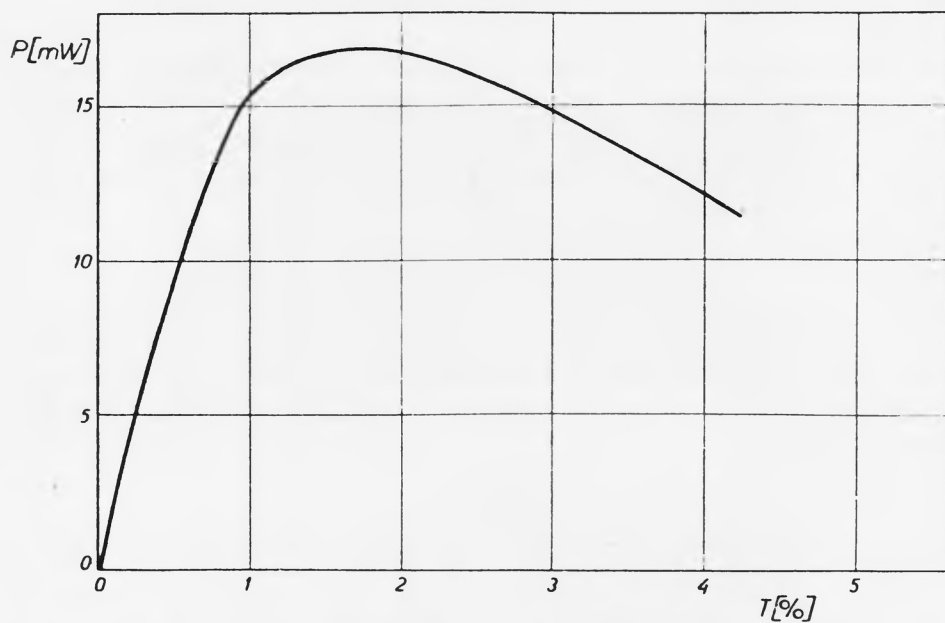
#### 3.1. Moc wiązki

Wyniki pomiarów mocy wiązki światła lasera ( $\lambda = 6328 \mu$ ) z rezonatorem długości 800 mm w zależności od stopnia transmisji zwierciadła wyjściowego pokazane są na rys. 4. Maksymalna moc wiązki — złożonej z wielu rodzajów drgań — wynosiła 5 mW, gdy zwierciadła rezonatora ustawione były w przybliżeniu w układzie konfokalnym [4—8] i 7 mW — gdy rezonator tworzyły zwierciadła o wielkich promieniach [9].



Rys. 4. Zależność mocy wiązki światła lasera z rezonatorem długości 800 mm od stopnia przepuszczalności zwierciadła

Rys. 5 przedstawia wyniki analogicznych pomiarów dla lasera z rezonatorem długości 1265 mm. Maksymalna moc wiązki przy konfokalnym układzie zwierciadeł wynosiła około 17 mW, a dla zwierciadeł o wielkich promieniach — 25 mW. Gdy zastosowano kombinowane wzbudzenie lasera prądem stałym i wysoką częstotliwością, maksymalna moc wytwarzanej przez laser wiązki wzrosła do 25 mW.



Rys. 5. Zależność mocy wiązki światła lasera z rezonatorem długości 1265 mm od stopnia przepuszczalności zwierciadła



Rys. 6. Wiązka światła wytwarzana przez laser doświadczalny

Moc wiązki wytwarzanej przez zestaw doświadczalny z rezonatorem długości 4000 mm wynosiła około 100 mW. Wiązka światła wysyłanego przez ten laser pokazana jest na rys. 6 (bez kolimacji) i rys. 7 (kolimacja 10 sekund).

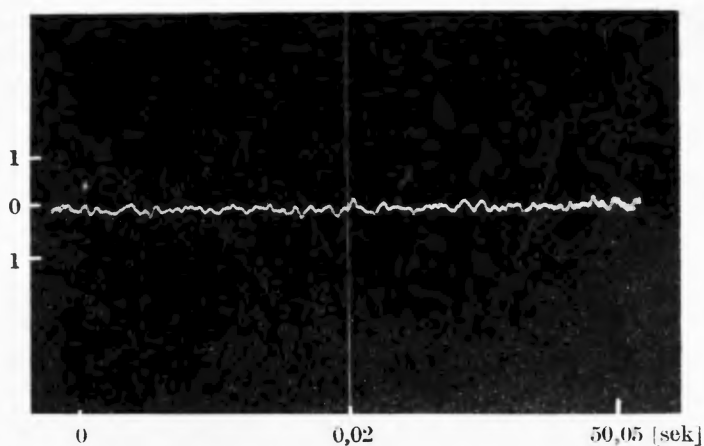


Rys. 7. Wiązka światła wytwarzana przez laser doświadczalny. Kolimacja — 10 sekund łuku.

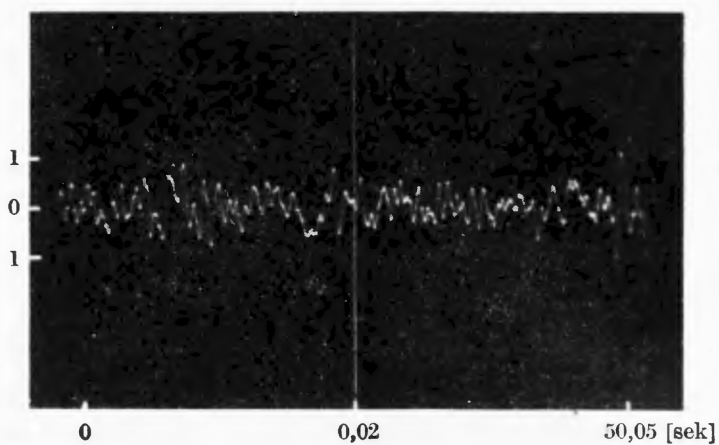
### 3.2. Szumy promieniowania

Mierzyliśmy również szumy promieniowania lasera przy  $\lambda = 6328 \mu$  [10—14]. Ze względu na planowane zastosowanie promieniowania laserowego modulowanego z częstotliwością 300 Hz, mierzyliśmy szumy w okolicy tej częstotliwości. Wiadomo, że przy wzbudzaniu laserów prądem stałym w pewnych przypadkach pojawiają się szumy przepięcia [11], które można usunąć stosując kombinowane wzbudzenie lasera prądem stałym i wysoką częstotliwością [15]. Wykonaliśmy szereg pomiarów tych szumów. Rys. 8 przedstawia szumy wzbudzonej prądem stałym o natężeniu 40 mA rury laserowej VÚVET-u o wewnętrznej średnicy  $\varnothing = 5,5$  mm, napelnionej w stosunku 5:1 mieszaniną He-Ne pod całkowitym ciśnieniem około 1 mm Hg, przy włączonym szeregowo do źródła zasilania oporze 11 k $\Omega$ . Odległość między zwierciadłami lasera, ustawionymi w przybliżeniu w układzie konfokalnym, wynosiła 1265 mm. Poziom szumów zwiększa się ze wzrostem natężenia prądu wzbudzającego, jak to widać z rys. 9, na którym przedstawiono — zachowując poprzednią skalę — wielkość szumów, gdy natężenie prądu wzbudzającego wynosiło 70 mA. Szumy w tym przypadku stanowią około  $1/10^4$  część mocy promieniowania wysyłanego przez laser w pasmie szerokości 1 cykła na sekundę. Stwierdzono współzależność szumów promieniowania laserowego i szumów prądu wzbudzającego [16]. Z rys. 10, na którym w gór-

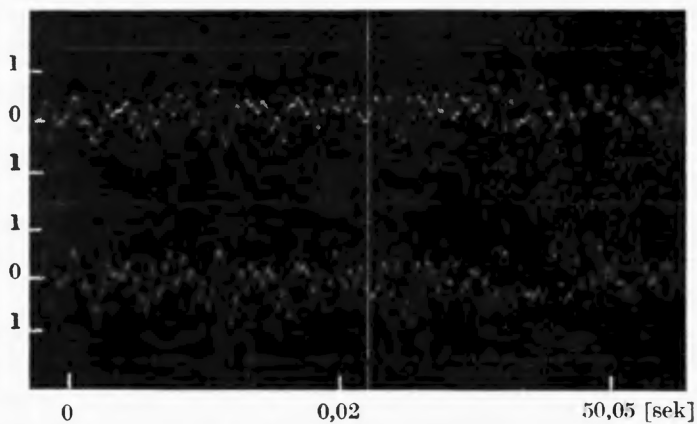




Rys. 8. Szумы promieniowania lasera wzbudzanego prądem stałym 40 mA

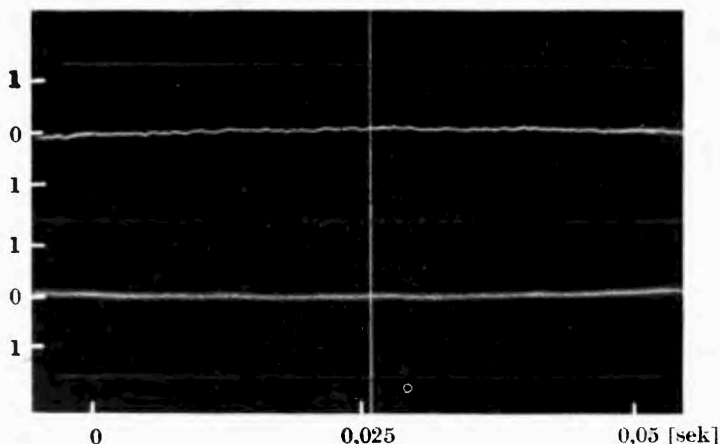


Rys. 9. Szумы promieniowania lasera wzbudzanego prądem stałym 70 mA

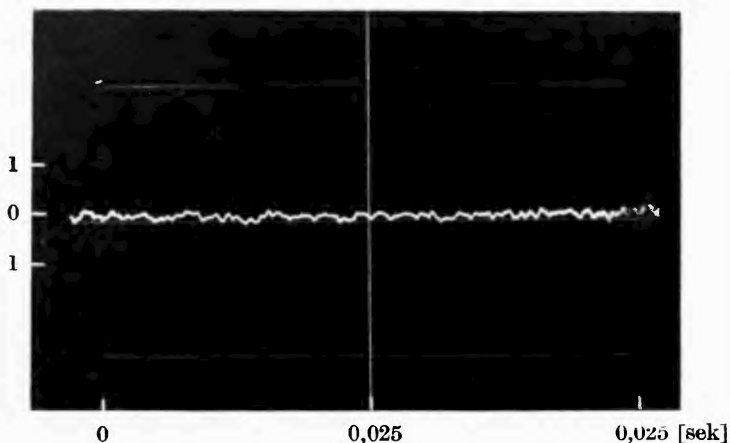


Rys. 10. Szумы promieniowania lasera (krzywa górna) i szумы prądu w rurze laserowej (krzywa dolna) przy wzbudzeniu prądem stałym 70 mA

nej części przedstawiono szumy promieniowania, a w dolnej szumy prądu, widać, że postać obu krzywych jest bardzo podobna, co wskazuje na wysoką korelację. Na rys. 11 przedstawiono, zachowując poprzednią skalę, szumy promieniowania i szumy prądu rury laserowej wzbudzonej prądem stałym o natężeniu 30 mA. Tak więc, przy mniejszych natężeniach prądu wzbudzającego, nie obserwuje się szumów przepięcia. Podobnie laser wzbudzany równocześnie wyładowaniami prądu stałego i wysokiej częstotliwości posiada bardzo dobre cha-



Rys. 11. Szumy promieniowania lasera (krzywa górna) i szumy prądu w rurze laserowej (krzywa dolna) przy wzbudzeniu prądem stałym 30 mA

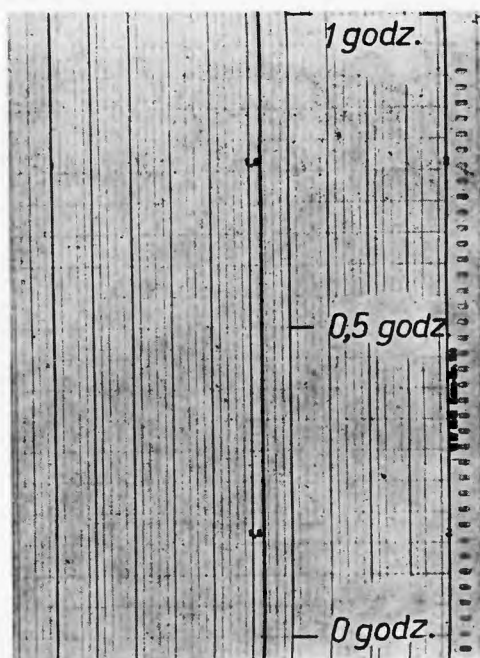


Rys. 12. Szumy promieniowania lasera równocześnie wzbudzanego prądem stałym 70 mA i wysoką częstotliwością o mocy 30 W

rakterystyki szumowe. Szumy lasera wzbudzanego równocześnie prądem stałym o natężeniu 70 mA i prądem wysokiej częstotliwości o mocy 30 W przedstawia rys. 12. W warunkach wzbudzania kombinowanego nie obserwuje się dodatkowych szumów, a moc wytwarzanej wiązki wzrosła o około 20%.

### 3.3. Stabilność pracy lasera

Wykres na rys. 13 ilustruje stabilność mocy wiązki światła ( $\lambda = 0,6328 \mu$ ) wysyłanej przez laser z rezonatorem długości 1265 mm. Krzywą zdjęto po osiągnięciu stacjonarnych warunków (ok. 1,5 godz.). Wysoka stabilność wytwarzanej przez laser wiązki światła (lepsza od  $\pm 1\%$ ) świadczy o stabilnej pracy całej aparatury.



Rys. 13. Zależność mocy wiązki światła wysyłanej przez laser z rezonatorem długości 1265 mm od czasu

## 4. Zastosowanie laserów

Niezależnie od prac badawczych nad własnościami samych laserów stosowaliśmy je jako źródła światła zarówno w spektrometrze ramanowskim, jak i w interferometrze mierząc interferencję przy dużej różnicy dróg optycznych. Próby wykorzystania lasera w spektroskopii ramanowskiej prowadzono wspólnie z inż. Schneiderem i inż. Stokrem z Instytutu Chemii Makrodobin w Pradze były wykonywane na spektrometrze typu *DF S 12* z laserem o rezonatorze długości 1265 mm. Otrzymano widma kilku substancji. Planujemy w przyszłości kontynuowanie prac z tej dziedziny używając lasera większej mocy.

### Gas Lasers

*Abstract:* The report present a survey of works performed in the Institute of Scientific Instruments in Brno on gas lasers with mixture He-Ne. It contains data about the achieved maximum output power, noise and stability of the developed lasers.

## Literatura

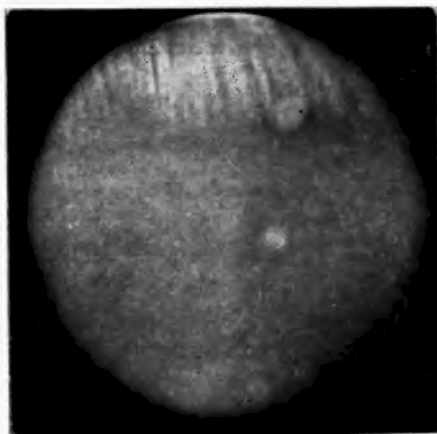
- [1] F. Petru, V. Bocek, B. Popela, J. Krsek, *Slaboproudy Obzor*, **4**, 181 (1964).
- [2] F. Petru, V. Bocek, J. Krsek, B. Popela, *Jemna mechanika a optika*, **2**, 38 (1964).
- [3] F. Petru, B. Popela, J. Krsek, M. Rubes, Z. Vesela, *Jemna mechanika a optika*, **9**, 269 (1964).
- [4] E. Spiller, *Phys. Letters*, **9**, 125 (1964).
- [5] A. D. White, E. I. Gordon, J. D. Rigden, *Appl. Phys. Letters*, **2**, 91 (1963).
- [6] W. W. Rigrod, *J. Appl. Phys.*, **34**, 2602 (1963).
- [7] E. Spiller, *Z. Phys.*, **182**, 487 (1965).
- [8] P. Laures, *Phys. Letters*, **10**, 61 (1964).
- [9] G. O. Harding, Tingue Li, *J. Appl. Phys.*, **30**, 475 (1964).
- [10] A. L. Bloom, *Spectra Physics Laser Technical Bulletin*, Nr 4.
- [11] J. L. Bellisio, Ch. Freed, H. A. Hans, *Appl. Phys. Letters*, **4**, 5 (1964).
- [12] P. T. Bolwijn, C. Th. J. Alkemade, G. A. Boschloo, *Phys. Letters*, **4**, 59 (1963).
- [13] R. L. Bailey, J. H. Sanders, *Phys. Letters*, **10**, 295 (1964).
- [14] L. J. Prescott, A. van der Ziel, *Phys. Letters*, **12**, 317 (1964).
- [15] *Prospectus Spectra Physics*, Model 116.
- [16] L. J. Prescott, A. van der Ziel, *Appl. Phys. Letters*, **5**, 48 (1964).

*Jan Blabla*

Instytut Radiotechniki i Elektroniki  
Czechosłowackiej Akademii Nauk,  
Praga

## Zastosowanie laserów jako fotokoagulatorów siatkówkowych

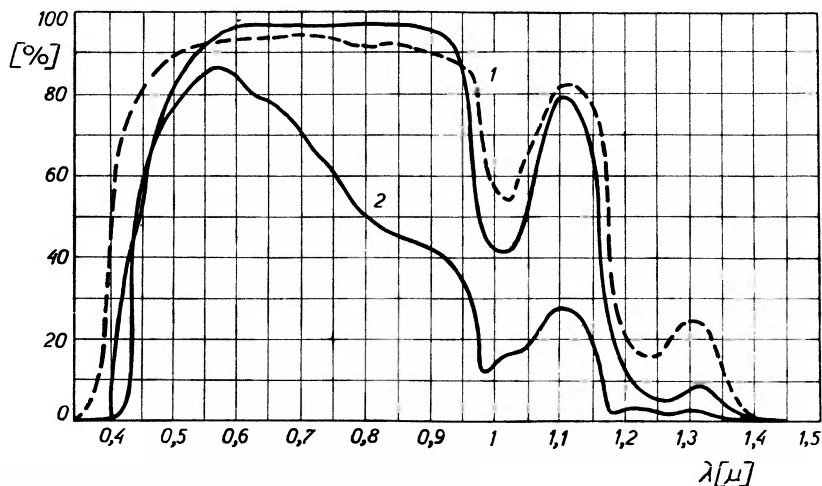
Lasery znalazły w ciągu bardzo krótkiego okresu czasu liczne i różnorakie zastosowania. Oprócz zastosowań w badaniach podstawowych i w przemyśle, lasery znalazły ważne zastosowania w medycynie, a zwłaszcza w okulistyce. W rezultacie działania promieniowania laserowego na oko następuje uszkodzenie siatkówki względnie naczyniówki, przejawiające się w postaci wyraźnych, szaro-żółtych plamek z kulistymi otoczkami (rys. 1), charakter których zależy od energii wyjściowej, odległości lasera od oka i kilku innych ważnych parametrów zarówno oka, jak i lasera.



Rys. 1. Uszkodzenie siatkówki spowodowane promieniowaniem laserowym

Oko jest bardzo czułym detektorem energii optycznej. Detekcja światła następuje w wyniku pochłaniania kwantu energii przez siatkówkę. Środowisko oczne (rogówka, ciecz wodnista komory przedniej, soczewka, substancja szklista) przepuszcza bez większych strat promieniowanie obszaru widzialnego widma, a silnie pochłania energię w podczerwieni. Własności spektralne oka badał Geeraets i inni [1], [2]. W rezultacie tych badań otrzymano dwie, bardzo ważne dla zastosowań laserów, krzywe opisujące absorpcyjne parametry oka:

1) krzywą przepuszczalności środowiska ocznego oraz 2) krzywą przedstawiającą iloczyn TA, tj. iloczyn przepuszczalności środowiska ocznego i pochłaniania energii przez tkankę naczyniówki i pigmentu. (rys. 2). Z przedstawionych krzywych wynika, że laserowe fotokoagulatory winny pracować przy długościach fal odpowiadających największej przepuszczalności środowiska ocznego tj. w przybliżeniu w obszarze  $0,6\text{--}0,9\ \mu\text{m}$ , gdzie przepuszczalność wynosi około 97%. Jest to konieczne nie tyle ze względów ekonomicznych, dla osiągnięcia maksymalnej wydajności, lecz głównie ze względów bezpieczeństwa, aby zapobiec ewentualnemu uszkodzeniu oka. Podczerwone spójne światło pochłaniane w soczewce i substancji szklistej może bowiem spowodować lokalny wzrost temperatury, a tym samym i uszkodzić oko.



Rys. 2. Spektroskopowe parametry oka. 1 — krzywe przepuszczalności środowiska ocznego: — oka ludzkiego, — — — oka królika. 2 — Iloczyn przepuszczalności środowiska ocznego oka ludzkiego i pochłaniania tkanki pigmentu i naczyniówki

Obecnie w okulistyce używa się do fotokoagulacji źródeł terapeutycznych dwóch rodzajów: lamp ksenonowych oraz laserów. Koagulatory z lampami ksenonowymi są niewygodne nie tylko ze względu na ich szeroką, paśmową charakterystykę spektralną z niepożądanym maksimum w obszarze bliskiej podczerwieni, lecz również z powodu konieczności stosowania długich nawswietlań, nakładających duże wymagania na zachowanie się operowanego obiektu. Również wydajność fotokoagulatorów z lampami ksenonowymi jest mniejsza od wydajności fotokoagulatorów laserowych.

Lasery są źródłami monochromatycznego promieniowania, co umożliwia działanie promieniowaniem laserowym na wybrane tkanki. Promieniowanie lasera rubinowego czy helowo-neonowego ( $3s_2-2p_4$ ) jest bardzo silnie pochłaniane w tkance naczyniówki i pigmentu. Długość impulsu światła laserów pracujących impulsowo jest na tyle krótka, że reakcja koagulowanego obiektu jest minimalna. Również efekty temperaturowe w tkankach biologicznych są łatwiej kontrolowane, gdy stosuje się fotokoagulatory laserowe.

Pośród laserów różnych typów, największe szanse na wykorzystanie ich jako fotokoagulatorów mają lasery stałe. O przewadze ich nad innymi laserami decyduje możliwość dostarczenia energii niezbędnej dla koagulacji: a) w stosunkowo krótkim okresie czasu ( $\sim 0,5$  msek), b) w postaci wiązki o wystarczająco małej rozbieżności. Dotychczasowe doświadczenia faworyzują szczególnie lasery rubinowe, głównie dlatego, iż pracują one przy temperaturze pokojowej. Istnieje jednak cały szereg innych substancji czynnych dających akcję laserową przy długościach fal odpowiednich dla koagulacji siatkówki. Większość z nich wymaga jednak chłodzenia ciekłym powietrzem, co w znacznej mierze ogranicza możliwość ich wykorzystania w tej dziedzinie, chociaż w pewnych przypadkach (laser cztero-poziomowy) wspomniane trudności są kompensowane niższą wartością energii niezbędnej do uruchomienia akcji laserowej. W tabelicy I zebrano większość substancji czynnych, które mogą być wykorzystane w laserowych fotokoagulatorach.

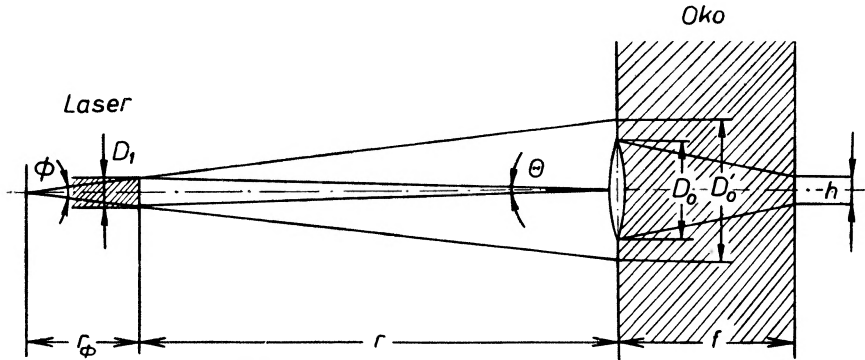
Tabela I

Substancja czynna	Długość fali promieniowania ( $\mu\text{m}$ )	Temperatura ( $^{\circ}\text{K}$ )	Energia wzbudzenia <sup>1</sup> (J)	Uwagi
$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$	0,6943	300	1000	
$\text{CaF}_2 : \text{Sm}^{2+}$	0,7085	20	0,01 <sup>a</sup>	<sup>a</sup> w specjalnych warunkach
$\text{LaF}_3 : \text{Pr}^{3+}$	0,5985	77	60 <sup>b</sup>	<sup>b</sup> rezonator cylindryczny
EuB	0,6130	130	1000	benzoilacetonian europu w roztworze alkoholowym
$\text{Eu}(\text{BTF}_4)\text{P}$	0,6119	300	1700	benzoiltrójfluoroacetonian europu

<sup>1</sup> ze spiralnej lampy ksenonowej

Obok zastosowań klinicznych spójne światło laserów może spowodować bardzo niebezpieczne, a mimowolne urazy tkanek biologicznych, zwłaszcza tak delikatnych jak tkanki oczne. Energii niezbędnej do koagulacji siatkówki (od 0,001 do 0,005 J) mogą dostarczyć lasery gazowe. Pracując z laserem tego typu ( $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ ) zaobserwowaliśmy wyraźne uszkodzenie oka po naświetleniu go w czasie 0,5 sek wiązką o mocy 6 mW. Wyłączając przypadkowe spojrzenia w kierunku osi optycznej, krytyczne w pewnych przypadkach może okazać się promieniowanie odbite od okienek Brewstera. Na powyższą okoliczność należy zwracać szczególną uwagę w czasie pracy z laserami podczerwonymi.

Przeanalizujemy obecnie działanie promieniowania laserowego na siatkówkę, rozpatrując odpowiadający warunkom koagulacji układ przedstawiony schematycznie na rys. 3. Gęstość energii oraz średnicę uszkodzenia siatkówki można wyznaczyć metodami optyki geometrycznej. Jeżeli przedstawimy oko jako układ złożony z soczewki o ogniskowej  $f$  i ośrodka o przepuszczalności  $t$ , wówczas efekt spowodowany laserem można wyrazić poprzez kąt rozbieżności wiązki  $\Phi$ , aperturę źrenicy  $D_0$ , odległość  $r$  lasera od oka (którą można również wyrazić przez kąt  $\Theta$ ) oraz przez minimalne kątowe przemieszczenie oka  $\xi_{\min} \geq 2,44 \frac{\lambda}{D_0}$ .



Rys. 3. Schemat urządzenia do koagulacji siatkówki

Wyniki analizy wykonanej przez Solona i współpracowników [3] można przedstawić w postaci kilku zależności. Funkcja transportu gęstości energii między laserem a okiem ma postać

$$e_s = e_l \frac{t S_l S_0}{S'_0 S_s} \quad (1)$$

gdzie  $e_s$  — gęstość energii na siatkówce,  $e_l$  — gęstość energii na aperturze lasera,  $t$  — przepuszczalność oka,  $S_l$  — powierzchnia lasera,  $S_0$  — powierzchnia źrenicy,  $S_s$  — powierzchnia obrazu na siatkówce,  $S'_0$  — powierzchnia napromieniowywana w płaszczyźnie pionowej oka

$$S'_0 = \frac{\pi \Phi^2}{4} r^2 \left(1 + \frac{r_\Phi}{r}\right)^2; \quad r_\Phi = \frac{D_l}{\Phi}.$$

Przedyskutujmy równanie (1) w zależności od odległości  $r$  lasera od oka. Jeżeli przez środowisko oczne przechodzi jedynie część promieniowania wysyłanego przez laser, tj. gdy  $S'_0 > S_0$ , wówczas wyróżnić można trzy narzucające się zakresy:

1) Przy dużych odległościach  $r$ , takich iż  $\Theta < \Phi$ ,  $\xi_{\min}$ ;  $\left(\frac{r}{r_\Phi} \geq \frac{\Phi}{\xi_{\min}}\right)$ , gęstość energii zmienia się jak

$$e_s = e_l k \left(\frac{\Phi}{\xi_{\min}}\right)^2 \left(\frac{1}{1 + \frac{n}{r_\Phi}}\right)^2, \quad (2)$$



gdzie  $k = t(D_0/f \cdot \Phi)^2$ . Na siatkówce otrzymuje się obraz o minimalnej średnicy równej  $h = f \cdot \xi_{\min}$ .

2. Gdy  $\xi_{\min} < \Theta < \Phi$ , tj. przy odległościach  $r$  spełniających warunek

$$1 \leq \frac{r}{r_\Phi} \leq \frac{\Phi}{\xi_{\min}}$$

funkcja transportu gęstości energii ma postać

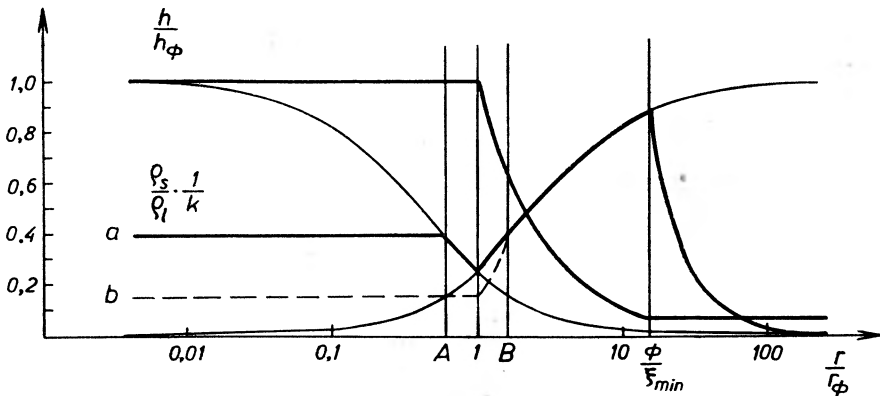
$$\rho_s = \rho_l k \frac{1}{\left(1 + \frac{r_\Phi}{r}\right)^2}, \quad (3)$$

a średnica obrazu na siatkówce rośnie z maleniem  $r$  dążąc do wartości  $h = h_\Phi \frac{r_\Phi}{r}$ , gdzie  $h_\Phi = f\Phi$ .

3) Przy małych odległościach, takich iż  $\xi_{\min} < \Phi < \Theta$ ,  $\left(\frac{r}{r_\Phi}\right) \leq 1$  zachodzi związek

$$\rho_s = \rho_l k \frac{1}{\left(1 + \frac{r}{r_\Phi}\right)^2}. \quad (4)$$

W tym zakresie odległości  $r$  średnica obrazu na siatkówce jest stała i wynosi  $h = h_\Phi$ .



Rys. 4. Zależność względnej gęstości energii i średnicy obrazu na siatkówce od odległości lasera od oka

Zależność względnej gęstości  $\frac{\rho_s}{\rho_l} \cdot \frac{1}{k}$  od stosunku  $r/r_\Phi$  przedstawia rys. 4, z którego można wyznaczyć dla danych parametrów oka i lasera zarówno odległość  $r$ , przy której na siatkówce otrzymuje się obraz żądanych rozmiarów oraz gęstość energii. Jak widać z przebiegu krzywych przedstawionych na rys. 4, przy odpowiednio dużych odległościach lasera od oka, na siatkówce otrzymuje się obraz o najmniejszych wymiarach, a gęstość energii osiąga war-

tość maksymalną przy  $r/r_\phi = \frac{\Phi}{\xi_{\min}}$ . Przy zmniejszaniu odległości  $r$  aż do  $r/r_\phi = 1$ , średnica obrazu rośnie a gęstość energii maleje. Przy małych odległościach ( $r < r_\phi$ ) otrzymuje się obraz o stałej średnicy, natomiast gęstość energii znowu wzrasta.

Jeżeli parametry oka i lasera są takie, iż  $S'_0 \leq S_0$ , wówczas przez środowisko oczne przechodzi cała energia emitowana przez laser. Można tutaj wyróżnić dwa przypadki:

1) W zakresie  $r/r_\phi < 1$  dla  $\left(\frac{r}{r_\phi}\right)_A = \frac{D_0}{D_l} - 1$  spełniony jest warunek  $S'_0 = S_0$ .

Względna gęstość energii dla  $\frac{r}{r_\phi} \leq \left(\frac{r}{r_\phi}\right)_A$  jest wielkością stałą równą

$$a \equiv \frac{\varrho_s}{\varrho_l} \cdot \frac{1}{k} = \left(\frac{D_l}{D_0}\right)^2. \quad (5)$$

W powyższych warunkach operacje można wykonywać bądź przy użyciu typowych laserów rubinowych ( $D_l \sim 5$  mm) przy sztucznie powiększonych źrenicach, bądź posługując się laserami z małymi aperturami przy normalnych źrenicach oka.

2) W zakresie  $r/r_\phi > 1$ , również przy  $\left(\frac{r}{r_\phi}\right)_B = \frac{D_0}{D_l} - 1$  spełniony jest warunek  $S'_0 = S_0$  (praktycznie warunek ten spełniony jest dla  $1 \leq \frac{r}{r_\phi} < \frac{\Phi}{\xi_{\min}}$ ). Względną gęstość energii dla tego przedziału odległości opisuje krzywa kreskowana na rys. 4 oraz zależność

$$\frac{\varrho_s}{\varrho_l} \cdot \frac{1}{k} = \left(\frac{r}{r_\phi}\right)^2 \left(\frac{D_l}{D_0}\right)^2. \quad (6)$$

Omawiany przypadek może się zdarzyć przy powiększonych sztucznie źrenicach i stosowaniu koagulatorów laserowych o małych aperturach. Warto zaznaczyć, że dla  $r/r_\phi < 1$ , względna gęstość energii nie zmienia się i wynosi  $b \equiv \left(\frac{D_l}{D_0}\right)_B$ , przy czym  $b < a$ .

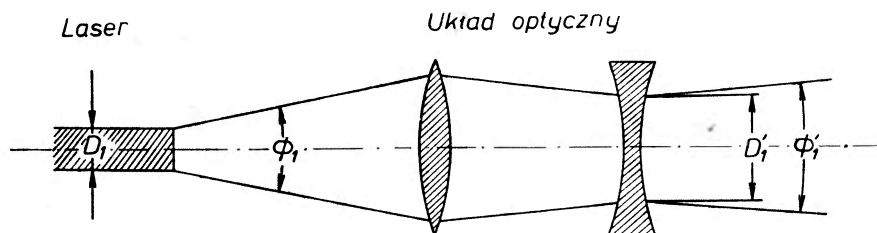
Ze stosunku  $\frac{\varrho_{sA}}{\varrho_{sB}}$  można wyciągnąć pewne wskazówki praktyczne. Widać, że nie ma żadnych różnic między przypadkami (A) i (B) przy używaniu tego samego lasera — w obu przypadkach bowiem gęstość energii jest taka sama. Pewne różnice pojawiają się jednak, gdy przy ustalonych parametrach oka mamy możliwość wyboru między dwoma laserami o równych energiach, lecz różnych kątach rozbieżności wiązki. Założywszy, że w jednym przypadku warunek  $S'_0 = S_0$  spełniony jest dla  $(r/r_\phi)_A$ , a w drugim dla  $(r/r_\phi)_B$ , stosunek

$\frac{\varrho_{sA}}{\varrho_{sB}}$  równa się

$$\frac{\varrho_{sA}}{\varrho_{sB}} = \left(\frac{\Phi_B}{\Phi_A}\right)^2. \quad (7)$$

Podobny wynik otrzymuje się, gdy między okiem a laserem pracującym w warunkach (B) znajduje się pozbawiony strat układ optyczny (rys. 5). Układ taki przekształca parametry lasera ( $D_l, \Phi_l$ ) na ( $D'_l, \Phi'_l$ ). Jeżeli  $D'_l > D_l$  i wyjściowe parametry całego zestawu odpowiadają przypadkowi (A), wówczas można oczekiwać wzrostu gęstości energii o czynnik  $(\Phi_l/\Phi'_l)^2$ .

Uzupełniając dyskutowane powyżej zależności należy dodać, że wydajność koagulacji i charakter uszkodzenia siatkówki zależą głównie od rozbieżności wiązki światła i czasu naświetlania. Progowa doza koagulacji maleje ze wzrostem rozbieżności wiązki światła a wzrasta ze wzrostem czasu naświetlania. Wyniki pomiarów wykonanych częściowo przy użyciu pulsującego źródła

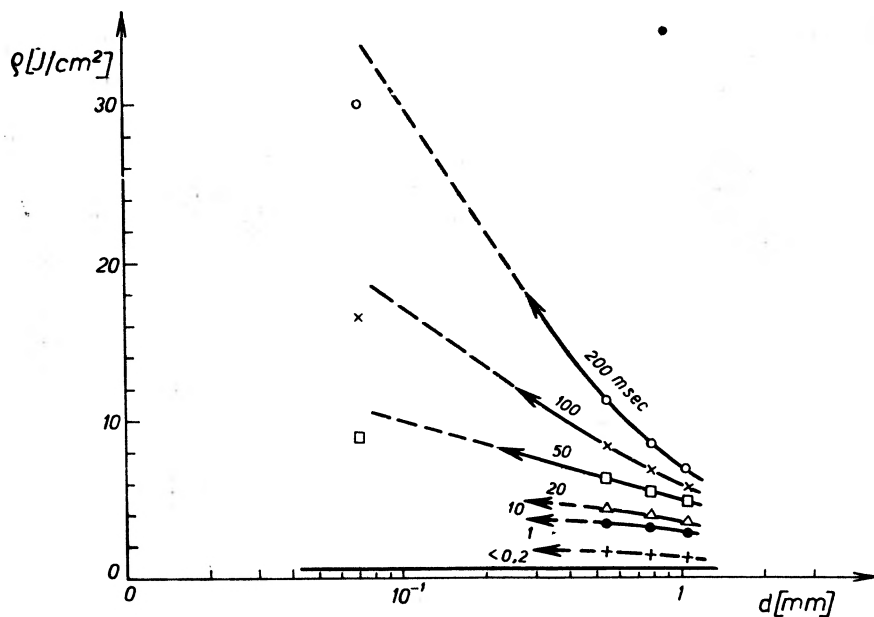


Rys. 5. Transformacja parametrów lasera  $D_l$  i  $\Phi_l$  przez pozbawiony strat układ optyczny

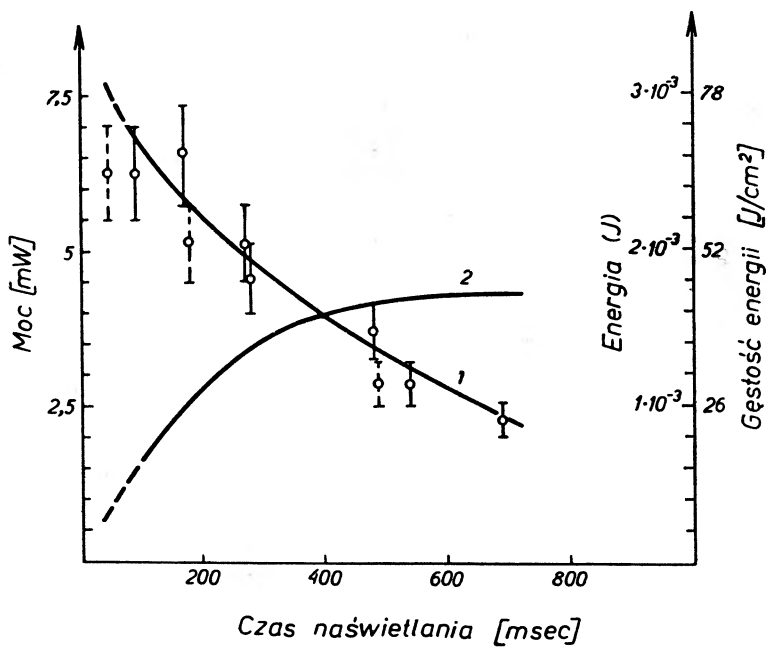
ksenonowego (czasy naświetlania  $< 30$  msek), częściowo przy użyciu silnego łuku węglowego (czasy naświetlania  $> 30$  msek) wskazują, że przy czasach naświetlań krótszych od  $200 \mu\text{sek}$  gęstość energii doz granicznych zmierza do wartości  $0,6\text{--}0,8 \text{ J/cm}^2$  i praktycznie nie zależy od wymiarów obrazu na siatkówce. Przy dłuższych czasach naświetlania i małych wymiarach obrazu na siatkówce gęstość dozy progowej wzrasta. Taka zależność dobrze zgadza się z mechanizmem przewodnictwa ciepła do otaczających tkanek i została potwierdzona na drodze doświadczalnej dla średnic o wymiarach od kilkuset mikronów do  $1 \text{ mm}$  (rys. 6).

Matematyczne rozwiązanie [4] równań różniczkowych opisujących przewodnictwo cieplne tkanek naczyńówki i pigmentu wskazuje, że temperatura osiąga wartość nasycenia w czasie kilku milisekund dla obrazów o średnicach rzędu  $10^{-2} \text{ mm}$ , a dla obrazów o średnicach rzędu  $10^{-1} \text{ mm}$  w czasie kilku setnych milisekundy. Jakościowo podobny efekt zaobserwowano na drodze doświadczalnej, posługując się gazowym laserem helowo-neonowym [5]. Na rys. 7 przedstawiono zależność progowych doz koagulacji od czasu naświetlania.

Czas naświetlania wpływa na rozkład padającej energii między naczyńówką (N) a tkanką pigmentu (P). W przybliżeniu 40 procent promieniowania lasera rubinowego zostaje zaabsorbowane w tkance pigmentu grubości  $10$  mikronów, podczas gdy pozostałe 60 procent pochłania naczyńówka grubości  $100\text{--}150$  mikronów. Ponieważ naczyńówka (N) i tkanka pigmentu (P) pochłaniają energię jednocześnie, gradient temperatury na granicy obu tkanek zależy od czasu naświetlania. Przy krótkich naświetlaniach gradient temperatury jest duży, gdyż większość energii jest pochłaniana w tkance pigmentu,



Rys. 6. Zależność progowych doz koagulacji od średnicy obrazu na siatkówce dla różnych czasów naświetlania



Rys. 7. Zależność progowej dozy koagulacji od czasu naświetlania, wyznaczona za pomocą lasera He-Ne

a przewodnictwo ciepłe sąsiednich tkanek jest bardzo małe, dlatego też progiowe dozy koagulacji są bardzo małe. Przy odpowiednio długich czasach naswietlania gradient temperatury znika i tkanka pigmentu przekazuje więcej energii naczyniówce. Ponieważ w tej części siatkówki przewodnictwo ciepłe jest większe, do koagulacji niezbędne są większe dozy energii.

Wymienione parametry koagulowanego obiektu i lasera stanowią podstawę do prawidłowego postawienia diagnozy i ustalenia warunków operacji. Należy jednak uwzględniać okoliczność, że własności koagulowanych tkanek, jak również optyczne parametry oka mogą znacznie odbiegać od dyskutowanych przypadków i należy odpowiednio skorygować otrzymane zależności, uwzględniając w nich osobliwości koagulowanego obiektu.

#### The Application of Lasers as Retinal Photocoagulators

*Abstract:* The paper deals with the potentialities of the solid-state lasers as a retinal photo-coagulation sources. On the basis of the geometrical optics, the optimal conditions for the arrangement of the experiment will be evaluated. The distribution of the incident energy into the coagulation — and heat effect will be discussed and experimentally verified by means of the He-Ne gas laser.

#### Literatura

- [1] W. J. Geeraets, R. C. Williams, Guy Chan, W. T. Ham, Dupont Guerry III F. H. Schmidt, *Archives of Ophthalmology*, **64**, 606 (1960).
- [2] W. J. Geeraets, R. C. Williams, Guy Chan, W. T. Ham, Dupont Guerry III F. H. Schmidt, *Investigative Ophthalmology*, **1**, 340 (1962).
- [3] L. R. Solon, R. Aronson, G. Gould, *Science*, **134**, 1506 (1961).
- [4] W. T. Ham, R. C. Williams, H. A. Mueller, R. S. Ruffin, F. H. Schmidt, A. M. Clarke, J. J. Vos, W. J. Geeraets, *Acta Ophthalmologica* (Copenhagen), **43**, 390 (1965).
- [5] J. Blabla, J. John, *Amer. J. Ophthalmology*, w druku.

*Herman Klejman*

Komitet Nauki i Techniki

## **Przegląd aktualnych i perspektywicznych zastosowań lasera \***

W początkowym okresie rozwoju laserów (lata 1960—1963) zdecydowana większość prac badawczych i konstrukcyjnych była poświęcona ich budowie i badaniu ich własności. W tych latach mniej uwagi poświęcano problemom zastosowania optycznych generatorów kwantowych, jednak pierwsze już prace wskazały na możliwości wykorzystania światła laserowego w wielu gałęziach nauki i techniki.

W ostatnim okresie rozwijają się pomyślnie prace naukowo-badawcze i doświadczalno-konstrukcyjne, zmierzające do praktycznego wyzyskania szeregu dobrze już działających laserów. Mnożą się też w prasie światowej informacje o zastosowaniach wiązki laserowej w różnych dziedzinach. Technika laserowa święci z roku na rok wciąż nowe triumfy, infiltrując coraz mocniej do laboratoriów badawczych, izb pomiarowych, warsztatów produkcyjnych, klinik medycznych, pracowni biologicznych itp. Jednak obecny etap prac aplikacyjnych nie nabral jeszcze pełnego rozmachu porównywalnego z rozwijającymi się dynamicznie badaniami w zakresie samych laserów; poza tym część tych prac (nie wiadomo jak duża) ze zrozumiałych względów nie jest publikowana. Stąd też w moim referacie, stanowiącym próbę dokonania syntetycznego przeglądu zastosowań lasera, częściej będzie mowa o uzasadnionych możliwościach i perspektywach niż o konkretnych zastosowaniach zrealizowanych w dobie obecnej na szerszą skalę.

### **1. Laser w telekomunikacji**

Laser otworzył dla telekomunikacji zupełnie nowy, niewspółmiernie szeroki w stosunku do dotychczasowych osiągnięć, optyczny zakres koherentnych fal elektromagnetycznych. Przy tak wielkich częstotliwościach (rzędu setek teraherców), jakie generuje laser, strumień informacji przekazywanych jednocześnie na jednej „linii świetlnej“ może odpowiadać, na przykład, dziesiątkom tysięcy programów telewizyjnych lub dziesiątkom milionów rozmów telefonicznych. Obecnie znane potrzeby, a tym bardziej możliwości techniczne, są

\* Autor omawia szczegółowo zagadnienia zastosowań lasera w książce: „Masery i lasery — nowe zdobycze elektroniki“ (Wyd. MON, 1967) — przyp. Red.

jeszcze bardzo odległe od tych teoretycznych danych. Tym niemniej poważne zwiększenie liczby przekazywanych informacji jest ważne dla niektórych zastosowań już obecnie lub będzie ważne w niedalekiej przyszłości, np. dla łączności satelitarnej i kosmicznej lub do danych celów transmisji, gdzie może to oznaczać lepsze wykorzystanie bardzo szybko działających lub bardzo pojemnych elektronicznych maszyn cyfrowych.

W określonych warunkach, przede wszystkim przy rozchodzeniu się promieni laserowych w przestrzeni poza atmosferą ziemską, gdzie nie zachodzi ich pochłanianie i rozpraszanie, gęstość wypromieniowanej przez laser energii ulega nieznacznemu zmniejszeniu, przy bardzo dużym nawet oddaleniu od źródła. Pozwala to uzyskać olbrzymie zasięgi działania, mierzone astronomicznymi wręcz odległościami, co czyni lasery szczególnie przydatne dla superdalekosiężnej łączności, telemetrii i sterowania zdalnego, zwłaszcza w przypadkach dalekich lotów kosmicznych. Na przykład — emitowane przez laser promieniowanie o energii błysku 50 dżuli i o kącie rozwarcia wiązki rzędu 1 sekundy może być wykryte na odległość 50 miliardów kilometrów (co odpowiada 2 dobom świetlnym) przy użyciu soczewki skupiającej o średnicy 8 cm. Laserowe urządzenie do transmisji danych, rozporządzające po stronie nadawczej jednym zaledwie watem mocy ciągłej, mogłoby zapewnić przekazanie na dużą odległość, na przykład z Ziemi na Księżyc, strumienia informacji o wielkości 6 mln bitów na sekundę.

Radiokomunikacja konwencjonalna może w najlepszym razie objąć swym zasięgiem nasz układ planetarny. Zastosowanie światła laserowego, jako nośnika informacji, zwiększa te możliwości w sposób zasadniczy, otwierając — na razie teoretycznie — perspektywy komunikowania się na odległości kosmiczne, mierzone jednostkami używanymi w astronomii, do lat świetlnych włącznie. Interesujące są w tym względzie rozważania Townesa [1]. Zakładając, że moc wytwarzanego przez laser promieniowania ciągłego wynosi 10 kW, długość fali — 5000 Å i kąt rozbieżności wiązki —  $10^{-7}$  radiana, Townes obliczył, że emitowane w tych warunkach światło może być jeszcze obserwowane gołym okiem z odległości 0,1 roku świetlnego, a sfotografować je można przez teleskop 200-calowy przy 1-minutowej ekspozycji z odległości 10 lat świetlnych. Tak ewentualnie może wyglądać odległa w czasie perspektywa, a na razie pierwsze próby nawiązania łączności Kosmos—Ziemia są o wiele skromniejsze. Przeprowadzono je w grudniu 1965 r. z okazji lotu statku amerykańskiego „Gemini 7”. Pierwszy eksperyment nie powiódł się z powodu gęstej warstwy chmur, zalegającej nad stacją obserwacyjną, jednak pół godziny później kosmonauta Frank Borman przekazał za pośrednictwem wiązki promieni laserowych kilka słów do stacji na Hawajach.

Telekomunikacja za pomocą światła laserowego w warunkach naziemnych jest ograniczona w swym zasięgu do horyzontu bezpośredniej widoczności i jest mocno utrudniona na skutek absorpcji i rozpraszania promieniowania w atmosferze, zwłaszcza pod wpływem śniegu, deszczu, mgły, pyłu, różnych gazów itd. Zresztą, jak wiadomo, nawet zupełnie czyste powietrze pochłania

jeszcze bardzo odległe od tych teoretycznych danych. Tym niemniej poważne zwiększenie liczby przekazywanych informacji jest ważne dla niektórych zastosowań już obecnie lub będzie ważne w niedalekiej przyszłości, np. dla łączności satelitarnej i kosmicznej lub do danych celów transmisji, gdzie może to oznaczać lepsze wykorzystanie bardzo szybko działających lub bardzo pojemnych elektronicznych maszyn cyfrowych.

W określonych warunkach, przede wszystkim przy rozchodzeniu się promieni laserowych w przestrzeni poza atmosferą ziemską, gdzie nie zachodzi ich pochłanianie i rozpraszanie, gęstość wypromieniowanej przez laser energii ulega nieznacznemu zmniejszeniu, przy bardzo dużym nawet oddaleniu od źródła. Pozwala to uzyskać olbrzymie zasięgi działania, mierzone astronomicznymi wręcz odległościami, co czyni lasery szczególnie przydatne dla superdalekosiężnej łączności, telemetrii i sterowania zdalnego, zwłaszcza w przypadkach dalekich lotów kosmicznych. Na przykład — emitowane przez laser promieniowanie o energii błysku 50 dżuli i o kącie rozwarcia wiązki rzędu 1 sekundy może być wykryte na odległość 50 miliardów kilometrów (co odpowiada 2 dobom świetlnym) przy użyciu soczewki skupiającej o średnicy 8 cm. Laserowe urządzenie do transmisji danych, rozporządzające po stronie nadawczej jednym zaledwie watem mocy ciągłej, mogłoby zapewnić przekazanie na dużą odległość, na przykład z Ziemi na Księżyc, strumienia informacji o wielkości 6 mln bitów na sekundę.

Radiokomunikacja konwencjonalna może w najlepszym razie objąć swym zasięgiem nasz układ planetarny. Zastosowanie światła laserowego, jako nośnika informacji, zwiększa te możliwości w sposób zasadniczy, otwierając — na razie teoretycznie — perspektywy komunikowania się na odległości kosmiczne, mierzone jednostkami używanymi w astronomii, do lat świetlnych włącznie. Interesujące są w tym względzie rozważania Townesa [1]. Zakładając, że moc wytwarzanego przez laser promieniowania ciągłego wynosi 10 kW, długość fali — 5000 Å i kąt rozbieżności wiązki —  $10^{-7}$  radiana, Townes obliczył, że emitowane w tych warunkach światło może być jeszcze obserwowane gołym okiem z odległości 0,1 roku świetlnego, a sfotografować je można przez teleskop 200-calowy przy 1-minutowej ekspozycji z odległości 10 lat świetlnych. Tak ewentualnie może wyglądać odległa w czasie perspektywa, a na razie pierwsze próby nawiązania łączności Kosmos—Ziemia są o wiele skromniejsze. Przeprowadzono je w grudniu 1965 r. z okazji lotu statku amerykańskiego „Gemini 7”. Pierwszy eksperyment nie powiódł się z powodu gęstej warstwy chmur, zalegającej nad stacją obserwacyjną, jednak pół godziny później kosmonauta Frank Borman przekazał za pośrednictwem wiązki promieni laserowych kilka słów do stacji na Hawajach.

Telekomunikacja za pomocą światła laserowego w warunkach naziemnych jest ograniczona w swym zasięgu do horyzontu bezpośredniej widoczności i jest mocno utrudniona na skutek absorpcji i rozpraszania promieniowania w atmosferze, zwłaszcza pod wpływem śniegu, deszczu, mgły, pyłu, różnych gazów itd. Zresztą, jak wiadomo, nawet zupełnie czyste powietrze pochłania



pewną część promieni świetlnych — w stopniu zależnym od długości fali. Stanowi to poważną przeszkodę w wielu zastosowaniach lasera. Z tych względów dla wykorzystania nęcących możliwości komunikacji na liniach świetlnych należy się liczyć — w ekonomicznie uzasadnionych przypadkach — z ewentualną budową specjalnych światłowodów prowadzących wiązkę promieni laserowych od nadajnika do punktów odbiorczych. Mogą to być przewody powietrzne lub napełnione gazem o wysokim stopniu przezroczystości, z wewnętrznymi ściankami dobrze odbijającymi światło (w celu zapobiegania dużemu pochłanianiu energii) oraz odpowiednio ustawionymi lustrami dla skierowania promieni pod kątem do dalszej części światłowodu. Dobre wyniki daje podgrzewanie gazu od wewnątrz rury (spiralą), wywołujące w nim zmiany współczynnika załamania światła, przez co uzyskuje się efekt kolimacyjny wzdłuż osi przewodu (tzw. soczewka gazowa) [2]. Rolę światłowodów mogą również spełniać specjalne włókna szklane o budowie dwuwarstwowej (fibra optyczna). Splecione z takich bardzo cienkich włókien giętke linki prowadzą skutecznie promienie świetlne po dowolnie sformowanej drodze wyznaczonej kształtem linki.

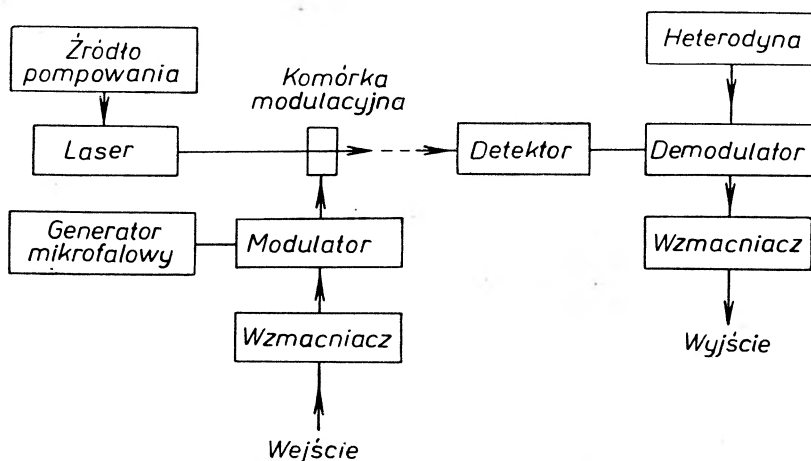
W niektórych przypadkach celowe jest wyzyskanie dla łączności promieni podczerwonych o długości fal leżących w „oknach“ przepuszczania atmosfery, dla których warunki propagacyjne są względnie dobre. W innych znów przypadkach, a mianowicie dla komunikacji z łodziami podwodnymi, przewiduje się zastosowanie lasera emitującego światło zielone, stosunkowo dobrze przepuszczane przez wodę morską.

W łączności wojskowej możliwość dokładnej orientacji wiązki promieni laserowych w przestrzeni zapewnia wysoki stopień tajności świetlnych linii telekomunikacyjnych. Właściwość ta, łącznie z monochromatycznością, służy też do eliminacji zakłóceń zewnętrznych przy odbiorze informacji przesyłanych za pośrednictwem światła laserowego.

Jak dotąd — w różnych laboratoriach zrealizowano wiele eksperymentalnych transmisji laserowych, wykorzystując w części nadawczej głównie lasery gazowe, najbardziej do tego celu predestynowane [3]. Przekazywano już na jednej wiązce optycznej siedem programów telewizyjnych jednocześnie (przy szerokości pasma ok. 200 MHz), otrzymywano różne zasięgi rzędu kilku i kilkudziesięciu kilometrów w warunkach naziemnych. Interesujące są przeprowadzone w Moskwie i Leningradzie próby uzupełnienia sieci kablowej, łączącej ze sobą dzielnicowe automatyczne centrale telefoniczne, siecią wiązek świetlnych emitowanych przez umieszczone na wysokościowych budynkach tych miast lasery gazowe. Wyniki tego rodzaju doświadczeń stanowią podstawę do optymistycznych na ogół przewidywań, chociaż przeszkody natury klimatycznej (zwłaszcza śnieg) dają się mocno we znaki. Z tych właśnie względów analogiczne próby, przeprowadzone w niektórych miastach amerykańskich w warunkach sprzyjającego klimatu, dały lepsze rezultaty.

Prace badawcze, doświadczalne i konstrukcyjne w zakresie zastosowania lasera w telekomunikacji są intensywnie kontynuowane, jednak nie znalazły

one jeszcze konkretnego wyrazu w praktyce. Nie rozwiązano dotąd szeregu trudnych problemów, przede wszystkim w dziedzinie prowadnic optycznych, które są konieczne dla uniezależnienia łączności od kaprysów pogody oraz zwiększenia jej zasięgu (obecne światłowody są niedoskonałe, wprowadzają za duże tłumienie, są ponadto zbyt kosztowne). Istotnego ulepszenia wymagają również podstawowe elementy łącza laserowego (rys. 1), a mianowicie: układy modulacji, zwłaszcza szerokopasmowej, oraz detekcji. Tym niemniej telekomunikacja na liniach świetlnych ma szerokie perspektywy rozwoju, nie



Rys. 1. Schemat blokowy łącza laserowego

tylko w Kosmosie, lecz również na Ziemi. Sprzyja temu między innymi bardzo szybki wzrost ciągłej mocy wyjściowej laserów i ich sprawności, uzyskany na przestrzeni ostatnich paru lat. Chodzi tu głównie o laser gazowy z dwutlenkiem węgla (aktualne doniesienia z firmy Raytheon mówią nawet o mocy 500 W), jak również o laser stały z granatem itrowo-glinowym oraz, anonsowany przez firmę RCA jeszcze na 1966 rok, laser półprzewodnikowy z arsenku galu, pracujący w sposób ciągły w temperaturze pokojowej [4].

Od praktycznej realizacji rozwojowych perspektyw łączności laserowej dzieli nas jeszcze stosunkowo długi okres czasu, gdyż wymagania są tu szczególnie wysokie, a trudności szczególnie duże. Optymiści określają ten okres na 5—10, a pesymiści na 15 i więcej lat.

## 2. Zastosowanie lasera w lokacji, teledometrii i nawigacji

Wiązka promieni laserowych jest ponad sto razy węższa, niż w najlepszych stosowanych obecnie klasycznych systemach radarowych, co zapewnia lokatorowi laserowemu (zwanemu czasem *kolidarem*) znacznie większą zdolność rozdzielczą i dokładność pomiarów w porównaniu z radarem konwencjonalnym. Można więc osiągnąć wyższy stopień precyzji działania przy ogromnym nie-

kiedy zwiększeniu zasięgu (w warunkach kosmicznych) oraz wydatnym zmniejszeniu wymiarów i ciężaru aparatury.

Podobnie jak w dziedzinie telekomunikacji, zalety aparatury laserowej również w rozpatrywanym zakresie przejawiają się najdobitniej w zastosowaniach kosmicznych — ze względu na najlepsze warunki propagacji. Wiązka laserowa o kącie rozwarcia 1 sek., skierowana na Księżyc, może oświetlić na jego powierzchni krąg o średnicy około 2 km. W przypadku użycia do tego celu radaru konwencjonalnego potrzebna byłaby antena o średnicy ok. 3 km, aby osiągnąć ten sam efekt. Zwykle światło z reflektora objęłoby prawdopodobnie obszar koła o średnicy sześciokrotnie większej niż średnica Księżyca (ta ostatnia wynosi przeszło 3500 km).



Rys. 2. Radziecka aparatura do lokacji optycznej Księżyca: z lewej strony — teleskop; z prawej — nadajnik laserowy

Próba oświetlenia promieniem laserowym powierzchni naszego satelity została po raz pierwszy dokonana w maju 1962 r. przez ekipę uczonych z MIT. Podobny udany eksperyment optycznej lokacji Księżyca został przeprowadzony we wrześniu 1963 r. przez pracowników Instytutu Fizyki im. Lebediewa w Moskwie i Krymskiego Obserwatorium Astrofizycznego Akademii Nauk ZSRR. (rys. 2) Odbite od powierzchni Księżyca promienie były bardzo słabe: na jeden metr kwadratowy powierzchni Ziemi przypadało zaledwie ok. 10 fotonów, co dla użytego w tym eksperymencie światła rubinowego o częstotliwości  $4,3 \cdot 10^{14}$  Hz wynosi w przeliczeniu energetycznym ok.  $1,5 \cdot 10^{-11}$  erg/m<sup>2</sup>. Ta znikoma ilość energii została odebrana za pośrednictwem teleskopu o średnicy 2,6 m przez czuły powielacz fotoelektronowy.

Powodzenie tego typu eksperymentów i rosnąca precyzja w ich realizacji kazań spodziewać się, że na tej drodze uda się ściślej niż dotychczas określić parametry orbity księżycowej i zbadać kształt samego satelity, a nawet jego topografię — w wyniku dokładnych pomiarów odległości różnych naświetlanych wycinków jego powierzchni od miejsca ustawienia aparatury na Ziemi. Analogiczne nadzieje należy w przyszłości odnieść i do innych ciał kosmicz-

nych — w miarę dalszego rozwoju techniki laserowej w ogóle, a kolidarowej w szczególności.

W dziedzinie nawigacji kosmicznej mogą wejść w grę takie zastosowania, jak śledzenie i namierzanie pojazdów kosmicznych lub sztucznych satelitów [5, 6], pomiary odległości między dwoma pojazdami lub pojazdem a Ziemią (względnie inną planetą w przypadku dalekich lotów kosmicznych), pomiary prędkości — jako pochodnej zmierzonych odległości lub na zasadzie efektu dopplerskiego, pomiary wysokości podczas zbliżania się do lądowania (na Ziemi, ewentualnie w przyszłości na Księżycu) itp.

Powyższe zastosowania lasera są, i na pewno jeszcze wiele lat będą, przedmiotem intensywnych studiów i prac badawczych. Obecnie znane są niektóre konstrukcje lokatorów optycznych przeznaczonych do określania położenia sztucznych satelitów. W Europie np. głośny sukces osiągnęli w tej dziedzinie uczeni francuscy z obserwatorium w Saint-Michel de Provence, którzy „trafili“ wiązką laserową w amerykańskiego satelitę „Explorer 22“, przelatującego nad Francją na wysokości 1572 km. Pomiaru położenia satelity dokonano z dokładnością do 10 m. W zastosowaniu do techniki wojskowej podobne optyczne urządzenia lokacyjne mogą służyć do ujawniania i śledzenia w przestrzeni kosmicznej międzykontynentalnych rakiet balistycznych. Możliwe jest też wykorzystanie lasera w systemie naprowadzania pocisków, np. antyrakietowych.



Rys. 3. Kolidar amerykański typu wojskowego (firmy Hughes). Aparat ma mocną budowę i jest przystosowany do łatwej obsługi przez jednego człowieka

W warunkach naziemnych lokatory optyczne nadają się głównie do lokacji bliskiego zasięgu ze względu na pochłanianie i rozpraszanie promieni świetlnych w atmosferze. Z wiązką o kącie rozwarcia 1 min. można przy ich pomocy rozróżnić przedmioty o wymiarach 3—5 m z odległości 10 km. Taki lokator może współpracować z konwencjonalnym radarem dalekiego zasięgu, jako przystawka do precyzyjnych pomiarów w mniejszym promieniu. Wymiary i ciężar lokatora optycznego bliskiego zasięgu są małe, rzędu kilkunastu kilogramów, co decyduje o jego portatywności, szczególnie wygodnej dla wojska. Rysunek 3 przedstawia zdjęcie takiego kolidara przenośnego [7]. Do celów wojskowych

może też służyć kolidar podwodny pracujący z falą świetlną koloru zielonego, mieszczącą się w „oknie“ przepuszczania wody morskiej (np. do wykrywania min podwodnych).

W kolidarach stosowane są na ogół lasery rubinowe lub szklane neodymowe — w tym ostatnim przypadku wiązka jest niewidoczna w nocy, co utajnia pracę urządzenia. Wprowadza się też do kolidaru laser półprzewodnikowy, umożliwiający wykorzystanie dużych częstotliwości repetycji impulsu, sięgających kilku kHz. Dzięki temu lokator optyczny z laserem półprzewodnikowym może pracować w analogiczny sposób, jak radar klasyczny. Zasięg przy tym zmniejsza się jednak ze względu na małą moc szczytową impulsu świetlnego (około 100 W), ograniczając się do 1 km przy namierzaniu celu rozpraszającego i do 5 km w przypadku celu lustrzanego (współpracującego). Bardzo interesujące jest stosowanie w kolidarze lasera gazowego impulsowego [8] o dużej częstotliwości powtarzania i mocy szczytowej. Wiązka świetlna jest w tym przypadku znacznie lepiej skolimowana niż w laserze półprzewodnikowym, w wyniku czego można uzyskać o wiele większe zasięgi działania (100 km i więcej — dla celu odbijającego kierunkowo) przy dokładności równej lub lepszej od tej, jaką się osiąga przy dużych i bardzo skomplikowanych radarach konwencjonalnych.

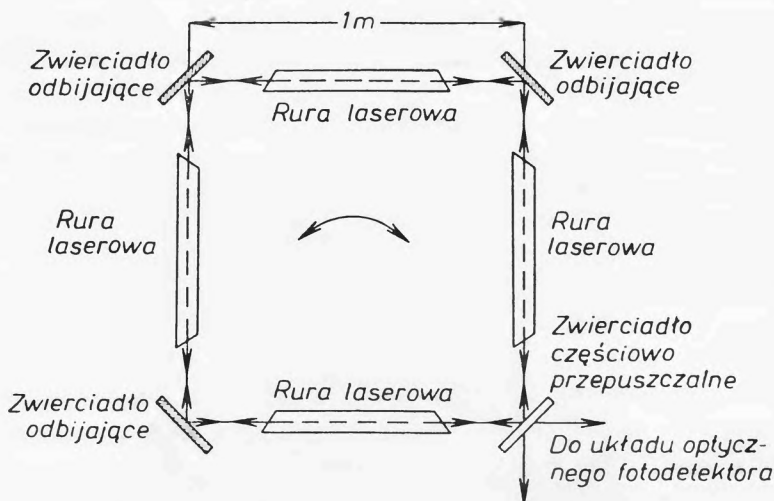
Lokatory laserowe są też stosowane do dokładnych pomiarów szybkości i przyspieszeń obiektów ruchomych w oparciu o zjawisko Dopplera. Wobec tego, że częstotliwość światła laserowego jest dziesiątki tysięcy razy większa od częstotliwości promieniowania radaru mikrofalowego, dopplerowski lokator optyczny jest od niego nieporównywalnie czulszy i dokładniejszy. Może on służyć w teledometrii kosmicznej do pomiarów szybkości i przyspieszeń ruchu pojazdów lub sztucznych satelitów, jak również do precyzyjnych pomiarów w odniesieniu do celów ruchomych — w zakresie zastosowań wojskowych. Jednak najbardziej perspektywiczne jest wykorzystanie bardzo dobrej czułości tego urządzenia do wykrywania i pomiarów obiektów poruszających się bardzo wolno, np. z prędkością 1 mm/sek lub mniejszą.

Poważną karierę w nawigacji robi żyroskop laserowy. Budowa tego przyrządu oparta jest na wykorzystaniu dwóch wiązek światła spójnego, wirujących w sposób ciągły w przeciwnych kierunkach po obwodzie kwadratu utworzonego z czterech laserów helowo-neonowych (rys. 4). Dzięki odpowiedniemu ustawieniu zwierciadeł lasery te pracują w układzie wspólnego rezonatora w kształcie pierścienia; stąd też pochodzi używana niekiedy nazwa lasera pierścieniowego („ring-laser“). Obrotowi układu towarzyszy pojawienie się różnicy częstotliwości przeciwbieżnych wiązek laserowych. Różnica ta jest proporcjonalna do prędkości kątowej zmiany położenia (kursu) obiektu, z którym żyroskop laserowy jest sprzężony w sposób trwały. Różnica częstotliwości jest wykrywana na drodze optycznego heterodynowania obu wiązek w fotodetektorze na wyjściu urządzenia. Uzyskany sygnał różnicowy może być użyty do automatycznego utrzymania obiektu nawigacyjnego na właściwym kursie. Czułość żyroskopu laserowego, np. firmy Sperry Gyroscope Co [9],

wynosi 2 stopnie kątowne na minutę, przy czym nie stanowi to granicy możliwości tego przyrządu, który jest stale doskonalony (m. in. miniaturyzowany — skonstruowano już mały żyroskop, w którym bok kwadratu wynosi 21 cm). Laserowe urządzenie żyroskopowe skutecznie rywalizuje w nawigacji z żyro-



4a



4b

Rys. 4. Żyroskop laserowy: a — zdjęcie aparatury; b — schemat urządzenia

skopem mechanicznym, górując nad nim niezawodnością działania (brak części ruchomych) stabilnością pracy, (w szczególności odpornością na przyspieszenia) oraz niższą ceną.

### 3. Technologiczne zastosowania lasera

Możliwość bardzo ostrego ogniskowania wypromieniowanej przez laser wiązki świetlnej pozwala na skoncentrowanie emitowanej energii elektromagnetycznej na znikomym małym obszarze, w wyniku czego można na nim

osiągnąć olbrzymie chwilowe wartości gęstości mocy, szczególnie w przypadku krótkotrwałych błysków [10]. Stąd też pochodzi możliwość praktycznego wyzyskania światła laserowego do celów obróbki materiałów, zwłaszcza twardej i trudnotopliwych. Mikroskopijne wymiary plamki świetlnej stanowią podstawę osiągnięcia wysokiej precyzji obróbki.

Te dwie znakomite cechy, tj. możliwość obróbki materiałów, najbardziej nawet opornych i kłopotliwych przy stosowaniu metod konwencjonalnych, oraz osiągana przy tym precyzja — decydują o szerokich perspektywach technologicznych zastosowań obrabiarki laserowej. Dodatkowe jej zalety, jak możliwość działania w miejscach niedostępnych dla tradycyjnych narzędzi obróbczych, obróbka przedmiotów znajdujących się w ruchu lub za szkłem, błyskawiczny efekt działania itd., jeszcze bardziej zwiększają atrakcyjność i rozszerzają zakres zastosowań nowej metody.

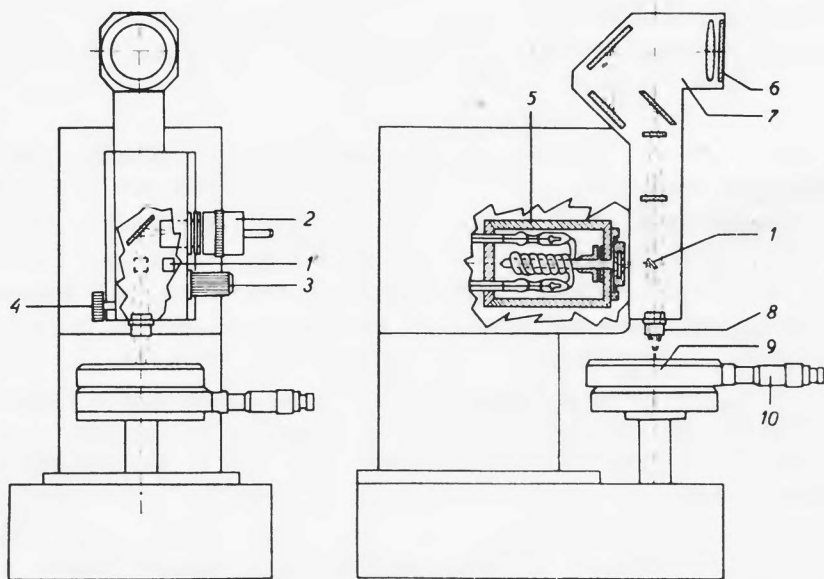
Zastosowania te mogą być liczne i różnorodne. Na przykład — wykonanie bardzo dużej liczby małych (przeważnie o średnicy kilkudziesięciu mikronów) otworów we włóśnicach (filierach), służących do produkcji włókien sztucznych; drażnienie mikroskopijnych otworów w płytkach diamentowych, potrzebne w technice przeciągania bardzo cienkich drucików; obróbka rubinu, konieczna przy produkcji łożysk („kamieni“) do zegarków; precyzyjne drażnienie różnych elementów (np. tzw. masek w technologii „mesa“) przy produkcji przyrządów półprzewodnikowych, lamp elektronowych i innych, zwłaszcza miniaturowych, podzespołów elektronicznych; wykonywanie dysz olejowych do obrabiarek, diafragm do urządzeń hydraulicznych, dysz do zapalniczek gazowych (otwór poniżej 50  $\mu$ ) itd. Przykładów można by przytaczać wiele, zwłaszcza z dziedziny przemysłu precyzyjnego i elektronicznego. Obrabiarki (ściślej drażarki) laserowe są coraz częściej stosowane, stając się w niektórych przypadkach instrumentem wręcz niezastąpionym.

Niemniej cennym technologicznym zastosowaniem promieni laserowych jest precyzyjne spawanie na bardzo małych powierzchniach. W tym przypadku optymalne natężenie wiązki zależy zarówno od kształtu i powierzchni detalu, jak i od fizycznych właściwości materiału spawanego. Natężenie to musi być umiejętnie dobrane (najlepiej empirycznie), tak aby pracować tuż poniżej punktu wyparowania materiału, tzn. powinno ono być nieco mniejsze od stosowanego do wypalania w tym materiale otworów lub do cięcia. Dużą zaletę spawania za pomocą lasera stanowi to, że wytwarzaną w nim wiązkę promieni można skierować na precyzyjnie kontrolowany obszar w przeciągu określonego, bardzo małego odcinka czasu [11]. Ma to szczególne znaczenie w przemyśle elektronicznym w produkcji przyrządów półprzewodnikowych i układów mikroelektronicznych, gdzie obowiązuje bardzo duża dokładność przy spawaniu nadzwyczaj cienkich wyprowadzeń. Bardzo ważne jest przy tym uniknięcie niebezpieczeństwa termicznego uszkodzenia struktury elementu w bezpośrednim sąsiedztwie spawu. Wymienione wymagania spełnia mikrospawarka laserowa, która może wytwarzać spawy o średnicy nawet rzędu kilku mikronów.

Rysunek 5 przedstawia zdjęcie i budowę obrabiarki (i jednocześnie spawarki) produkcji francuskiej. Użyty w niej impulsowy laser stały (z prętem rubinowym lub ze szkła neodymowego) ma energię wyjściową regulowaną od 1 do 4 dżuli.



5a



5b

Rys. 5. Zestaw RL-40 U (firmy *Compagnie Industrielle des Lasers*) do mikroobróbki i mikrospawania oraz lokalnej obróbki termicznej: a — zdjęcie aparatu; b — budowa: 1 — pryzmat; 2 — oświetlenie przedmiotu; 3 — przestawianie pryzmatu; 4 — ogniskowanie; 5 — laser; 6 — matówka; 7 — układ celowniczy; 8 — obiektyw; 9 — stolik; 10 — ustawianie stolika



Skoncentrowane światło laserowe może służyć nie tylko do spawania wyprowadzeń przyrządów półprzewodnikowych, lecz również do niektórych procesów kształtowania ich struktury wewnętrznej. Tego rodzaju doświadczenia [12] przeprowadzono z dobrym wynikiem m. in. w zakresie germanowych diod tunelowych, w produkcji których podstawowa trudność technologiczna polega na uzyskaniu ostrego przejścia  $p-n$  na bardzo małej powierzchni. Najbardziej rozpowszechnił się w tym zakresie sposób bardzo szybkiego punktowego wtapiania materiału, do czego użyto właśnie generowanych przez laser 30-dziesiętnych impulsów o czasie trwania poniżej 1 m/sek, przy częstotliwości powtarzania 2 impulsy na minutę. Gęstość mocy, skupionej na plamce świetlnej o powierzchni około  $0,01 \text{ mm}^2$ , była rzędu  $300 \text{ MW/cm}^2$ .

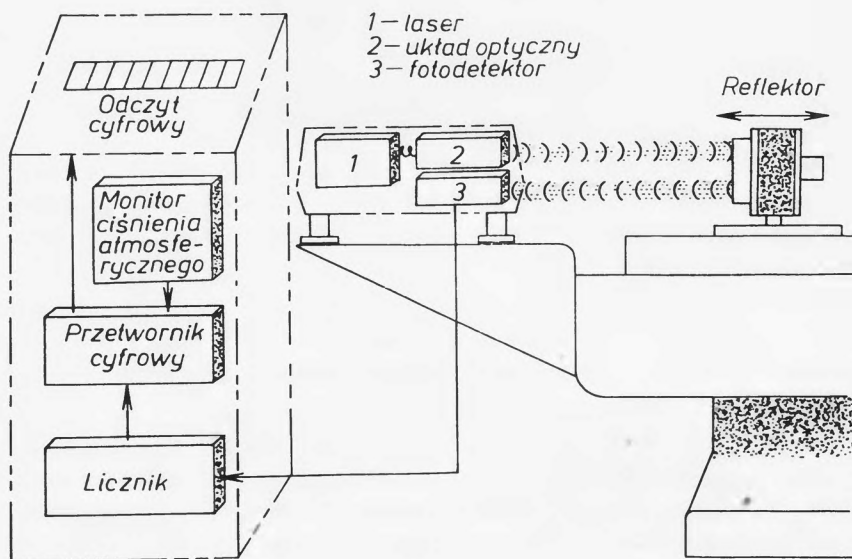
Z innych zastosowań lasera w omawianej grupie należy wspomnieć o usługach, jakie może on oddać przy dokonywaniu mikroanaliz spektralnych, stanowiących dużą pomoc w pracy technologa w różnych gałęziach wytwórczości. Rola skoncentrowanej wiązki światła laserowego polega tu na zlokalizowanym pobudzaniu badanej substancji do świecenia. Próbką może być bardzo mała, nie jest też wymagane specjalne jej spreparowanie, co znacznie upraszcza i przyspiesza dokonywanie analiz, jak również umożliwia badanie obiektów miniaturowych, np. elementów półprzewodnikowych. Do wzbudzenia widma optycznego wystarcza impuls o energii rzędu  $0,1 \text{ J}$ ; powstający przy tym na próbce krater ma średnicę ok.  $50 \mu$ , a ilość odparowanego materiału jest rzędu mikrograma. Przeprowadzenie szeregu takich punktowych mikroanaliz w różnych miejscach próbki pozwala sprawdzić jej jednorodność. Laserowe urządzenia służące do wykonywania tego rodzaju „szybkościowych“ analiz spektralnych są bardzo wygodne, zwłaszcza w laboratoriach przemysłowych.

Do celów technologicznych i pomiarowo-kontrolnych nadaje się doskonale interferometr laserowy. Zastąpienie w układzie optycznym, opartym na metodzie interferometrycznej, konwencjonalnego źródła światła laserem gazowym daje bardzo dobre efekty w postaci znacznego polepszenia czułości i dokładności pomiaru oraz ogromnego zwiększenia jego zakresu. Układ taki stosuje się do celów regulacyjnych i pomiarowo-kontrolnych w zakresie przyrządów i wyrobów o najwyższej precyzji wykonania, względnie w pomiarach weryfikacyjnych w odniesieniu do wzorców długości lub grubości. Jako przykłady takich zastosowań można podać: kontrolę jakości szlifowania elementów optycznych, precyzyjne nastawianie i regulację przyrządów laboratoryjnych, weryfikację sprawdzianów o najwyższej klasie dokładności itp.

Omawianą metodą można posłużyć się również do bardzo dokładnego ustawienia i kontroli pracy obrabiarki [13]. Na jej ramie montuje się urządzenie składające się z lasera He-Ne (z krótką rurką), układu optycznego i fotodetektora, zaś na stole obrabiarki, położenie którego stanowi przedmiot kalibrowania, zamocowuje się odbłyśnik (rys. 6). Powstające przy ruchu stołu prążki interferencyjne są wykrywane przez fotodetektor oraz zliczane i przebiegają na wymiar długości za pomocą małej elektronicznej maszyny cyfrowej, dającej na wyjściu bezpośredni odczyt wyniku pomiaru. Urządzenie to mierzy



6a



6b

Rys. 6. Interferometryczny kalibrator laserowy (firmy Airborne Instruments Laboratory), zmontowany na wiertarce — wytaczarce: a — zdjęcie urządzenia w czasie pracy; b — schemat blokowy aparatury

długość (odległość) do 2,5 m z dokładnością do paru mikronów. Interferometryczny układ pomiarowy z laserem gazowym służy również do kontrolnych pomiarów grubości napyłanych warstw, np. przy wytwarzaniu selektywnych zwierciadeł dielektrycznych.

Jak wynika z przytoczonego, niepełnego zresztą, obrazu technologicznych zastosowań lasera, możliwości wykorzystania do tych celów spójnej wiązki

światłej są duże. Wraz z dalszym rozwojem techniki laserowej obszar jej zastosowań w technologii będzie się niewątpliwie rozszerzał, przynosząc poważne korzyści w szeregu gałęzi wytwórczości.

#### 4. Laser na usługach medycyny i biologii

Medycyna — obok technologii — jest tą domeną zastosowania lasera, w której najszybciej wykorzystuje się go do celów praktycznych, a mianowicie jako nowy, precyzyjny instrument chirurgiczny. Główne jego zastosowanie w okulistyce — to leczenie odwarstwień siatkówki od tkanki tylnej części gałki ocznej za pomocą „przyspawania“ jej metodą fotokoagulacji. Do tego celu służy koagulator laserowy, używany w klinikach oftalmologicznych, m. in. również u nas, w Klinice Chorób Oczu Akademii Medycznej w Warszawie. Wartość i przydatność lasera wyraża się również w terapii innych schorzeń narządu wzroku, np. w przypalaniu na dnie oka krwawiących naczyń, korekcji pewnych stanów pooperacyjnych, przecinaniu zrostów, wreszcie — usuwaniu drobnych nowotworów z tylnej części oka.

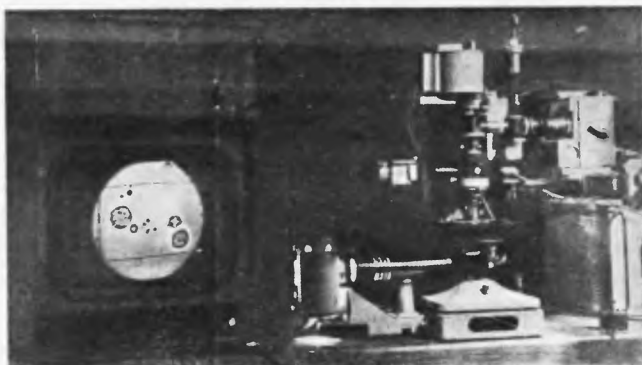
Ze zrozumiałych względów największy postęp w zastosowaniu lasera w medycynie uzyskano dotychczas w zakresie chirurgii ocznej. Ale technika laserowa może znaleźć również inne, poza okulistyką, zastosowania medyczne. Od kilku lat trwają na świecie próby i badania, mające na celu wykorzystanie promieniowania laserowego do zwalczania raka. Do tych naświetleń potrzebne są nieporównywalnie większe energie, niż do zabiegów koagulacyjnych, gdzie wystarczają dziesiąte, a nawet setne części dżula w impulsie. Do napromieniowania narośli o średnicy kilku milimetrów wymagana jest już energia kilkuset dżuli. Pożądane jest w tym przypadku promieniowanie ultrafioletowe, jako silniej działające na tkankę, niż światło widzialne lub podczerwień. Problemy zwalczania nowotworów za pomocą lasera są przedmiotem dalszych systematycznych badań i studiów. Na ogół rezultaty wstępnych prób są oceniane jako zachęcające. Poglądy w tej sprawie są zresztą często kontrowersyjne, motywowane tym, że brak jest dotychczas uzasadnionych podstaw do optymistycznych przewidywań odnośnie do zakresu i skuteczności leczenia raka za pomocą lasera, jak również istnieją obawy przed ubocznym szkodliwym wpływem naświetleń laserowych na organizm ludzki.

W związku z powyższymi obawami zalecone jest zachowanie ostrożności przy obchodzeniu się z urządzeniami laserowymi, zwłaszcza przez personel narażony na częste oddziaływanie emitowanych przez nie promieni. W szczególności bezsprzeczny jest nakaz daleko idącej ochrony oczu przed trafieniem przez nawet bardzo słabe promienie laserowe. Zagadnienia bezpieczeństwa pracy z laserami stanowią przedmiot specjalnych studiów i prac badawczych. Zagadnienia te nabierają coraz większej wagi w miarę szybko postępującego rozpowszechniania laserów i wzrostu ich energii (mocy) wyjściowej. W związku z tym opracowano specjalny dozymetr [14], umożliwiający pomiar natężenia

promieniowania laserowego. Dozymetr pracuje w zakresie długości fal 6000—10 000 Å.

Do dalszych aplikacyjnych zamierzeń w dziedzinie medycyny należy zaliczyć użycie wiązki laserowej do oczyszczania zębów z próchnicy i usuwania kamienia nazębnego oraz do plombowania. W odróżnieniu od okulistyki laserowe zabiegi lecznicze w dziedzinie dentystryki nie wyszły jeszcze ze stadium laboratoryjnych eksperymentów. W szczególności poszukuje się metod skutecznej ochrony pacjenta przed ubocznymi skutkami napromieniowania.

Oprócz omówionych wyżej terapeutycznych zastosowań lasera warto też wspomnieć o innym kierunku, w którym rozwijają się prace badawcze, o diagnostyce. Wykorzystanie wiązki laserowej do celów diagnostycznych polega



7a



7b

Rys. 7. Mikropunkcja czerwonego ciałka krwi: *a* — zestaw laboratoryjny prof. M. Bessis, zawierający laser rubinowy (na górze), mikroskop (pod nim) i układ obserwacji telewizyjnej; *b* — obraz mikropunkcji na ekranie monitora: środkowe ciałko krwi zostało trafione — uległo ono odbarwieniu w procesie hemolizy z wyjątkiem samego miejsca trafienia, w którym skoagulowana hemoglobina tworzy ciemną plamkę

głównie na użyciu jej do intensywnego oświetlenia wewnętrznych organów człowieka za pośrednictwem wprowadzonych przez otwory naturalne w głąb organizmu giętkich światłowodów włóknowych, o których była już mowa uprzednio. W ten sposób, na przykład, można prześwietlać niektóre tkanki przezroczyste dla promieni rentgenowskich, zwłaszcza w odniesieniu do bronchoskopii.



Rys. 8. Zestaw RL-10 B do badań biologicznych produkcji francuskiej

Przechodząc do dziedziny podstawowych badań biologicznych, można stwierdzić poważne zainteresowanie laserem przede wszystkim ze strony genetyków i fizjologów. Zakładając bowiem uzyskanie skrajnie małej plamki światła laserowego o średnicy rzędu mikrona i uwzględniając wymiary (około  $10 \mu$ ) komórki tkanki ludzkiej, można mówić o realnych perspektywach dokonywania finezyjnych „mikrooperacji“ wewnątrz pojedynczej komórki. Penetracja promieniem świetlnym w głąb żywej komórki może doprowadzić do wywołania w niej ważnych i pożytecznych mutacji. Wiązka promieni laserowych może więc być użyta przez biologa jako doskonały instrument precyzyjnej chirurgii mikroskopowej. Takim właśnie instrumentem posłużył się, na przykład, francuski uczony, prof. M. Bessis, z Ośrodka Transfuzji Krwi w Paryżu, do przeprowadzenia w celach badawczych mikropunkcji czerwonych ciałek krwi (rys. 7) [15].

Zestaw laserowy do badań biologicznych w wykonaniu fabrycznym jest przedstawiony na rys. 8. Jest to właściwie połączenie lasera rubinowego (lub szklanego) z mikroskopem. Wiązka świetlna ma energię regulowaną w granicach od 0,1 do 0,5 dżuła, jej kąt rozwarcia wynosi 5 miliradianów, czas trwania impulsu — 0,3 msek. Zastosowanie do badanej tkanki specjalnych barwni-

ków (np. zieleni Janusa), powiększających zdolność pochłaniania energii na określonym odcinku widma falowego, zajętych przez użyte do naświetlenia promieniowanie laserowe, wzmacnia efekt jego oddziaływania na elementy zabarwione. Ta metoda pozwala uzyskać selektywne oddziaływanie światła spójnego na komórki, z góry upatrzone i odpowiednio znaczone barwnikiem przez cytologa — eksperymentatora. Ma to duże znaczenie, gdyż stwarza poważne możliwości intensyfikacji prac badawczych w cytofizjologii oraz, ogólnie biorąc, w dziedzinie biologii i medycyny.

## 5. Różne zastosowania

Omówione dotąd grupy zastosowań lasera, a mianowicie: w łączności, w lokacji i nawigacji, w technologii oraz w medycynie i biologii nie wyczerpują w całości przeglądu zagadnień aplikacyjnych. Pozostaje jeszcze do omówienia — w bardzo skondensowanym z konieczności skrócie — szereg innych zastosowań w różnych dziedzinach nauki, techniki, produkcji i eksploatacji.

W *chemii* użycie wiązki laserowej zwiększa w sposób zasadniczy wydajność reakcji fotochemicznej dzięki możliwości uzyskania olbrzymich natężeń czynnej chemicznie składowej światła o zdefiniowanej długości fali. Światło to może więc służyć jako selektywny fotokatalizator o bardzo dużej efektywności. Przy stosowaniu tego rodzaju metod katalizacji konieczne jest dysponowanie odpowiednio dużą liczbą fotochemicznie pożądanymi długościami fal światła spójnego, co jest związane z postępami w opanowywaniu nowych materiałów laserowych oraz w budowie układów zdolnych do wytwarzania nowych częstotliwości (harmoniczne, linie ramanowskie i in.) [16]. Intensywność oddziaływania światła laserowego na materię może być tak duża, że można nim wywołać efekty mechaniczne, polegające na osłabieniu sił międzycząsteczkowych, względnie rozerwaniu wiązań chemicznych w bardzo małych obszarach wewnątrz napromieniowanego ciała, co może spowodować zmiany samej substancji. Te daleko idące możliwości występują w sposób najskuteczniejszy w pasmie nadfioletu, dlatego też należy przypuszczać, że przyszłość zastosowań laserowych w chemii jest związana w pierwszym rzędzie z rozwojem laserów ultrafioletowych.

Wiele czynników przemawia za tym, że lasery znajdują doniosłe zastosowanie w *elektronicznej technice obliczeniowej* [17, 18]. Na przykład ogromną pojemność informacyjną generowanej przez laser wiązki świetlnej można wykorzystać w systemie telekomunikacji między elektronicznymi maszynami cyfrowymi (zwłaszcza w przypadkach, kiedy są to maszyny bardzo szybko liczące lub bardzo pojemne), ewentualnie dla dokonania połączeń informacyjnych między poszczególnymi zespołami wewnątrz maszyny. Promień laserowy, skoncentrowany w plamkę świetlną o wymiarach mikronowych, może też służyć do zapisu znaków w zastosowaniu do systemu pamięci o znacznie większej niż dotychczas pojemności. Informacja jest notowana na kliszy foto-

graficznej z ogromną prędkością za pomocą odpowiednio zmodulowanej wiązki, przy czym gęstość zapisu jest w tym systemie niezwykle duża, co pozwala osiągnąć daleko idącą miniaturyzację układu pamięci. Dużą rolę w odniesieniu do elektronicznej techniki cyfrowej powinny odegrać lasery półprzewodnikowe ze względu na ich miniaturowe wymiary i inne własności, predestynujące je do zastosowania jako elementy układów logicznych o bardzo dużej szybkości działania. Ważne będą w tej dziedzinie również konstrukcje laserowe, oparte na włóknach plastikowych lub szklanych, które mogą spełniać nie tylko funkcje światłowodów, lecz również można je stosować jako rezonatory optyczne i laserujące ośrodki czynne.

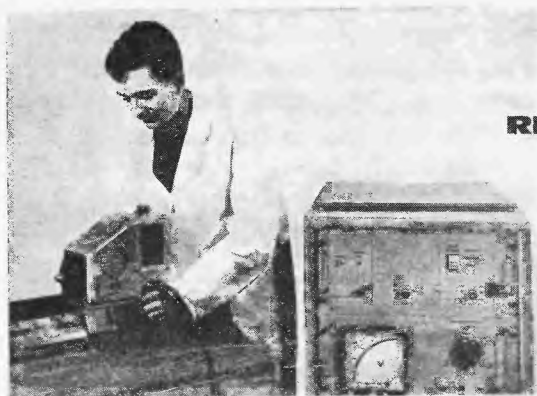
Usługi lasera na rzecz  *badań naukowych* polegają, ogólnie biorąc, na wykorzystaniu go w charakterze narzędzia do prac eksperymentalnych. Jest to narzędzie o bardzo wysokiej precyzji, co pozwala na dokonanie skoku w dokładności i czułości pomiarów niektórych podstawowych wielkości fizycznych o parę rzędów wielkości (np. w pomiarach odległości i prędkości). Poza tym posiada ono ogromną siłę oddziaływania na ośrodek badany, co umożliwi wykonywanie doświadczeń w nieosiągalnych dotąd warunkach, np. badania struktury wiązań chemicznych lub zjawisk nieliniowych w optyce. Z tych względów wyposażenie laboratoriów naukowych w różne urządzenia laserowe staje się nieodzowne w odniesieniu do coraz szerszego wachlarza prac badawczych — w miarę przenikania laserowych metod badań do coraz większego kręgu problematyki naukowo-doświadczałnej.

Do kręgu tego można zaliczyć:

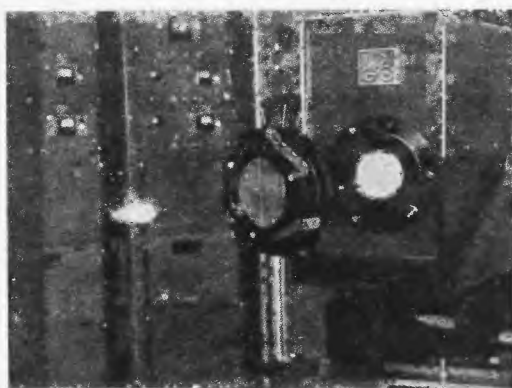
- metrologię wzorców (długości, prędkości, czasu);
  - optykę nieliniową;
  - spektroskopię, szczególnie ramanowską;
  - mikroskopię, interferometrię, badania dyfrakcyjne;
  - fotografię (zwłaszcza ultraszybka) oraz holografię (ostatnio nawet kolorową) [20, 21, 22];
  - badania fizycznych własności materiałów (w szczególności kryształów laserowych) [23];
  - generację i badania plazmy (pomiar parametry plazmy);
  - badania propagacyjne (np. podczerwieni w atmosferze);
- oraz wiele innych problemów i badań zarówno podstawowych, jak i stosowanych.

Rys. 9 i 10 przedstawiają zdjęcia laserowej aparatury naukowo-badawczej produkcji francuskiej. Na pierwszym zdjęciu pokazano przyrząd typu RL-40 L, zawierający taką samą głowicę laserową, jaka wchodzi w skład zestawu RL-40 U, służącego do celów technologicznych (por. rys. 5). Na rys. 10 widać aparat typu VNDM-1600 produkcji firmy „Compagnie Générale d'Electricité”, wyróżniający się olbrzymią mocą wyjściową 1600 MW bardzo krótkotrwałego impulsu-gigantu („giant pulse”), uzyskanego za pomocą komutacji dobroci rezonatora („Q — switching“) [24]. Na fotografii uchwycony został moment wytworzenia plazmy w ognisku układu optycznego. Występujące tu chwilowe

gęstości mocy sięgają wartości  $10^{14}$ — $10^{15}$  W/cm<sup>2</sup> przy czasie trwania impulsu ok. 25 m/sek. Opisany laser służy do badań podstawowych w zakresie fizyki plazmy, mechaniki fotonów, fotochemii, biologii i szeregu innych dyscyplin naukowych, jak również do telemetrii kosmicznej dużego zasięgu.



Rys. 9. Zestaw RL-40 L do zastosowań laboratoryjnych



Rys. 10. Laser ultrawielkiej mocy typu VNDM-1600

W *technice wojskowej* lasery znajdują wielostronne zastosowania. O niektórych były już wzmianki w referacie przy okazji omawiania telekomunikacji i lokacji laserowej. Jeśli chodzi o broń rażącą, to zasięg jej niszczącego działania mógłby w tym przypadku objąć przede wszystkim obszary kosmiczne. Zadanie niszczenia z dużej odległości głowic raketowych przeciwnika wymaga jednak kolosalnych energii, o kilka rzędów wielkości przewyższających dysponowane obecnie maksymalne energie wiązek świetlnych. Odnośnie do zastosowań naziemnych czynione są wprawdzie próby budowy laserowej broni rażącej (np. firma amerykańska „Maser Optics“ wyprodukowała w 1964 roku „laserowy karabin“ o zasięgu 1,5 km, zasilany z baterii wystarczającej na ok. 10 000 błysków w odstępach 10-sekundowych i ważący ca 11 kg), lecz jest to raczej broń oślepiająca (przy bezpośrednim trafieniu w oko), ewent. podpalająca (ubranie).



Stosunkowo łatwo jest zneutralizować lub znacznie osłabić jej działanie przez zastosowanie takich prymitywnych środków obronnych, jak zasłona dymna, materiały odblaskowe lub okulary specjalne.

Prace w zakresie broni laserowej są oczywiście osłonięte głębokim mrokiem tajemnicy wojskowej. Z tego też powodu rzeczowe informacje w tej dziedzinie są nader skąpe, natomiast pozostaje otwarte pole do spekulacji i domysłów mniej lub bardziej prawdopodobnych. Nie ulega jednak wątpliwości, że trwają usilne próby i badania, zmierzające do wzbogacenia nowoczesnego arsenału wojennego orężem laserowym.

Warto jeszcze w zakończeniu przytoczyć kilka interesujących pozycji z pozostałego rozległego wachlarza realizowanych lub eksperymentowanych zastosowań lasera w następujących dziedzinach:

— *w meteorologii* — m. in. do lokacji chmur i określania zawartości mgły w atmosferze;

— *w sejsmografii* — gdzie uzyskuje się za pomocą lasera gazowego [25] niemal 100-krotne polepszenie czułości pomiarów w stosunku do przyrządów dotychczasowych;

— *w geodezji* — przy tyczeniu tras i przy pomiarach odkształceń (przyrząd laserowy pozwala na zmierzenie z dużą dokładnością wychylenia punktów od stałej linii);

— *w górnictwie* — do pomiaru pionowości szybów (czym można zmniejszyć przerwy w eksploatacji szybu, spowodowane pomiarami geodezyjnymi, z 48 do 2 godzin);

— *w budownictwie tuneli* — do utrzymania właściwego kierunku posuwania się maszyny wiertniczej.

\* \* \*

Znakomite właściwości emitowanego przez laser promieniowania (spójność, monochromatyczność, równoległość wiązki) wyróżniają go korzystnie spośród wszelkich innych dotychczasowych źródeł światła i zapewniają mu wielką przyszłość w sensie różnych cennych zastosowań naukowych i technicznych o dużym zasięgu oddziaływania na wiele dziedzin życia współczesnego [26]. Mówimy: „przyszłość“, gdyż laser stawia właściwie pierwsze kroki, jeśli idzie o zastosowania. Są to kroki duże, uwarunkowane wysokim tempem rozwoju techniki laserowej w świecie, stanowiącym miernik dotychczasowych i gwarancję dalszych sukcesów w tej nowej, wielce perspektywicznej dziedzinie nauki i techniki.

#### Review of Actual and Prospective Laser Applications

*Abstract:* The paper is a try of presenting a concise, synthetical review of already achieved LASER applications and of those which are now in an experimental stage. It also is an attempt at a critical examination of prospective applications of this young branch of physics and

electronics. In general this examination leads to very promising conclusions, concerning the future application of LASERS in such areas as basic and applied scientific research, technology (boring, welding *etc.*), medicine (in particular ophthalmology), computers, ranging, tracking and navigation (especially in space) and telecommunications (especially long range).

#### Literatura

- [1] C. H. Townes, ze zbioru: *Advances in Quantum Electronics*, New York—London 1961.
- [2] R. Brocard, *Toute l'Electronique*, **292**, 12 (1965).
- [3] D. Rosenberger, *Z. Angew. Phys.*, **1** (1964).
- [4] M. F. Lamorte, *Electronics*, **1**, 95 (1966).
- [5] T. W. Barnard and C. R. Fencil, *Appl. Optics*, **4**, 497 (1966).
- [6] R. F. Lucy, C. J. Peters, E. J. McGann and K. T. Lang, *Appl. Optics*, **4**, 517 (1966).
- [7] M. N. Russel, *Interavia*, **5** (1964).
- [8] L. L. Antes, J. Goldsmith, *IEEE Transactions on Military Electronics*, tom MIL-8, Nr 1 (1964).
- [9] M. Getler, *Missiles and Rockets*, **7**, 24 (1965).
- [10] M. L. Stitch, *Solid State Design*, **11** (1963).
- [11] S. M. MacNeille, *Tool and Manufacturing Engineer*, **6**, 59 (1963).
- [12] K. Klohn, L. Wandinger, *Proc. IEE*, Nr 6 (1963).
- [13] F. H. London, *Instruments and Control Systems*, Nov. (1964).
- [14] R. H. Kingston, J. J. Schlickman, *Electronics*, **8**, 93 (1965).
- [15] B. Friedman, *Le Courrier*, **2**, 15 (1964).
- [16] F. M. Johnson, *Electronics*, **8**, 82 (1966).
- [17] K. Preston, *Electronics*, **18**, 72 (1965).
- [18] Zbiór: *Opticzeskaja obrabotka informaczi*, Moskwa 1966.
- [19] R. W. Terhune, *Solid State Design*, **11** (1963).
- [20] G. V. Novotny, *Electronics*, **30**, 86 (1964).
- [21] E. N. Leith, J. Upatnieks, *Sci. American*, **6**, 24 (1965).
- [22] J. Blum, *Electronics*, **8**, 139 (1966).
- [23] J. Grabmaier, C. Zaminer, *Z. Angew. Phys.*, **1** (1964).
- [24] J. I. Masters, *Electronics*, **21**, 91 (1965).
- [25] A. Javan, *Solid State Design*, **11** (1963).
- [26] T. H. Maiman, *Electronics*, **8**, 119 (1965).

*Viktor Trhal*

## Przegląd atomowych i molekularnych wzorców częstości

Jedną z podstawowych wad oscylatorów krystalicznych jest ich „starzenie się“ polegające na zmianach częstości rezonansowej w miarę upływu czasu. Choć w pewnych przypadkach zmiany te są bardzo małe, to jednak wydaje się, iż w zasadzie są one nie do usunięcia. Ze wspomnianych powyżej powodów, z końcem lat czterdziestych rozpoczęto poszukiwania oscylatorów nowych typów znajdując je w kwantowych przejściach atomów i molekuł. Coraz powszechniejsze żądania dokładniejszego określenia jednostek czasu i częstości z jednej strony, a osiągnięcia fizyki kwantowej z drugiej strony stworzyły naturalne warunki wstępne do porównywań częstości przejść kwantowych z bardzo wysoką zdolnością rozdzielczą (rzędu  $10^{-12}$ ). W ten sposób została zapoczątkowana idea przeddefiniowania fizycznej jednostki czasu i oparcia jej o przejścia kwantowe.

Należy zdawać sobie sprawę, że podstawową zaletą kwantowych wzorców częstości stanowi, oczekiwana od nich, długookresowa stabilność, tj. stałość częstości przejścia kwantowego w czasie, będąca wynikiem aksjomatycznej niezmienniczości cząstek elementarnych i ich własności. Natomiast w przypadku klasycznej definicji czasu wyprowadzającej jednostkę czasu z ruchu ciał niebieskich, a więc z właściwości makrokosmosu zależnych od rozmieszczenia mas w przestrzeni — założenie o długookresowej stabilności definicji klasycznej nie może być logicznie uzasadnione.

Za podstawowe zagadnienie w chronometrii kwantowej uważać należy wybór odpowiedniego przejścia między dwoma poziomami kwantowymi jako przejścia podstawowego, takiego aby wpływ zewnętrznych warunków fizycznych był zmniejszony do minimum, jednocześnie wybrać należy takie przejście, którego energia może być rejestrowana i mierzona współczesnymi metodami elektronicznymi.

Kwantowe wzorce częstości zazwyczaj dzieli się na dwie grupy:

1. aktywne generatory częstości,
2. pasywne dyskryminatory rezonatorowe

Zwróćmy uwagę, że według powyższego podziału zarówno masery amoniakalne, jak i masery wodorowe należą do aktywnych generatorów częstości. Wzorce rezonatorowe cezowy, talowy oraz gazowy rubidowy z pompowaniem optycznym są przedstawicielami pasywnych dyskryminatorów.

O możliwości zastosowania linii widmowej w kwantowych wzorcach częstości decydują przede wszystkim następujące warunki:

1. Częstość przejścia  $\nu$  musi być mierzalna metodami współczesnej elektroniki,

2. Wpływ temperatury, pola elektrycznego i magnetycznego, wpływ sąsiednich atomów czy molekuł oraz innych czynników zewnętrznych i warunków doświadczalnych na częstość przejścia musi być możliwie mała,

3. W warunkach równowagi termicznej atomy (molekuły) winny zajmować skończoną ilość poziomów energetycznych, aby obsada poziomów energetycznych stosowanych we wzorcu kwantowym była możliwie duża,

4. Szerokość linii spektralnej  $\Delta\nu$  musi być bardzo mała ( $\Delta\nu$  jest szerokością linii rezonansowej na połowie wysokości),

5. Czas  $t$  oddziaływania promieniującego atomu (molekuły) z rezonatorem winien być możliwie długi, zgodnie ze związkiem  $\Delta t \cdot \Delta\nu = 1$  wynikającym z zasady nieoznaczoności Heisenberga,

6. Dla zwiększenia stosunku sygnału do szumów pasywnych rezonatorów niezbędne jest oddzielanie stanów kwantowych atomów (molekuł), przejścia między którymi są wykorzystywane we wzorcach.

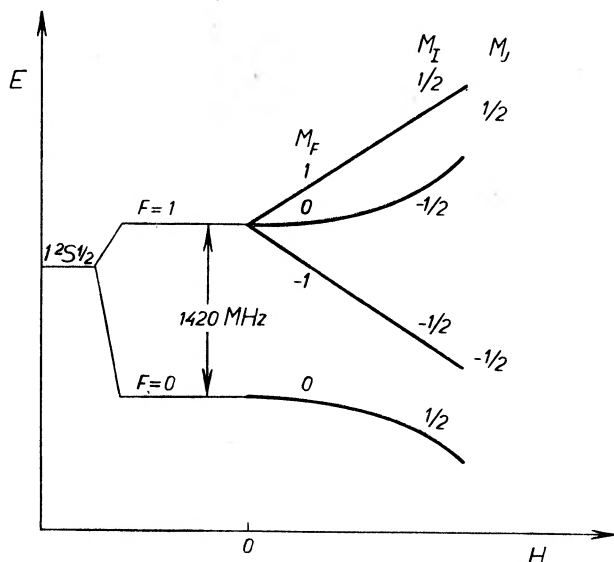
Na pierwszy rzut oka wydawało się, że powyższe warunki spełnia molekula  $\text{NH}_3$ , której widmo w obszarze mikrofalowym zostało szczegółowo przebadane w latach powojennych, i dlatego Lyons [1] wraz ze współpracownikami z NBS (*National Bureau of Standards*) (USA) zrealizowali w latach 1948—1950 amoniakalny standard częstości, wykorzystujący wymuszoną absorpcję energii mikrofalowej w gazowym amoniaku utrzymywanym pod ciśnieniami zarówno setnych, dziesiątych, jak i kilku torrów. Wkrótce jednak przekonano się, że poszerzenie linii absorpcyjnej spowodowane wzajemnymi zderzeniami molekuł jest tak duże, że dokładność określenia częstości własnej przejścia kwantowego była mniejsza od dokładności dawanej przez oscylatory kwarcowe owych czasów. Lyons wówczas odstąpił od tej metody rozwiązania zagadnienia i przy współpracy z Scherwoodem, McCrackenem i Kuschem [2] zbudował w 1952 roku pierwszy wzorec z wiązką cezu, bazujący na przejściu między poziomami  $F(3,0)$   $F(4,0)$  nadsubtelnej struktury podstawowego  $6^2S_{1/2}$  swobodnego atomu  $^{133}\text{Cs}$ . Zasada działania wzorca z wiązką atomów cezu będzie na niniejszej konferencji omawiana przez doc. Hahna, mgr Chachulskiego i mgr Kuńskiego, tak iż nie wydaje się celowe dokładniejsze jego omawianie w tym miejscu. Należy jednak podkreślić osiągnięcia naszych polskich kolegów, którzy jako pierwsi (nie licząc Związku Radzieckiego) badacze z państw obozu socjalistycznego uruchomili w ubiegłym roku rezonator z wiązką cezową. Podobny do wzorca cezowego jest wzorec talowy uruchomiony po raz pierwszy w 1962 roku przez Bonanomięgo [3] w kantonalnym obserwatorium astronomicznym w Neufchatel (Szwajcaria). Niepowodzenia Lyonsa i współpracowników z amoniakalnym wzorcem częstości zachęciły profesora Townesa z Uniwersytetu Kolumbijskiego do poszukiwań metod i urządzeń doświadczalnych eliminujących poszerzenie linii

wynikające ze wzajemnych zderzeń molekuł. Urządzeniami takimi okazały się układy z wiązkami molekularnymi, w których nie występują wzajemne zderzenia molekuł, jak również i zderzenia molekuł ze ściankami. Poddanie wiązki przelatujących molekuł  $\text{NH}_3$  działaniu niejednorodnego pola elektrycznego doprowadziło do pierwszego kwantowego wzmacniacza — MASER-a (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation), który, jak to często zdarza się ze wzmacniaczami, wkrótce stał się samowzbudzającym się oscylatorem — pierwszym kwantowym generatorem maserowym. W tym miejscu należy zwrócić uwagę na osiągnięcia szkoły radzieckiej reprezentowanej przez Basova i Prochorova, polegające zarówno na podaniu oryginalnych idei odwrócenia obsady stanów energetycznych atomów i molekuł i ich konsekwencji — wymuszonej emisji promieniowania, jak również na odkryciu kwantowych generatorów. Zaslugi ich, podobnie jak i zasługi profesora Townesa zostały nagrodzone w roku 1964 nagrodą Nobla z dziedziny fizyki. Ponieważ maserom amoniakalnym poświęcony będzie referat dr Stankowskiego, mgr Galicy i mgr Smolińskiej, nie będę ich omawiał w niniejszym przeglądzie.

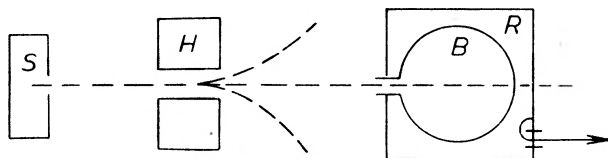
Następny rodzaj wzorców częstości stanowią wzorce z pompowanymi optycznie parami rubidu, działające na zasadzie jednoczesnego podwójnego rezonansu: optycznego między podstawowym i pierwszym wzbudzonym stanem kwantowym atomu rubidu, oraz w obszarze mikrofalowym między poziomami struktury nadsubtelnej stanu podstawowego. Powyższa metoda, zaproponowana przez Kastlera [4] w roku 1950, w dwa lata później została po raz pierwszy zastosowana we wzorcach częstości. Wzorce z pompowaniem optycznym rozwinęły się głównie dzięki pracom Dicke'go, Arditiego i Cavera. Wiele referatów z sekcji elektroniki kwantowej niniejszej konferencji, a między nimi referat mojego kolegi Kalau z Berlina będą dotyczyły zagadnień pompowania optycznego, tak iż dokładniejsze omówienie tego problemu można tutaj opuścić. Pragnąłbym jednak zwrócić uwagę państwa na pompowane optycznie masery rubidowe odkryte przez Davidovitsa, Novicka, Arditiego i in. [5, 6] wzbudzające duże zainteresowanie zarówno naukowe, jak i techniczne.

Ostatni rodzaj stosowanych wzorców częstości to maser wodorowy, uruchomiony w 1960 roku przez profesora Ramseya [7] w Uniwersytecie w Harvard. Zasada jego działania polega na separacji przestrzennej atomów wodoru w wyższym energetycznie podpoziomie nadsubtelnej struktury  $F = 1$  stanu podstawowego  $1^2 S_{1/2}$  za pomocą niejednorodnego pola magnetycznego i ogniskowaniu tych atomów w nastrojonym rezonatorze, gdzie następuje wymuszone przejście emisyjne na podpoziomie struktury nadsubtelnej z  $F = 0$ . Schemat rozszczepienia poziomów energetycznych atomów wodoru przedstawia rys. 1, a na rys. 2 przedstawiono schemat samego masera. Atomy wychodzą ze źródła  $S$  do komory, w której utrzymywana jest wysoka próżnia (rzędu  $10^{-7}$ — $10^{-8}$  torra) i niejednorodne pole magnetyczne  $H$ . Atomy w stanie energetycznym  $1^2 S_{1/2}$   $F = 1$ ,  $M_F = 1$ ,  $M_F = 0$  zostają zogniskowane we wnęce rezonansowej  $R$ , w której umieszczone jest kwarcowe naczynko z teflonowymi

ściankami B. W naczynku atomy przebywają około 1 sekundy do chwili dostarczenia energii o częstotliwości 1420 MHz, po czym przechodzą do stanu  $F = 0$ . Rys. 1 wskazuje na silną zależność poziomów struktury nadsubtelnej od zewnętrznego pola magnetycznego, a w konsekwencji na konieczność doskona-



Rys. 1. Schemat poziomów energetycznych stanu podstawowego  $1^2S_{1/2}$  atomu wodoru



Rys. 2. Schemat masera wodorowego.  $S$  — źródło atomów wodoru,  $H$  — separator magnetyczny,  $B$  — naczynko,  $R$  — rezonator

łego ekranowania magnetycznego rezonatora. Niezbędne jest również staranne termostatowanie rezonatora — oba czynniki determinują wymiary i ciężar masera wodorowego.

Porównajmy obecnie zalety i wady kwantowych wzorców częstotliwości poszczególnych typów.

### 1. Maser amoniakalny (linia $J = 3$ , $K = 2$ w przypadku $^{14}\text{NH}_3$ ; linia $J = 3$ , $K = 3$ w przypadku $^{15}\text{NH}_3$ )

a) Zalety: łatwość realizacji, mała zależność od pola magnetycznego, wysoka wydajność ( $10^{-9}$  W), mały poprzeczny efekt Dopplera, zaniedbywalny efekt oddziaływań molekuł ze ściankami, istnienie kryteriów dokładnego do-

strojenia układu na środek linii, słaba zależność częstości masera od szerokości linii porównywanego oscylatora oraz od własności powielaczy częstości.

b) Wady: znaczna zależność częstości od pola elektrostatycznego w obszarze rezonatora, napięcia na separatorze, ciśnienia  $\text{NH}_3$  i dostrojenia rezonatora. Trudności w pracy ciągłej z  $^{15}\text{NH}_3$ .

## 2. Maser wodorowy

a) Zalety: atom wodoru jest najprostszym z atomów o nieskomplikowanym układzie poziomów energetycznych, co przemawia za zdefiniowaniem jednostek czasu i częstości w oparciu o maser wodorowy. Maser wodorowy wykazuje poza tym jedną z najwyższych linii. Częstość masera wodorowego, będącego podobnie jak maser  $\text{NH}_3$  samowzbudzającym się oscylatorem, słabo zależy od szerokości linii porównywalnych oscylatorów i parametrów powielaczy częstości.

b) Wady: w rezultacie zderzeń atomów wodoru ze ściankami teflonowymi następuje pewne przesunięcie częstości (ok.  $2 \cdot 10^{-11}$  — tzw. przesunięcie ściankowe). Gdyby efekt ten, zależny (proporcjonalny) od jakości powierzchni teflonu był stały, powtarzalny i dał się ekstrapolować do zera, granica absolutnej dokładności wynosiłaby około  $2 \cdot 10^{-13}$ . Wpływ wnęki rezonansowej na generowaną częstość jest rzędu wielkości  $3 \cdot 10^{-5}$ . Aby osiągnąć dokładność  $10^{-13}$  niezbędne jest strojenie rezonatora z dokładnością  $3 \cdot 10^{-9}$ , co wymaga posiadania rezonatora ekstremalnie stabilnego, zrównoważonego termicznie i doskonale termostatowanego. Względnie niska częstość rezonansowa rezonatora (1420 MHz) determinuje jego duże wymiary, tak iż według opinii konstruktorów rezonator jest jednym z najczulszych elementów masera. Duża czułość masera wodorowego na pole magnetyczne wymaga też odpowiednio starannego ekranowania.

## 3. Wzorzec cezowy

a) Zalety: uzyskiwane od 1955 roku wyniki i zdobyte doświadczenie technologiczne faworyzują wzorce częstości tego typu. Zastosowanie źródeł zasłonowych umożliwia zmniejszenie długości rezonatorów, a względnie niska częstość (9 GHz) umożliwia stosowanie półprzewodników w pomocniczych obwodach elektronicznych, co zwiększa niezawodność urządzenia i umożliwia zmniejszenie wymiarów aparatur (przemysłowych). We wzorcach laboratoryjnych można poprzez zwiększenie długości urządzenia (aż do 6 m) osiągnąć znaczne zwięźlenie linii. Najnowsze projekty (Varian) przewidują osiągnięcie dokładności  $5 \cdot 10^{-14}$ , co przemawia za zastosowaniem wzorców cezowych jako pierwotnych wzorców częstości.

b) Wady: wzorzec cezowy jako wzorzec pasywny nie jest pozbawiony trudności związanych ze skończoną szerokością sygnału otrzymywanego z oscylatora krystalicznego drogą wielokrotnego powielania. Ponieważ atomy przechodzą przez rezonator jedynie w jednym kierunku, ewentualna asymetria rezonatora nie jest automatycznie korygowana. Mimo iż wykorzystywane stany energetyczne atomu cezu słabo zależą od natężenia pola magnetycznego, przy tak wysokich dokładnościach i długich rezonatorach wpływ pól magnetycznych zaczyna odgrywać krytyczną rolę.

W roku 1964 międzynarodowa komisja dla określenia sekundy zaleciła używanie wzorca cezowego jako wzorca czasu.

#### 4. Wzorzec talowy

a) Zalety: mała czułość na pole magnetyczne, szerokość linii jest 2—3 razy mniejsza od szerokości linii wzorca cezowego o takiej samej długości rezonatora. Schemat poziomów energetycznych atomu talu jest prostszy od schematu cezu.

b) Wady: wzorzec talowy podobnie jak cezowy jest wzorcem pasywnym — posiada więc podobne usterki związane z układem elektronicznym i rezonatorem. Trudności technologiczne wynikające z małego momentu magnetycznego  $\mu_{\text{eff}}$  i wysokiego potencjału jonizacji hamują szerzej zakrojone badania i rozwój wzorców tego typu, pracujących w chwili obecnej jedynie w kilku laboratoriach.

#### 5. Gazowy rubidowy wzorzec częstości z pompowaniem optycznym

a) Zalety: wzorce tego typu zarówno ze względu na ich objętość, jak i wciąż malejące ciężary stanowią bardzo wygodne wtórne standardy częstości. Ponieważ nie wymagają one wprowadzania czy uzupełniania wiązki atomów (czy molekuł), czas ich pracy jest praktycznie nieograniczony.

b) Wady: wpływ gazu buforowego, jak również jego dyfuzja w ścianki naczynia wykluczają możliwość zastosowania omawianych urządzeń jako wzorców pierwotnych. Zmiany częstości spowodowane głównie zmianami ciśnienia ograniczają długookresową stabilność gazowych wzorców rubidowych, nawet w przypadku dobrego ich termostatowania.

Na zakończenie pragnąłbym zwrócić uwagę na fakt, że w większości kwantowych wzorców częstości wykorzystywane są przejścia dipolowe magnetyczne. Przeważnie są to przejścia między stanami energetycznymi atomów H, Rb, Cs, Tl, chociaż potencjalnie mogą być również wykorzystane niektóre przejścia między podpoziomami nadsubtelnej struktury pierwiastków I i III grupy tablicy okresowej.

Przejścia dipolowe elektryczne są praktycznie wykorzystane jedynie w maserze amoniakalnym, a w celach badawczych w maserach HCN i HCNO. Przejścia dipolowe magnetyczne cechuje silna zależność częstości rezonansowej od



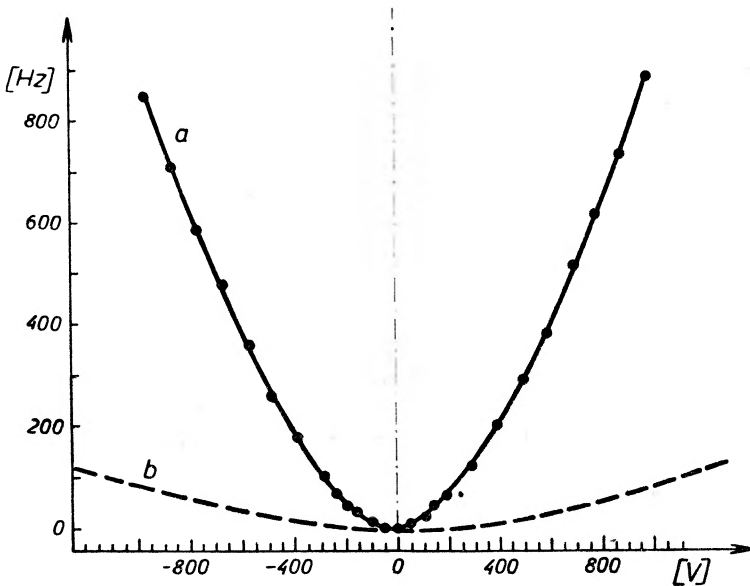
nateżenia zewnętrznego pola magnetycznego, często wykorzystywana do selekcji stanów (tablica I). Z powodu tej silnej zależności częstości przejścia od pola magnetycznego, we wszystkich laboratoriach zwraca się szczególną uwagę na ekranowanie rezonatora od szczątkowych pól magnetycznych.

Tablica I

Wartości parametru  $y$  dla przejść wykorzystanych w kwantowych wzorcach częstości  
( $\nu = \nu_0 + yH^2$ )

Pierwiastek	$y$
Tl	20,64
Cs	427,18
Rb	573
H	2750

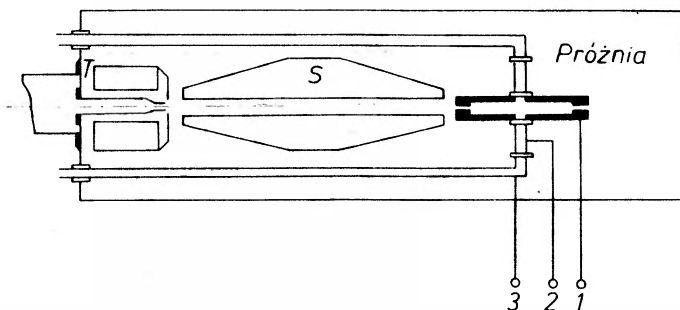
Można się spodziewać przez analogię masera  $\text{NH}_3$  z maserem wodorowym, że również w maserze amoniakalnym winna występować silna zależność częstości od zewnętrznego pola elektrycznego przenikającego do komory rezo-



Rys. 3. Zmiana częstości spowodowana potencjałem elektrostatycznym: a) między punktem 1 i 2 rys. 4, b) między punktem 2 i 3 rys. 4

nansowej. O występowaniu takiej zależności świadczą uzyskane przez nas wyniki [8] dla masera amoniakalnego ( $^{14}\text{NH}_3$ ) pracującego na linii z  $J = 3$ ,  $K = 3$  (rys. 3). Wykazaliśmy również, że zależność ta pochodzi od efektu Starka i zmienia się przy zmianie gradientu pola elektrycznego. Rys. 4 przed-

stawia schemat naszej aparatury. Prawie identyczny efekt zaobserwowaliśmy w maserze amoniakalnym ( $^{15}\text{NH}_3$ ) pracującym na linii  $J = 3, K = 3$ . Muszę również wspomnieć o pracy Strachowskiego, Tatarenki i innych [9], którzy w nieco odmiennych warunkach uzyskali interesującą zależność częstości od zewnętrznego pola elektrycznego, którą objaśniają przeorientowywaniem się molekuł  $\text{NH}_3$ .



Rys. 4. Schematyczny rysunek masera amoniakalnego opracowanego przez autora

Z pracy Allana [10] z NBS wynika, że w NBS udało się uzyskać dla dwóch maserów  $^{15}\text{NH}_3$  fluktuacje częstości mniejsze od  $2 \times 10^{-12}$ . Można się spodziewać, że po równie dokładnym, jak dla wzorców Cs, H, Rb wyznaczeniu wszystkich zależności częstości masera amoniakalnego od pól zewnętrznych, włącznie z wpływem separatora i jego odległości od rezonatora, dokładność tego wzorca będzie rzeczywiście wynosiła  $10^{-11}$  lub więcej, co jest naszym głównym dążeniem.

#### Review of Atomic and Molecular Frequency Standards

*Abstract:* The paper presents an analysis of different features of atomic and molecular frequency standards.

#### Literatura

- [1] H. Lyons, *Sci. Amer.*, **196**, 71 (1957).
- [2] J. E. Scherwood, H. Lyons, R. H. McCracken, P. Kusch, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **27**, 43 (1952).
- [3] J. Bonanomi, *IRE Trans. Instrum.*, **11**, 212 (1962).
- [4] A. Kastler, *J. Phys. Radium*, **11**, 255 (1950).
- [5] P. Davidivits, R. Novick, *Proc. IEEE*, **54**, 155 (1966).
- [6] M. Arditì, T. R. Carver, *J. Appl. Phys.*, **36**, 443 (1965).
- [7] H. M. Goldenberg, D. Kleppner, N. F. Ramsey, *Phys. Rev. Letters*, **5**, 361 (1960).
- [8] V. Trkal, *Actes du Congres International de chronometrie*, Lausanne, Juin 1964.
- [9] G. M. Strachovskii, V. M. Tatarenkov, P. S. Sumjackij, *Radiotechnika i elektrotechnika*, **11**, 519 (1966).
- [10] D. W. Allan, *Proc. IEEE*, **54**, 221 (1966).

### Nagroda miasta Łodzi

Prezydium Łódzkiej Rady Narodowej przyznało Nagrodę Naukową miasta Łodzi za rok 1967 Aleksandrowi Zawadzkiemu, profesorowi Uniwersytetu Łódzkiego, kierownikowi oddziału Łódzkiego Zakładu Wysokich Energii Instytutu Badań Jądrowych.

Badania Aleksandra Zawadzkiego oraz kierowanego przez niego zespołu dotyczą fizyki subnuklearnej. Prof. Zawadzki bardzo ściśle współpracuje też z prof. R. Mazem (CNRS), z którym wspólnie wykazali istnienie składowej fotonowej pierwotnego promieniowania kosmicznego.

### Nowi profesorowie

Rada Państwa na posiedzeniu w dniu 30 grudnia 1966 r. nadała tytuł profesora nadzwyczajnego docentowi Iwo Białynickiemu-Biruli (Katedra Optyki i Mechaniki Uniwersytetu Warszawskiego) oraz docentowi Jerzemu Massalskiemu (Katedra Fizyki II Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie).

### Nagroda Fermiego

Nagrodę Fermiego za rok 1966 Amerykańska Komisja Energii Atomowej przyznała po raz pierwszy trzem uczonym nieamerykańskim. Są nimi: Lise Meitner, która (wraz z O. R. Frischem) dała właściwe wyjaśnienie zjawiska rozszczepienia jądrowego, oraz Otto Hahn i Fritz Strassmann, których prace doprowadziły do odkrycia tego zjawiska.

### Nagroda dla Van de Graaffa

Nagrodę im. T. W. Bonnera, przyznawaną przez Amerykańskie Towarzystwo Fizyczne, otrzymał w r. 1966 Robert J. Van de Graaff za „skonstruowanie i stale ule-

pszanie akceleratora elektrostatycznego, urządzenia, które w sposób nieoceniony przyczyniło się do rozwoju fizyki jądrowej“.

### NINA

2 grudnia 1966 r. rozpoczął w Daresbury Laboratories w Anglii próbne działanie akcelerator elektronów — NINA. W ostatecznej fazie NINA ma przyspieszać elektrony do energii 4 GeV przy prądzie 1  $\mu$ A. Dwa podobne urządzenia są już od pewnego czasu w użyciu — jedno w Stanach Zjednoczonych w Cambridge (wspólne przedsięwzięcie Uniwersytetu Harvard i MIT), dające energie 5 GeV, a drugie w NRF w Hamburgu, przyspieszające elektrony do energii 6 GeV.

Koszt budowy akceleratora NINA wyniósł 4,5 miliona funtów. Uniwersytety w Manchesterze, Liverpoolu i Glasgow opracowały już swoje programy doświadczeń, jakie będą wykonywane za pomocą tego urządzenia.

### Polsko-włoskie seminarium fizyki reaktorowej

W dniach od 3 do 8 października 1966 r. odbywało się w Świerku polsko-włoskie seminarium na temat fizyki reaktorowej. W seminarium wzięło udział 17 Włochów z Ośrodka Obliczeniowego CNEN w Bolonii, Centrum Badań Jądrowych CNEN w Rzymie oraz z CISE w Mediolanie. Ze strony polskiej wzięło udział 23 specjalistów z Zakładu Fizyki Reaktorowej i Zakładu Obliczeń Numerycznych i Teorii Transportu Instytutu Badań Jądrowych. Organizatorem seminarium był doc. R. Żelazny.

Na seminarium dyskutowano następujące zagadnienia: teoria transportu neutronów, metody numeryczne i kody reaktorowe, pomiary na układach mnożących, kinetyka reaktorów, fizyka reaktorów prędkich.

Ponadto omówiono dalsze możliwości współpracy polsko-włoskiej w dziedzinie fizyki reaktorów.

### Apel do naukowców indyjskich

W zeszycie z marca 1966 r. czasopisma *Indian Journal of Physics and Proceedings of the Indian Association for the Cultivation of Science* Rada Redakcyjna tego czasopisma ogłosiła „Apel do naukowców indyjskich“, w którym między innymi czytamy: ... „duża liczba ważnych prac indyjskich z fizyki, które normalnie powinny ukazywać się w *Indian Journal of Physics*, jest posyłana do publikacji czasopismom zagranicznym. W każdym kraju, gdzie rośnie liczba prac badawczych i gdzie istnieje odpowiednie czasopismo do publikowania tych prac, powinno być sprawą prestiżu narodowego, aby prace te były publikowane w tym właśnie czasopiśmie. Dzięki temu autorytet tego czasopisma jako narodowego środka publikacji uznawany będzie tak w kraju, jak i za granicą. Rada poleciła Sekretarzowi rozesłać list do wszystkich fizyków zaangażowanych w pracy badawczej z żądaniem, aby nadsyłali swoje ważniejsze prace do publikacji w *Indian Journal of Physics* i umożliwili w ten sposób każdemu fizykowi w kraju i za granicą uznanie *Indian Journal of Physics* za poważne indyjskie czasopismo fizyczne.“ ...

### Czy publikacje powinny być recenzowane?

Redaktor Naczelny *Physical Review* i *Physical Review Letters* — S. A. Goudsmit tak wypowiada się w artykule redakcyjnym na temat tego, czy prace nadsyłane do publikacji powinny być recenzowane:

... „Zapytują nas często, czy recenzowanie prac nie jest marnowaniem czasu i wysiłku. Skoro tylko nieliczne manuskrypty pozostają nieopublikowane, czyż nie byłoby prościej i szybciej przyjmować do druku wszystkie te, które wydają się być rozsądne? Taki system istotnie ulżyłby znacznie Redakcji i mógłby przyspieszyć publikowanie prac — aż do momentu, gdy czasopisma zostałyby przeładowane. Gdyby publiko-

wanie prac miało jedynie zapewnić autorom pierwszeństwo i chwałę, a wydaje się, że często tak bywa, taki system byłby zadowalający. Jednak zadaniem czasopism jest komunikowanie nowych i cennych rezultatów ogłaszanych prac innym naukowcom zainteresowanym w tej samej dziedzinie badań. Mamy nadzieję, że ogłaszane prace są również zrozumiałe dla osób pracujących w nieco różnych dziedzinach. System recenzji jest najlepszą dotychczas znaną metodą, zapewniającą, że publikowane prace mają te trzy cechy — że przynoszą coś nowego, że mają pewną wagę oraz że są zrozumiałe.

... Straszliwy styl i niezrozumiałość wielu prac wraz z przekonaniem autora, że lepiej umie wyłożyć problem niż Faraday w swoich gwiazdkowych odczytach, prowadzą do nieporozumień często nie do przebrnięcia. Być może, że u podstaw tego problemu leży brak podstawowej praktyki dydaktycznej większości pracowników naukowych. Znaczoną część prac można by uczynić bardziej zrozumiałymi, nie powiększając przy tym ich objętości, przez odpowiednie napisanie ich od nowa. ...

... Jest jednak pewne kryterium, o którego obiektywności trudno jest sądzić. Chodzi tu o wymagania stawiane „pilności“ problemu przy publikowaniu w *Physical Review Letters*... Argumenty autorów i recenzentów są tu często subiektywne. Dla tego pewna arbitralność decyzji przyjmowania do druku w *Physical Review Letters* musi pozostać.

Jesteśmy pewni, że przy obecnym tempie badań fatalne byłoby zniesienie systemu recenzji. Autorzy wkładaliby mniej trudu, aby uczynić swoje prace czytelnymi; ilość a nie jakość byłaby ich głównym celem. Prace stałyby się często archiwalnymi notatkami, zrozumiałymi jedynie przez samych autorów. Nie możemy pozwolić, aby nasze czasopisma zamieniły się w składnicę prac pisanych językiem prawie nie do odszyfrowania.

### *Soviet Physics-Semiconductors*

Amerykański Instytut Fizyki rozpoczyna w lipcu 1967 r. wydawanie tłumaczeń jeszcze jednego czasopisma radzieckiego —

*Fizyka i Technika Poluprowodników. Tytuł tłumaczenia angielskiego — Soviet Physics — Semiconductors.*

### Rozwój badań naukowych we Francji

Francuski Minister Badań Naukowych A. Peyrefitte w sprawozdaniu złożonym w grudniu ub. r. przed Zgromadzeniem Narodowym stwierdził, że w ciągu ostatnich ośmiu lat budżet badań naukowych we Francji wzrósł czterokrotnie, a liczba pracowników naukowych trzykrotnie. W ciągu najbliższych pięciu lat liczba pracowników naukowych ma się podwoić. Min. Peyrefitte podkreślił również z dumą, że stosunkowo mało naukowców francuskich emigruje do Stanów Zjednoczonych. Na ogólną liczbę 15 000 naukowców, którzy od 1958 r. wyemigrowali z Europy do Stanów Zjednoczonych, przypada tylko 500 Francuzów.

### Pięciolecie Lecha

W roku bieżącym minęło 5 lat, kiedy rozpoczął działanie w Instytucie Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego akcelerator elektrostatyczny Lech. Z tej okazji odbyło się w dniu 26 stycznia br. seminarium przeglądowe prac wykonanych w Katedrze Fizyki Jądra Atomowego Uniwersytetu Warszawskiego i Zakładzie Reakcji Jądrowych Instytutu Badań Jądrowych, przy pomocy tego akceleratora.

Przedstawione badania dotyczyły przede wszystkim przekrojów czynnych i stosunków izomerycznych w reakcjach jądrowych, w których tworzone jest jądro złożone (P. Decowski, Krystyna Siwek-Diamant, A. Marcinkowski, J. Brzosko), rozkładów kątowych i energetycznych produktów reakcji jądrowych (M. Jaskóła, B. Sikora), polaryzacji neutronów (P. Zuprański). Prace nad układami pomocniczymi — detektorami i układami elektronicznymi przedstawili T. Czyżewski i J. Więkiewicz, a prace związane z konstrukcją akceleratora — E. Górski, L. Zemło i H. Rękawek.

Kierownik Katedry Fizyki Jądra Atomowego UW i Zakładu Reakcji Jądrowych

IBJ — prof. Z. Wilhelmi dokonał podsumowania referatów i przedstawił perspektywy dalszych badań, podkreślając konieczność zastąpienia w niedalekiej przyszłości akceleratora Lech przez akcelerator elektrostatyczny „tandem“.

### P. Debye (1884—1966)

Dnia 2 listopada 1966 zmarł Pieter Debye, znakomity fizyk holenderski.

Pieter Josephus Wilhelmus Debye urodził się 24 marca 1884 r. w Maastricht w Holandii. Studiował elektrotechnikę na Uniwersytecie w Akwizgranie. W czasie tych studiów zainteresował się, pod wpływem Wiena i Sommerfelda, fizyką. Po uzyskaniu dyplomu inżyniera elektryka pojechał do Monachium, gdzie Sommerfeld otrzymał był właśnie Katedrę Fizyki Teoretycznej. Debye doktoryzował się w r. 1908 na podstawie pracy o ciśnieniu promieniowania na kule o dowolnych właściwościach elektrycznych. W r. 1911 objął (po Einsteinie) Katedrę Fizyki Teoretycznej w ETH w Zurychu. Później wykładał w Utrechcie i w Getyndze. W r. 1920 powrócił do Zurychu, a w r. 1927 przeniósł się do Lipska. W 1934 uzyskał zezwolenie królowej Wilhelminy Holenderskiej na przyjęcie niemieckiego urzędu państwowego — dyrektora Kaiser Wilhelm Institut w Berlinie. Gdy w 1939 wybuchła wojna, władze niemieckie zabroniły mu wstępu do Instytutu, o ile nie przyjmie obywatelstwa niemieckiego. Debye odmówił i po kilku miesiącach udało mu się uciec z Niemiec drogą poprzez Włochy do Stanów Zjednoczonych, gdzie w r. 1940 otrzymał Katedrę Chemii w Cornell University.

Pierwsza praca Debye'a z r. 1907 dotyczyła prądów Foucault w przewodnikach prostokątnych. Wspólnie z P. Scherrerem wynalazł metodę dyfrakcji promieni X na proszkach krystalicznych. W wyniku tej dyfrakcji otrzymuje się obrazy dyfrakcyjne w postaci współśrodkowych pierścieni, powszechnie nazywanych pierścieniami Debye-Scherrera. Metoda Debye-Scherrera jest podstawową metodą badań struktur mikrokrystalicznych. Wielką zasługą Debye'a

było stworzenie teorii ciepła właściwego ciał stałych, w której w oparciu o koncepcje kwantowe wyjaśnił odstępstwa od klasycznego prawa Dulonga i Petita obserwowane w niskich temperaturach. Wspólnie z Hückelem opracował teorię elektrolitów. Nagrodę Nobla z chemii w r. 1936 otrzymał Debye za swoje badania nad momentami dipolowymi cząsteczek. Jeszcze w r. 1926 Debye i Giauque zaproponowali metodę otrzymywania najniższych temperatur polegającą na adiabatycznym rozmagnesowywaniu ciała paramagnetycznego, oziębionego do temperatury ciekłego helu.

Debye otrzymał wiele odznaczeń, między innymi Medal Rumforda Londyńskiego Towarzystwa Królewskiego, Medal Lorentza Holenderskiej Królewskiej Akademii Nauk, Medal Maxa Plancka Zachodnio-Niemieckiego Towarzystwa Fizycznego i Medal Gibbsa Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego. Debye był doktorem honoris causa Université Libre de Bruxelles i Uniwersytetu Oxfordzkiego.

#### W. I. Weksler (1907—1966)

Dnia 22 września 1966 r. zmarł w Dubnej na atak serca W. I. Weksler, wybitny fizyk radziecki.

Władimir Josifowicz Weksler urodził się 4 marca 1907 r. w Żytomierzu. Wyższe studia techniczne odbył w Moskwie, a w r. 1940 uzyskał stopień doktora nauk matematyczno-fizycznych. W r. 1946 został członkiem korespondentem Akademii Nauk ZSRR, w r. 1958 jej członkiem rzeczywistym. W latach 1957—1963 był członkiem Komisji

Fizyki Wysokich Energii Międzynarodowej Unii Fizyki Czystej i Stosowanej, przez ostatnie trzy lata swojej kadencji był przewodniczącym tej Komisji. W r. 1959 otrzymał nagrodę Lenina, a w r. 1963 wspólnie z E. McMilanem nagrodę Atomy dla Pokoju za osiągnięcia w dziedzinie akceleratorów wysokiej energii. Od r. 1956 był dyrektorem Laboratorium Wysokich Energii Zjednoczonego Instytutu Badań Jądrowych w Dubnej.

Ogromnym wkładem Wekslera w postępowanie fizyki wysokich energii było ustalenie zasady stabilności fazy w ruchu cząstek po orbitach w akceleratorach rezonansowych. Zastosowanie tej zasady umożliwiło praktycznie przyspieszanie cząstek do energii wielu gigaelektronowoltów, wprowadzając ten zakres energii do badań laboratoryjnych. Idee swoje przedstawił Weksler w dwóch pracach opublikowanych w r. 1944 w *Dołączkach Akademii Nauk ZSRR* i *Journal of Physics of USSR* w r. 1945. Realizacją zasad sformułowanych przez Wekslera było zbudowanie synchrotronu przyspieszającego elektrony do energii 30 MeV w r. 1946 w Instytucie Lebediewa w Moskwie. Później zbudowano szereg jeszcze większych akceleratorów elektronowych, a w r. 1957 rozpoczął działanie w Zjednoczonym Instytucie Badań Jądrowych w Dubnej synchrotron przyspieszający protony do energii 10 GeV. Była to wtedy najwyższa energia na świecie uzyskiwana przy pomocy akceleratora.

Weksler był człowiekiem o miłym usposobieniu i żywym poczuciu humoru. Odznaczał się śmiałością pomysłów i niezwykłym urokiem intelektu. Władzał biegle językiem polskim.

ZARZĄD

Przewodniczący  
Prof. dr WOJCIECH RUBINOWICZ  
czł. rzecz. PAN

Wiceprzewodniczący  
Prof. dr ALEKSANDER JABŁOŃSKI  
czł. rzecz. PAN

Sekretarz  
Doc. dr ANIELA WOLSKA

Skarbnik  
Dr KAZIMIERZ ROSIŃSKI

Członek Zarządu  
Doc. dr HALINA CHECIŃSKA  
Dr TOMASZ HOFMOKL

PRZEWODNICZĄCY ODDZIAŁÓW TOWARZYSTWA

*Białystok* — Doc. dr EMANUEL TREMBACZOWSKI  
*Gdańsk* — Doc. dr ALFONS KAWSKI  
*Głównice* — Prof. dr KAZIMIERZ GOSTKOWSKI  
*Kraków* — Prof. dr JERZY JANIK  
*Lublin* — Doc. dr DANUTA STACHÓRSKA  
*Łódź* — Doc. dr MARIAN KRYSZEWSKI  
*Opole* — Doc. dr CZESŁAW JANKIEWICZ  
*Poznań* — Doc. dr ZDZISŁAW PAJĄK  
*Szczecin* — Dr WIKTOR NOWAK  
*Toruń* — Doc. dr KAZIMIERZ ANTONOWICZ  
*Warszawa* — Doc. dr JULIAN AULEYTNER  
*Wrocław* — Doc. dr STANISŁAW PRZESTALSKI

## TREŚĆ

S. Piotrowski — Przemówienie wygłoszone podczas otwarcia REK II . . . . .	75
K. Antonowicz — Badanie elektronowego rezonansu paramagnetycznego w węglach . . . . .	79
J. Stankowski — Badanie miedziowych związków kompleksowych metodą ERP . . . . .	93
K. Leibler — Zastosowania metody <i>EPR</i> do badań półprzewodników . . . . .	107
T. Skaliński — Fizyczne aspekty zjawisk i procesów badanych metodą pompowania optycznego . . . . .	131
W. Woliński — Osiągnięcia w dziedzinie laserów gazowych . . . . .	151
M. Kutik — Doświadczalny sposób wyznaczenia optymalnego sprzężenia w laserze gazowym . . . . .	169
F. Petru — Lasery gazowe . . . . .	175
J. Blabla — Zastosowanie laserów jako fotokoagulatorów siatkówkowych . . . . .	185
H. Klejman — Przegląd aktualnych i perspektywicznych zastosowań lasera . . . . .	195
V. Trhal — Przegląd atomowych i molekularnych wzorów częstości . . . . .	215
KRONIKA . . . . .	223

## Warunki prenumeraty czasopisma

## „POSTĘPY FIZYKI“ — dwumiesięcznik

Prenumeratę na kraj przyjmują urzędy pocztowe, listonosze oraz Oddziały Delegatury „Ruch“.

Można również dokonywać wpłat na konto PKO nr 4-6-777, Przedsiębiorstwo Upowszechnienia Prasy i Książki „Ruch“ w Krakowie, ul. Worcella 6.

Prenumeraty przyjmowane są do 15 dnia miesiąca poprzedzającego okres prenumeraty.

Cena prenumeraty:

półrocznie zł 45.—, rocznie zł 90.—

Prenumeratę na zagranicę, która jest o 40% droższa, przyjmuje Biuro Kolportażu Wydawnictw Zagranicznych „Ruch“, Warszawa, ul. Wronia 23, tel. 20-46-88, konto PKO nr 1-6-100024.

Egzemplarze numerów zdezaktualizowanych można nabywać w Przedsiębiorstwie Upowszechnienia Prasy i Książki „Ruch“ w Krakowie, ul. Worcella 6, konto PKO nr 4-6-777.

Bieżące numery można nabywać lub zamówić w księgarniach „Domu Książki“ oraz w Ośrodku Rozpowszechniania Wydawnictw Naukowych Polskiej Akademii Nauk — Wzorcownia Wydawnictw Naukowych PAN — Ossolineum — PWN, Warszawa, Pałac Kultury i Nauki (wysoki parter).

Tylko prenumerata zapewnia regularne otrzymywanie czasopisma.