

POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK
POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU
WIEDZY FIZYCZNEJ



TOM XX

ZESZYT 3

1969

ZARZĄD

Przewodniczący

Prof. dr WOJCIECH RUBINOWICZ
czł. rzecz. PAN

Wiceprzewodniczący

Prof. dr ALEKSANDER JABŁOŃSKI
czł. rzecz. PAN

Sekretarz

Doc. dr HALINA CHĘCIŃSKA

Skarbnik

Doc. dr KAZIMIERZ ROSIŃSKI

Członkowie Zarządu

Prof. dr JULIAN AULEYTNER
Dr MIROSŁAWA JASTRZĘBSKA
Prof. dr KAROLINA LEIBLER
Dr JAN PETYKIEWICZ
Prof. dr JAN WEYSSENHOFF

PRZEWODNICZĄCY ODDZIAŁÓW TOWARZYSTWA

Doc. dr EMANUEL TREMBACZOWSKI (*Białystok*)

Dr CZESŁAW BOJARSKI (*Gdańsk*)

Prof. dr WŁODZIMIERZ MOŚCICKI (*Gliwice*)

Prof. dr ANDRZEJ HRYNKIEWICZ (*Kraków*)

Prof. dr WŁODZIMIERZ ŻUK (*Lublin*)

Doc. dr MARIAN KRYSZEWSKI (*Łódź*)

Dr ADAM MYŚLICKI (*Opole*)

Doc. dr ANTONI ŚLIWIŃSKI (*Poznań*)

Doc. dr WIKTOR NOWAK (*Szczecin*)

Doc. dr STANISŁAW ŁĘGOWSKI (*Toruń*)

Dr STEFAN CZARNECKI (*Warszawa*)

Doc. dr MIRON GAJ (*Wrocław*)

ADRES ZARZĄDU

WARSZAWA, ul. Hoża 69

POLSKIE TOWARZYSTWO FIZYCZNE

POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU
WIEDZY FIZYCZNEJ

TOM XX, ZESZYT 3

KATEDRA FIZYKI
Instytut Fizyki
BUDOWLA
Lublin, ul. Nowotki Nr 2

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE
1969

RADA REDAKCYJNA

Przewodniczący — Szczepan Szczeniowski, czł. koresp. PAN (Warszawa),
Członkowie — Władysław Kapuściński (Warszawa), Ludwik Natanson (Warszawa), 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 — Andrzej Kisiel (Kraków), Henryk Lizurej (Kraków), Jerzy Pietruszka (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.

Państwowe Wydawnictwo Naukowe — Oddział w Krakowie, ul. Smoleńsk 14

Nakład 2215 + 100 egz. Ark. wyd. 8,5. Ark. druk. 8

Papier ilustr. kl. III. 70 × 100, 90 g.

Oddano do składania w lutym 1969

Podpisano do druku w maju 1969

Druk ukończono w maju 1969

Zam. 174/69. A-71. Cena zł 15.—

Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, Czapskich 4

G. A. Smoleńskij, M. P. Pietrow

Instytut Półprzewodników
AN ZSRR — Leningrad

Lublin, ul. Nowotki Nr 8

Jądrowy rezonans magnetyczny antyferromagnetyków w obszarze paramagnetycznym *

Nuclear Magnetic Resonance in Antiferromagnetics in Paramagnetic Region

Jądrowy rezonans magnetyczny (JRM) pozwala mierzyć z wysoką dokładnością wewnętrzne pola magnetyczne w kryształach, a tym samym badać rozkład gęstości spinowej, oddziaływania wymienne, wiązania chemiczne. Rozpatrzmy niektóre aspekty badań ferri- i antyferromagnetyków w obszarze paramagnetycznym metodą JRM.

Dla opisanja pól magnetycznych na jądrach i określenia częstości JRM skorzystamy z hamiltonianu postaci:

$$\mathcal{H} = -g_N \beta_N \vec{I} (\vec{H}_0 + \vec{H}^D) + \sum_i \vec{S}_i \tilde{A}^i \vec{I}, \quad (1)$$

gdzie

g_N i β_N — jądrowy współczynnik rozszczepienia spektroskopowego i magneton jądrowy,

\vec{I} — spin jądra,

\vec{S} — spin jonu paramagnetycznego,

\tilde{A}^i — tensor oddziaływania nadsubtelnego,

\vec{H}_0 — zewnętrzne pole magnetyczne,

\vec{H}^D — pole od dipoli.

\vec{H}^D zawiera wszystkie pola magnetyczne pochodzące od oddziaływań dipol-dipol jądra z otaczającymi jonami paramagnetycznymi, które uważamy za dipole punktowe.

* Referat wygłoszony na III Ogólnopolskiej Konferencji *Radiospektroskopia i Elektronika Kwantowa*, Poznań 1968 r.

Pole magnetyczne od dipoli obliczamy:

$$\vec{H}^D = \sum_j \frac{3(\chi_m \vec{H}_0 \cdot \vec{r}_j) \cdot \vec{r}_j}{Nr_j^5} - \frac{\chi_m \vec{H}_0}{Nr_j^3}, \quad (2)$$

gdzie

\vec{r}_j — wektor łączący jon paramagnetyczny i rozpatrywane jądro,
 χ_m — podatność molowa,
 N — liczba Avogadro,

zakłada się przy tym, że wszystkie jony paramagnetyczne są równoważne, a komórka elementarna zawiera tylko jeden jon paramagnetyczny.

Sumowanie przeprowadza się po wszystkich otaczających jonach paramagnetycznych. \vec{H}^D osiąga zazwyczaj w kryształach paramagnetycznych wielkość rzędu kilku do kilkunastu oerstedów. Gdy rozpatrywane jądro znajduje się w otoczeniu kubicznym wówczas $\vec{H}^D = 0$. Oddziaływania dipolowe między jądrami można zaniedbać.

Przy analizie oddziaływania nadsubtelnego wygodnie jest rozróżnić dwa przypadki:

1. jądra jonów posiadających nieskompensowane spiny (jądra jonów magnetycznych),
2. jądra jonów niemagnetycznych.

Nie będziemy rozważali pierwszego przypadku, ponieważ do tej pory wykonano stosunkowo mało pomiarów na jądrami magnetycznych w obszarze paramagnetycznym.

W drugim przypadku oddziaływanie nadsubtelne związane jest w zasadzie z rozkompensowaniem otoczek elektronowych jonów diamagnetycznych, dzięki ich oddziaływaniu z otoczkami elektronowymi jonów paramagnetycznych. Oddziaływanie nadsubtelne można opisać za pomocą efektywnego „pola oddziaływania nadsubtelnego“ \vec{H}'_{NS} określonego jako:

$$\vec{H}'_{NS} = -\frac{1}{g_N \beta_N} \sum_i \tilde{A}_i \vec{S}_i. \quad (3)$$

Ponieważ spin elektronowy \vec{S} fluktuuje pod działaniem energii cieplnej i oddziaływań wymiennych, więc w rzeczywistości pole obserwowane przy wysokich temperaturach jest pewną średnią \vec{H}_{NS} , a mianowicie:

$$\vec{H}_{NS} = \langle \vec{H}'_{NS} \rangle = -\frac{1}{g_N \beta_N} \sum_i \tilde{A}_i \langle \vec{S}_i \rangle, \quad (3a)$$

gdzie $\langle \vec{S}_i \rangle$ — średnia termodynamiczna wartości spinu jonu paramagnetycznego, tj.

$$\langle S_i^z \rangle = \frac{Sp[S_i^z \exp(-\beta \mathcal{H}_s)]}{Sp[\exp(-\beta \mathcal{H}_s)]}, \quad (4)$$

gdzie \mathcal{H}_s — hamiltonian elektronowy, uwzględniający w ogólnym przypadku oddziaływanie jonu z zewnętrznym polem magnetycznym i polem krystalicznym jak również oddziaływania wymienne,

$$\beta = \frac{1}{kT}.$$

Sumowanie w (3a) przeprowadza się po najbliższych jonach paramagnetycznych. Dla jonów w stanie S ($L = 0$) w obszarze paramagnetycznym

$$\langle S_i^z \rangle = -\frac{\chi_m H_0}{N\gamma_e \hbar}. \quad (5)$$

(Zaznaczamy, że w naszych oznaczeniach stosunek giromagnetyczny dla elektronów $\gamma_e > 0$.) W innych przypadkach, gdy wkład w podatność daje moment orbitalny, $\langle S_i^z \rangle$ ma bardziej złożoną postać.

Jak widać z wzoru (3a), pomiar pól nadsubtelnych daje informację o zależności temperaturowej $\langle S_i^z \rangle$ (lub namagnesowania) oraz pozwala określić stałe nadsubtelnego oddziaływania. Największe znaczenie dla pomiarów mają jądra fluoru, ponieważ stałe oddziaływania dla jąder fluoru można w wielu przypadkach wyznaczyć poprzez parametry gęstości spinowej i kowalencji wiązania chemicznego.

Na przykład, w tych kryształach, o których będzie mowa dalej i w których otoczenie fluoru ma symetrię osiową (tetragonalną), pole lokalne H_{NS} na jądrze, uwarunkowane oddziaływaniem nadsubtelnym, wyraża się poprzez kowalencję i nakrywanie funkcji falowej następująco [1]:

$$H_{NS} = -\frac{2}{g_N \beta_N} [A_s + A_p(3 \cos^2 \theta - 1)] \langle S_i^z \rangle, \quad (6)$$

gdzie θ — kąt między osią tetragonalną kryształu a H_0 . W prostszych przypadkach [2]:

$$\begin{aligned} A_p &= A_\delta - A_\pi, & A_s &= \frac{f_s A_{2s}}{2S}, & A_\delta &= \frac{f_\delta A_{2p}}{2S}, & A_\pi &= \frac{f_\pi A_{2p}}{2S} \\ f_s &= \frac{1}{3} (\gamma_s + S_s)^2, & f_\delta &= \frac{1}{3} (\gamma_\delta + S_\delta)^2, & f_\pi &= \frac{1}{3} (\gamma_\pi + S_\pi)^2, \end{aligned} \quad (7)$$

gdzie

f_s, f_δ, f_π — gęstości spinowe na orbitach $2s, 2p_\delta$ i $2p_\pi$ fluoru (indeksy σ i π oznaczają typ wiązania chemicznego, jakie mogą tworzyć elektrony orbit $2p$ fluoru),

$\gamma_s, \gamma_\delta, \gamma_\pi$ — kowalencję między elektronami $3d$ jonów paramagnetycznych i odpowiednimi orbitami fluoru,

S_s, S_δ, S_π — grupowe całki nakrywania między tymi orbitami,

A_{2s}, A_{2p} — stałe oddziaływania nadsubtelnego jądra fluoru z jednym elektronem na orbitach $2s$ i $2p$ fluoru $A_{2s} = 1,503 \text{ cm}^{-1}$, $A_{2p} = 0,0429 \text{ cm}^{-1}$. [3].

Jak widać z wzoru (6), izotropowe pole lokalne na jądrach fluoru związane jest z rozkompensowaniem otoczek S fluoru, natomiast anizotropowe z rozkompensowaniem otoczek $2p$ fluoru. Elektrony jonów paramagnetycznych mogą tworzyć wiązania σ lub π zależnie od własności symetrii ich funkcji falowych. Funkcje falowe jednego elektronu otoczki $3d$ jonu paramagnetycznego, znajdującego się w otoczeniu kubicznym, mogą należeć do reprezentacji e_g lub t_{2g} . Jeśli elektron z nieskompensowanym spinem znajduje się na orbicie e_g , należącej do reprezentacji e_g , to może on tworzyć wiązania σ z elektronami s i $2p_\delta$ fluoru, a więc wywołać rozkompensowanie tych otoczek. Jeżeli elektron z nieskompensowanym spinem znajduje się na orbitach t_{2g} , może on tworzyć wiązania π z elektronami $2p_\pi$ fluoru i wywołać rozkompensowanie orbit $2p_\pi$ fluoru. W jonach Ni^{2+} w stanie podstawowym nieskompensowane elektrony znajdują się tylko na orbitach e_g , a w Mn^{2+} i Co^{2+} zarówno na orbitach e_g , jak i na t_{2g} . Dlatego wykonując pomiary w kryształach z różnymi jonami paramagnetycznymi możemy wyjaśnić wpływ zapelnienia otoczki elektronowej $3d$ jonu paramagnetycznego na rozkład gęstości spinowej i intensywności oddziaływania elektronów otoczki $3d$ z elektronami otaczających jonów.

Informacja, jaką udaje się uzyskać przy pomiarze stałych nadsubtelnego oddziaływania, ma zasadnicze znaczenie przynajmniej dla dwóch problemów fizyki kryształów magnetycznych.

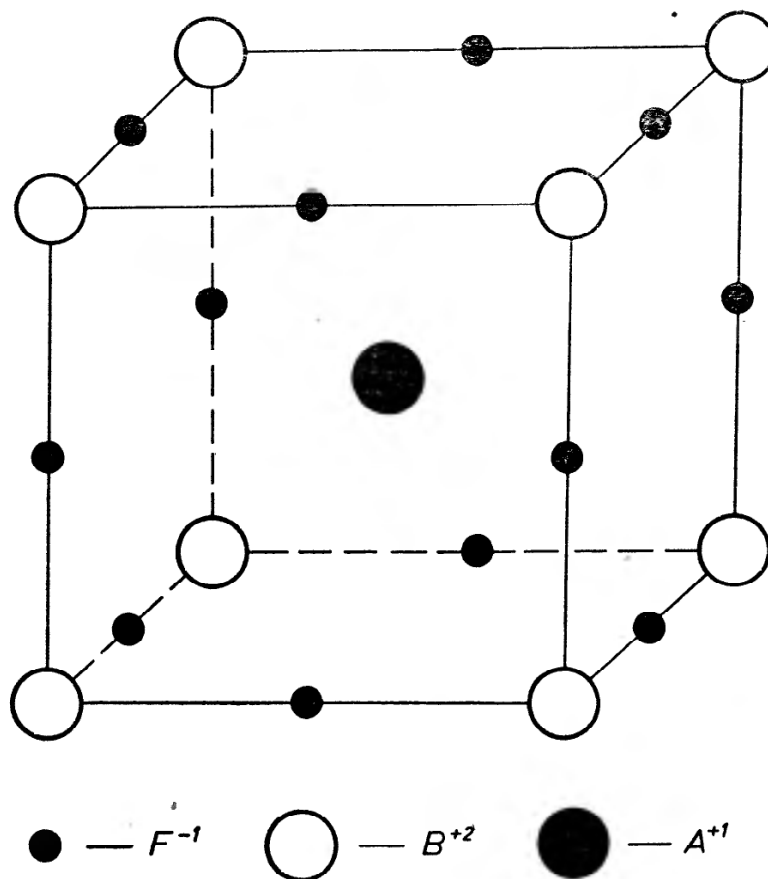
Pierwszym jest zagadnienie roli jonów niemagnetycznych w oddziaływaniu nadwymienym, odpowiedzialnym za uporządkowanie magnetyczne. Idea oddziaływania nadwymienego, podana przez Kramersa i rozwinięta przez innych autorów [4], zakłada istnienie dalekozasięgowego oddziaływania wymiennego za pośrednictwem atomów pośrednich. Idea ta okazała się bardzo owocna dla zrozumienia natury uporządkowania magnetycznego w kryształach dielektrycznych, gdzie brak innych mechanizmów wymiany, np. uwarunkowanych elektronami przewodnictwa. Jednakże bezpośrednie sprawdzenie teorii jest utrudnione wskutek braku dokładnych danych eksperymentalnych o charakterze i szczegółach oddziaływania otoczek elektronowych jonów magnetycznych i niemagnetycznych. Pomiary JRM pozwalają w znacznej mierze wyjaśnić ten problem. Ponieważ badania oddziaływań nadsubtelných jąder jonów niemagnetycznych pozwalają otrzymać dane ilościowe o przemieszaniu się funkcji falowych jonów magnetycznych i niemagnetycznych, więc informacja ta może być bardzo pożyteczna dla uzasadnienia i sprawdzenia teorii oddziaływania nadwymienego, prowadzącego do magnetycznego uporządkowania w dielektrykach.

Drugim problemem jest zagadnienie przestrzennego rozkładu gęstości spinowej w kryształach. Pomiar pól i gęstości spinowej na różnych typach jąder, wchodzących w siatkę krystaliczną, pozwala określić topologię spinowej i elektronowej gęstości w kryształach.

Najpełniej udało się zbadać te zjawiska w kryształach o wzorze ogólnym ABF_3 , gdzie $A \equiv Na, K, Te, Rb$; $B \equiv Mn, Ni, Co, Fe$ (rys. 1), ponieważ mają one prostą i wysoko symetryczną strukturę typu perowskitu, zawierając jony

paramagnetyczne z różnie zapełnionymi otoczkami $3d$, oraz jądra posiadające momenty magnetyczne.

W doświadczeniach JRM mierzy się sumaryczne pola magnetyczne $\vec{H}_D + \vec{H}_{NS}$ na jądrach. Wartość gęstości spinowej na podstawie tych danych znajduje się następująco: znając wzajemny rozkład jonów, odległości międzyatomowe i podatność magnetyczną, obliczamy pola od dipoli. Następnie z danych do-



Rys. 1. Struktura typu perowskitu

świadczalnych określamy lokalne pola magnetyczne wywołane oddziaływaniem nadsubtelnym. Stosując wyrażenia (6) i (7) lub analogiczne, obliczamy stałe A_s , A_δ i A_π , a następnie gęstości spinowe f_s , f_δ i f_π .

Jeżeli znane są atomowe funkcje falowe, wówczas łatwo wyliczyć można grupowe całki nakrywania i stosując znalezione powyżej wartości gęstości spinowej, ocenić kowalencję γ_s , γ_δ i γ_π .

Praktycznie pola lokalne $\Delta\vec{H} = \vec{H}^D + \vec{H}_{NS}$ określa się z przesunięcia linii JRM badanego kryształu względem pewnego diamagnetycznego wzorca, zawierającego podobne jądra rezonujące.

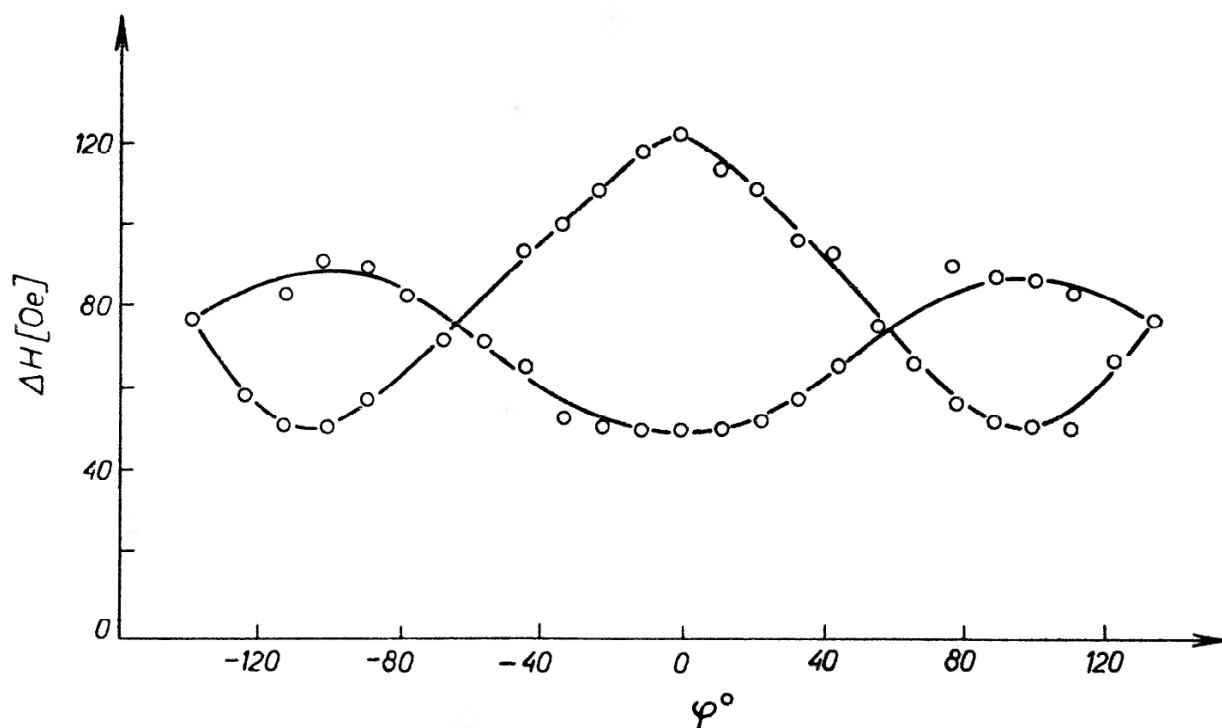
Jeżeli A_s i A_p są różne od zera, wówczas przesunięcie uwarunkowane H_{NS} na zarówno składową izotropową, jak i anizotropową.

Rys. 2 przedstawia charakterystyczne widmo JRM fluoru w kryształach, mających strukturę typu perowskitu (w tym przypadku widmo monokryształu NaNiF_3).

Z rysunku widać, że linie JRM NaNiF_3 przesunięte są względem położenia linii fluoru w próbie wzorcowej. Mamy tutaj izotropowe przesunięcie ~ 80 Oe i przesunięcie anizotropowe ~ 70 Oe. Widmu temu odpowiadają stałe nadsubtelnego oddziaływania $A_s = 41 \cdot 10^{-4} \text{cm}^{-1}$, $A_p = 9 \cdot 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ i gęstości spinowe $f_s = 0,55\%$ i $f_p = 4,2\%$ [5].

Dla próbek polikrystalicznych składowe anizotropowe pola lokalnego uśredniają się względem kąta i powodują specyficzny, „nieprawidłowy“ kształt linii rezonansowej. Charakterystyczny kształt takiej krzywej pokazuje rys. 3 dla NaNiF_3 .

Obliczenie składowych anizotropowych pola lokalnego w tym przypadku można wykonać za pomocą metodyki opracowanej w elektronowym rezonansie



Rys. 2. Zależność kątowa przesunięcia pola rezonansowego jąder ^{19}F w NaNiF_3 w temperaturze pokojowej

$$f_0 = \left(\frac{\gamma}{2\pi}\right) H_0 \left(1 + \frac{\Delta H}{H_0}\right) = 29,12 \text{ MHz}$$

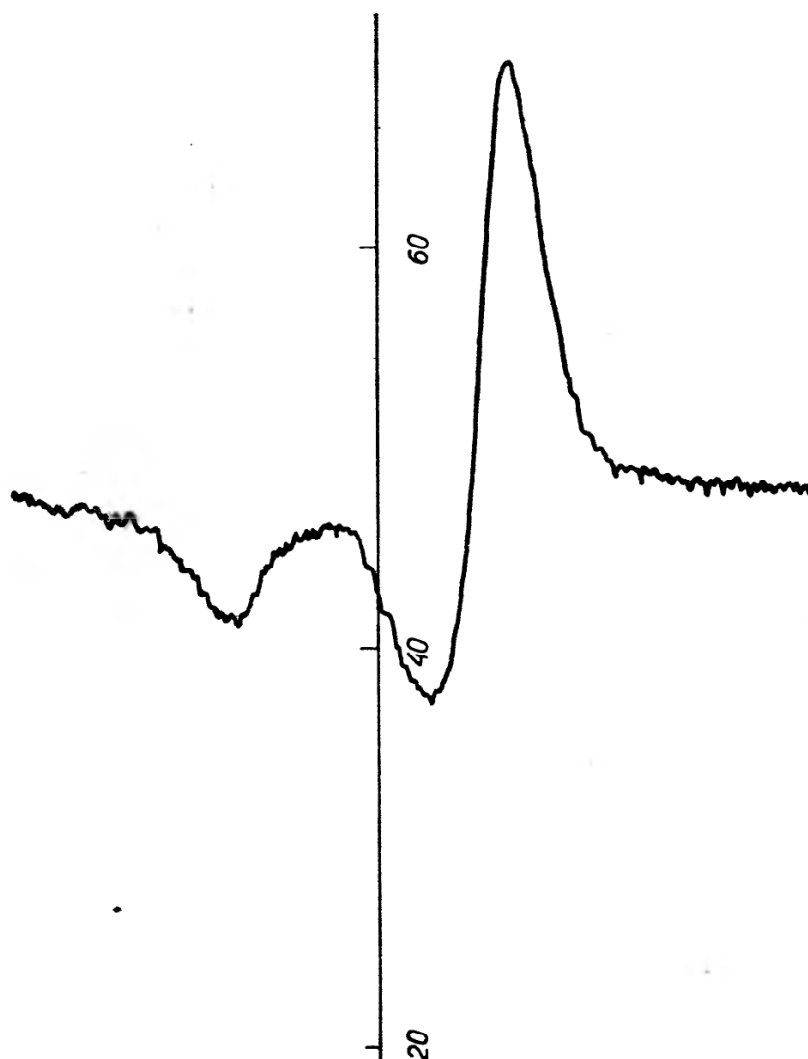
magnetycznym, dla obliczenia składowych anizotropowego współczynnika rozszczepienia spektroskopowego g z kształtu linii w polikryształach [7].

Interesujący przykład stanowią badania JRM ^{19}F w monokryształach KMnF_3 , KNiF_3 i $\text{K}_2\text{NaC}_2\text{F}_6$, wykonane przez Shulmana i współpracowników [1, 3].

W KNiF_3 elektrony z nieskompensowanymi spinami (elektrony e_g) tworzą tylko wiązania σ , tj. $A_\pi = 0$. Natomiast w KMnF_3 $A_\pi \neq 0$ i $A_\delta \neq 0$. Lecz z badań JRM ustalono, że w KMnF_3 $A_p = A_\delta - A_\pi = 0$. Oznacza to, że w kryształach tych wiązania σ i π mają w przybliżeniu taką samą intensywność (choć może to oznaczać, że same A_δ i $A_\pi \approx 0$).

W tej pracy [3] dokonano interesującego porównania rezultatów otrzymanych dla KNiF_3 i K_2NaCrF_6 . W K_2NaCrF_6 niesparowane elektrony zajmują

molekularne orbity t_{2g} i tworzą tylko wiązania π . Dlatego w ostatnim przypadku winno być $A_\delta = 0$ i $A_\pi \neq 0$. Otrzymane zależności kątowe pól nadsubtelnych dla KNiF_3 i K_2NaCrF_6 są bardzo zbliżone z sobą, lecz przeciwne w fazie. Tak więc, doświadczenie rzeczywiście potwierdza, że w KNiF_3 $A_p \simeq A_\delta$, a w K_2NaCrF_6 $A_p \simeq A_\pi$. Prócz tego w ostatnim przypadku izotropowe pole nadsubtelne prawie nie jest obserwowane. Jest to zgodne z faktem, że elektrony $2s$ fluoru nie tworzą wiązania z elektronami t_{2g} jonu paramagnetycznego.



Rys. 3. Pierwsza pochodna linii absorpcyjnej JRM w polikrystalicznym NaNiF_3 .

Stosując dane o gęstości spinowej można obliczyć stopień kowalencji. Shulman i Sugano [3] otrzymali dla wiązania Ni—F w KNiF_3 $\gamma_\delta = 0,3$, a Freeman i Watson [8] otrzymali dla wiązania Mn—F w KMnF_3 $\gamma_s = 0,03$. Dość złożoną ocenę można uzyskać również dla NaNiF_3 . Warto zauważyć, że z danych JRM można wyliczyć kowalencję różnych grup elektronów ($2p$ lub $2s$) tworzących wiązanie chemiczne i w ten sposób wykazać doświadczalnie, że parametr kowalencji jest charakterystyką określanych elektronów, a nie jonu lub atomu jako całości.

Następnym krokiem po zbadaniu gęstości spinowej na jądrach ligandów jest pomiar gęstości spinowej na jądrach niemagnetycznych kationów. Pomiar

takie wykonano na jądrach $A = \text{Tl}, \text{Rb}, \text{Na}$ w związkach $\text{TlMnF}_3, \text{RbMnF}_3, \text{NaNiF}_3$ i RbCoF_3 [9, 10, 11]. Ustalono, że w kryształach, w których $B \equiv \text{Mn}$ lub Co , obserwuje się pola na jądrach jonów A , natomiast dla NaNiF_3 pól na jądrach Na nie wykryto. Obserwowane pola lokalne miały tylko składową izotropową i były skierowane przeciwnie do pola zewnętrznego. Dzięki kubicznej symetrii, pola dipolowe na jądrach jonów paramagnetycznych A wewnątrz sfery Lorentza i anizotropowe pola nadsubtelne są dokładnie równe zeru. Suma pola rozmagnesowującego i pola Lorentza jest znacznie mniejsza niż pole obserwowane. Dlatego obserwowane pole izotropowe na jądrach A pochodzi od gęstości spinowej na tych jądrach, tj. rozkompensowania (polaryzacji) otoczek S jonów A . Obliczenie gęstości spinowej z danych doświadczalnych przeprowadza się podobnie jak poprzednio z tą różnicą, że tutaj człony zależne od kąta nie występują w hamiltonianie. Na przykład w TlMnF_3 otrzymano $f_{s(\text{Tl})} = -3 \cdot 10^{-2} \%$, w RbMnF_3 — $f_{s(\text{Rb})} = -5,2 \cdot 10^{-2} \%$ i w RbCoF_3 — $f_{s(\text{Rb})} = -1,33 \cdot 10^{-2} \%$.

Różnica w znakach pól i gęstości spinowej na jądrach fluoru i jądrach A świadczy o tym, że w pewnym miejscu przestrzeni między jądrem fluoru i A , wartość gęstości spinowej przechodzi przez zero, tj. istnieją pewnego rodzaju „oscylacje“ przestrzenne gęstości spinowej.

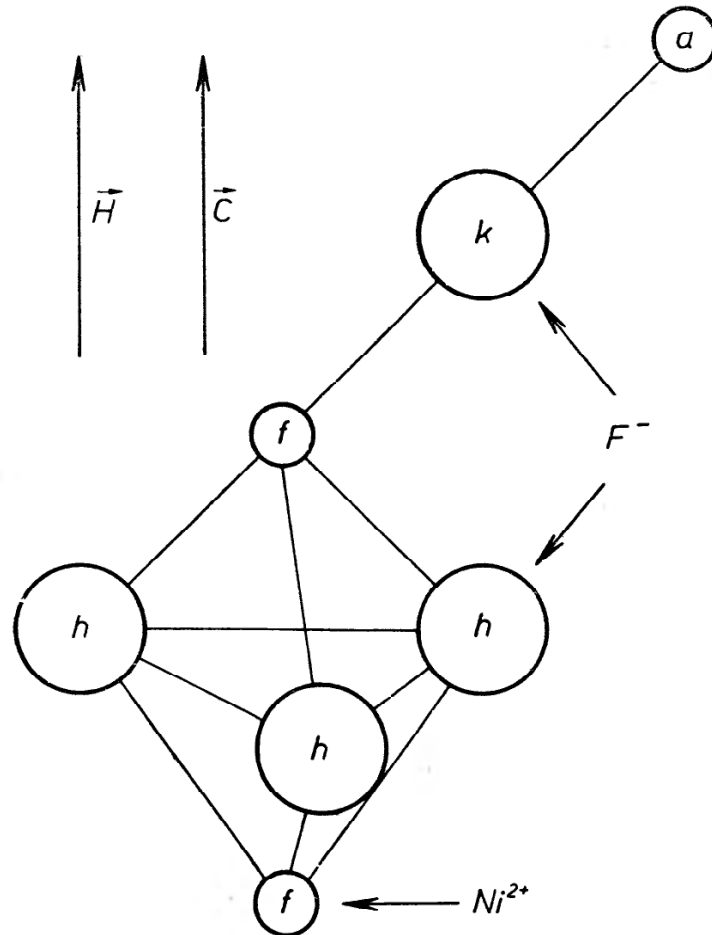
Aby wyjaśnić naturę pojawiania się gęstości spinowej na jądrach kationów A , wykonano obliczenia metodą orbit molekularnych. Wykorzystując własności symetrii otoczenia jonów A wykazano w pracach [11, 12], że otoczki S jonów A nie mogą oddziaływać (tworzyć orbitali molekularnych) ze wszystkimi orbitalami $3d$ jonów paramagnetycznych, lecz tylko z tymi, które przekształcają się jak reprezentacja t_{2g} . Rezultat ten wskazuje, że gęstość spinowa na jądrach A winna zależeć od liczby niesparowanych elektronów tylko na orbitach t_{2g} .

Należy zauważyć interesujący fakt zmniejszania się $|f_{s(\text{Rb})}|$ przy przejściu od RbMnF_3 do RbCoF_3 . Jak wynika z danych przedstawionych powyżej, niesparowane elektrony t_{2g} dają wkład w gęstość spinową na rubidzie. W RbMnF_3 są trzy takie elektrony, a w RbCoF_3 w przybliżeniu jeden i dlatego wielkość $|f_{s(\text{Rb})}|$ jest dla RbCoF_3 mniejsza.

Można pokazać [11], że stosunek $f_{s(\text{Rb})\text{RbCoF}_3}/f_{s(\text{Rb})\text{RbMnF}_3}$ winien wynosić 0,202. Z doświadczenia wynika natomiast wartość 0,26, tzn. istnieje dość dobra zgodność teorii z doświadczeniem. Tak więc eksperyment potwierdza niezbitcie, że gęstość spinowa na rubidzie pochodzi od elektronów t_{2g} . Potwierdza to również brak gęstości na sodzie w NaNiF_3 [5], ponieważ w tym przypadku nie ma niesparowanych elektronów t_{2g} .

Badanie JRM i lokalnych pól magnetycznych pozwala określić nie tylko wielkość stałych oddziaływania nadsubtelnego czy wartości gęstości spinowej, lecz jest również jedyną drogą badania zależności temperaturowych namagnesowania podsiatek w ferromagnetykach. Jednym z przykładów takich badań może być pomiar zależności temperaturowej namagnesowania podsiatek w RbNiF_3 .

Kryształ RbNiF_3 jest ferromagnetykiem [1, 3], ze strukturą [14] analogiczną do heksagonalnej modyfikacji BaTiO_3 . Osobliwością tej struktury (rys. 4) jest tworzenie przez jony fluoru nieco zaburzonych zdwojonych oktaedrów o wspólnej krawędzi i oktaedrów o wspólnym wierzchołku. Istnieją przy tym dwa krystalograficznie nierównoważne położenia jonów niklu: zajmują one pozycję f lub a zależnie od tego, czy znajdują się one wewnątrz oktaedrów o wspólnej krawędzi, czy wewnątrz oktaedrów o wspólnym wierzchołku.



Rys. 4. Element struktury RbNiF_3 .

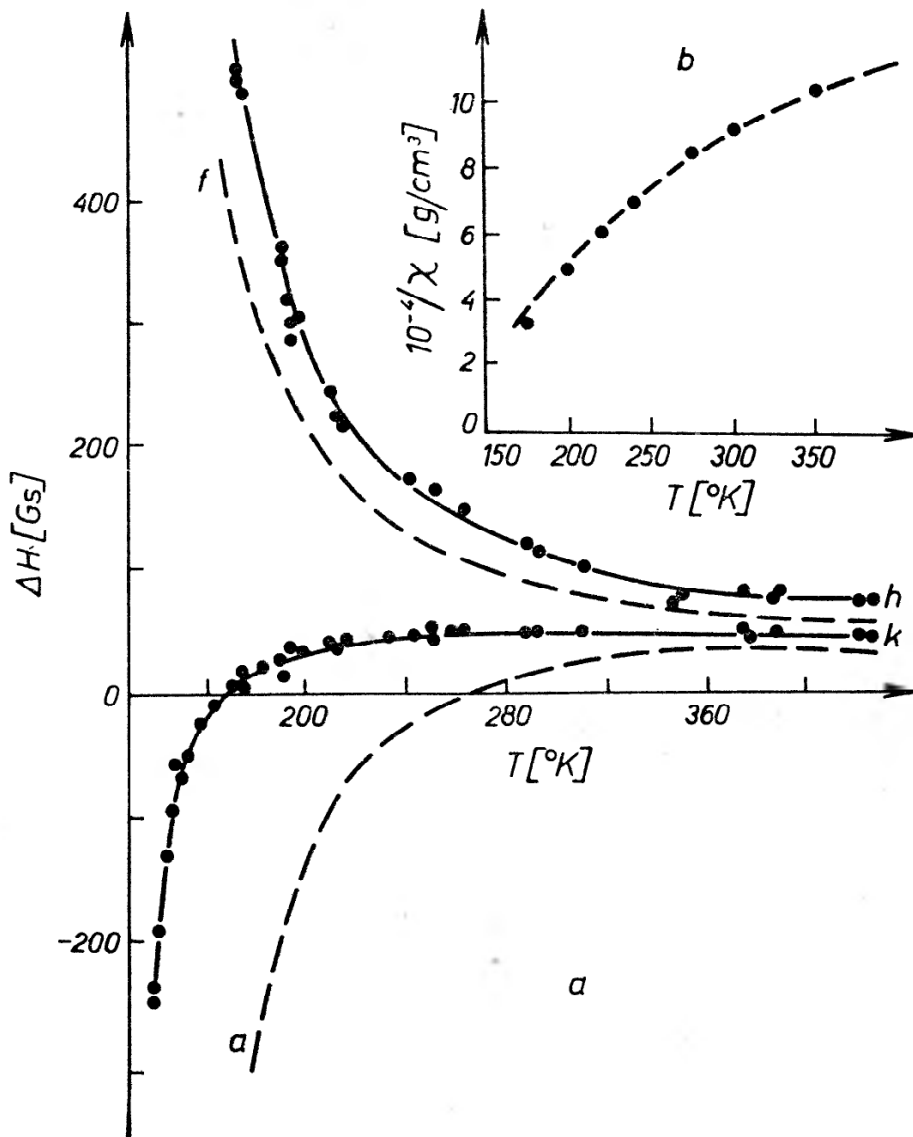
Istnieją również dwa nierównoważne położenia jonów fluoru; jony należące do oktaedrów o wspólnej krawędzi zajmują położenie h , a pozostałe k .

Na rys. 5a punktami zaznaczono wartości pola wewnętrznego na jądrach fluoru dla kierunku $H \parallel c$ [15, 16]. Przy tym dla jąder h wszystkie ΔH pochodzą od izotropowych pól nadsubtelnych, a dla jąder k istnieje niewielki wkład od składowej anizotropowej. Jak widać z rysunku, pole lokalne ΔH na jądrach fluoru w położeniu h , jak należało oczekiwać, wzrasta przy obniżaniu temperatury, ponieważ rośnie namagnesowanie podczas zbliżania się do punktu Curie. Jednakże pole lokalne na jądrach k , na odwrót, maleje i nawet zmienia swój znak przy obniżaniu temperatury. Taką „anomalię” można wyjaśnić następująco.

Z danych krystalograficznych (rys. 4) wynika, że jony fluoru h związane są tylko z jonami niklu należącymi do podsiatki f (których jest dwa razy więcej

niż jonów w podsiatce *a*). Dlatego, dla jąder *h* izotropowe pole nadsubtelne wynosi:

$$\Delta H_{iz}^h = - \frac{2}{g_N \beta_N} A_{Sh}^f \langle S_f^z \rangle, \quad (10)$$



Rys. 5. *a*) Zależność temperaturowa pola lokalnego przy jądrach ^{19}F w RbNiF_3 przy $H||c$ ($f_0 = 25,7$ MHz). Liniami ciągłymi przedstawiono obliczone wartości namagnesowania podsiatek (na jeden atom) w jednostkach względnych. *b*) Zależność temperaturowa odwrotnej podatności $1/\chi$. Linia przerywaną przedstawiono zależność, otrzymaną z danych JRM, a punktami wartości doświadczalne otrzymane z pracy [17]

a temperaturowy przebieg ΔH_{iz}^h całkowicie określa $\langle S_f^z \rangle$. Natomiast jony fluoru *k* związane są z jonami niklu obu podsiatek i dlatego dla jąder *k*

$$\Delta H_{iz}^k = - \frac{1}{g_N \beta_N} [A_{Sk}^f \langle S_f^z \rangle + A_{Sk}^a \langle S_a^z \rangle]. \quad (11)$$

Ponieważ wszystkie składowe struktury nadsubtelnej dla fluoru powinny być dodatnie, więc zmiana znaku ΔH_{iz}^k zachodzi tylko w tym przypadku, gdy zmienia się znak $\langle S_a^z \rangle$ i spełniony jest warunek

$$|A_{Sk}^a \langle S_a^z \rangle| > |A_{Sk}^f \langle S_f^z \rangle|. \quad (12)$$

Liniami przerywanymi na rys. 5a pokazano zależności temperaturowe $-\langle S_f^z \rangle$ i $-\langle S_a^z \rangle$ (w dowolnych jednostkach), które pozwalają objaśnić zachowanie się obserwowanych pól lokalnych na jądrach fluoru. Widać przy tym, że już przy temperaturach o 130°K wyższych niż T_c spin jednej z podsiatek skierowany jest przeciwnie niż drugiej. Tzn., w polu magnetycznym istnieje swoisty ferromagnetyzm i powyżej T_c (139°K).

Przyjmując odpowiednie wartości stałych oddziaływania nadsubtelnego w (10) i (11) można znaleźć absolutne wartości $\langle S_a^z \rangle$ i $\langle S_f^z \rangle$, a następnie wyliczyć przebieg temperaturowy podatności. Wyniki takiego obliczenia pokazuje rys. 5b. Punktami zaznaczono na tym rysunku doświadczalne wartości podatności z uwzględnieniem poprawki na paramagnetyzm Van Vlecka [17].

Nietrudno jest pokazać co uwarunkowuje taki przebieg temperaturowy namagnesowania oddzielnych podsiatek w RbNiF_3 .

Rozpatrzmy prostszy przypadek ferromagnetyka o dwu podsiatkach. Ograniczymy się tylko do uwzględnienia oddziaływania wymiennego między podsiatkami, a oddziaływanie wewnątrz podsiatek zaniedbamy. Wówczas, zgodnie z teorią pola molekularnego mamy układ równań:

$$\begin{aligned} M_1 &= \frac{a_1}{T} (H - \lambda M_2), \\ M_2 &= \frac{a_2}{T} (H - \lambda M_1), \end{aligned} \quad (13)$$

gdzie M_1 i M_2 — namagnesowania odpowiednio pierwszej i drugiej podsiatki, H — pole zewnętrzne, T — temperatura, λ — stała oddziaływania wymiennego, które będziemy uważali za antyferromagnetyczne (wskazuje na to znak), a_1 i a_2 są pewnymi stałymi.

Rozwiązanie tego układu równań daje:

$$\begin{aligned} M_1 &= \frac{a_1 H (T - \lambda a_2)}{T^2 - \lambda^2 a_1 a_2}, \\ M_2 &= \frac{a_2 H (T - \lambda a_1)}{T^2 - \lambda^2 a_1 a_2}. \end{aligned} \quad (14)$$

Wprowadzimy nowe oznaczenia:

$$\frac{a_1}{a_2} = k \quad \lambda^2 a_1 a_2 = T_c$$

Wówczas mamy:

$$\begin{aligned} M_1 &= a_1 H \frac{T - \frac{1}{\sqrt{k}} T_c}{T^2 - T_c^2}, \\ M_2 &= \frac{a_1}{k} H \frac{T - \sqrt{k} T_c}{T^2 - T_c^2}. \end{aligned} \quad (15)$$

Bardziej ogólnie rozważono to zagadnienie w pracy [16].

Rozpatrzmy bardziej szczegółowo otrzymany wynik. Przede wszystkim należy zwrócić uwagę na to, że namagnesowania podsiatek zależą od tem-

peratury nie wg prawa Curie-Weissa, dla którego $M \sim \frac{1}{T+T_c}$, lecz mają, jak widać z wzoru (15), bardziej złożoną zależność temperaturową. Tylko w przypadku $k=1$, tj. gdy siatki są całkowicie równoważne (zwykły antyferromagnetyk) prawo Curie-Weissa jest spełnione. W naszym przypadku, dla RbNiF_3 $k=2$ i zależność temperaturowa namagnesowania dla każdej z podsiatek podlega bardziej złożonemu prawu. Jeżeli $k > 1$, to z wzoru na M_2 wynika, że w punkcie $T = \sqrt{k}T_c$ wartość M_2 spada do zera, co obserwuje się doświadczalnie. Na pierwszy rzut oka rezultat taki wydaje się dziwny, jednak łatwo można go zrozumieć na podstawie modelu pola molekularnego. Rzeczywiście, gdy $a_1 > a_2$ ($k > 1$), namagnesowanie pierwszej podsiatki skierowane jest cały czas wzdłuż zewnętrznego pola magnetycznego. Natomiast na podsiatkę M_2 działa efektywne pole wymienne λM_1 skierowane przeciwnie do pola H . Przy pewnej temperaturze suma pola wymiennego i zewnętrznego na podsiatce M_2 staje się równa zero, po czym zmienia znak. A stąd zmienia znak równań namagnesowanie M_2 . Podobny efekt nie może wystąpić w idealnych antyferromagnetykach, ponieważ wskutek równoważności podsiatek antyferromagnetyka mają one równe pole wymienne.

Należy podkreślić, że sumaryczne namagnesowanie

$$M = M_1 + M_2 = \frac{a_1 H}{T^2 - T_c^2} \left[\left(1 + \frac{1}{k}\right) T - \frac{2}{k} T_c \right] \quad (16)$$

dość słabo zależy od k i dlatego temperaturowa zależność M jest bliska prawu Curie-Weissa. Odchylenia od prawa Curie-Weissa są bardzo trudne do zmierzenia przez pomiar całkowitego namagnesowania. Natomiast JRM pozwala z wysoką dokładnością mierzyć zmiany temperaturowe każdej podsiatki oddzielnie.

Powyżej pokazano, że zmiana znaku namagnesowania M_2 zachodzi przy $T = \sqrt{k}T_c$. W RbNiF_3 ta temperatura winna wynosić $\sim 210^\circ\text{K}$ ($T_c = 139^\circ\text{K}$, $k = 2$). Jednakże w doświadczeniu M_2 spada do zera przy temperaturze około 280°K . Rozbieżności tej nie udaje się wyjaśnić na podstawie teorii pola molekularnego, która nie uwzględnia efektów korelacyjnych. Lepszą zgodność wyników obliczeń z doświadczalnymi można osiągnąć uwzględniając istnienie bliskiego uporządkowania magnetycznego.

Tłumaczył S. Hoffmann

Abstract: The nature of local magnetic fields ΔH on atomic nuclei in antiferromagnetics is discussed.

It is shown that the measurements of ΔH by means of NMR-method can be used for the determination of hyperfine interaction constants, calculation of spin densities and estimation of the covalency of chemical bonds. The results of investigations on the spatial distribution of spin density in crystals with the structure of perovskite are given.

Measurements of the temperature dependence of ΔH permit the study of the temperature dependence of sublattice magnetization to be carried out. The experimental data obtained

in NMR measurements in RbNiF_3 ferromagnetics are analysed. It is found that change in magnetization occurring with temperature does not obey the Curie-Weiss law. On the basis of the molecular field theory expressions or obtained which very well describe the experimental temperature dependences.

Literatura

- [1] R. G. Shulman, K. Knox, *Phys. Rev.*, **119**, 94 (1960).
- [2] F. Heffez, T. Oguchi, W. O'Sullivan, J. Jamashita, *Phys. Rev.*, **115**, 1553 (1959).
- [3] R. G. Shulman, S. Sugano, *Phys. Rev.*, **130**, 506 (1963).
- [4] P. W. Anderson, *Phys. Status Solidi*, **14**, 99K (1963).
- [5] M. P. Pietrow, G. A. Smoleńskij, *Żurn. Eksp. Teor. Fiz.*, **50**, 871 (1966).
- [6] M. P. Pietrow, *Fiz. Twierdого Tiała*, **7**, 1663 (1965).
- [7] L. A. Blumenfeld, W. W. Wojewodskij, A. G. Siemienow, *Zastosowanie elektrownego rezonansu paramagnetycznego w chemii*, PWN 1967.
- [8] A. J. Freeman, R. E. Watson, *Phys. Rev. Letters*, **6**, 343 (1961).
- [9] M. P. Pietrow, G. A. Smoleńskij, P. P. Syrnikow, *Fiz. Twierdого Tiała*, **7**, 3689 (1965).
- [10] M. P. Pietrow, G. A. Smoleńskij, *Fiz. Twierdого Tiała*, **7**, 3699 (1965).
- [11] M. P. Pietrow, G. M. Niedlin, *Fiz. Twierdого Tiała*, **9**, 3246 (1967).
- [12] V. S. Lvov, M. P. Petrov, *Phys. Status Solidi*, **13**, K 65 (1965).
- [13] G. A. Smoleńskij, W. M. Judin, P. P. Syrnikow, A. B. Szerman, *Fiz. Twierdого Tiała*, **8**, 2965 (1966).
- [14] R. D. Burbank, H. T. Evans, *Acta Cryst.*, **1**, 330 (1948).
- [15] G. A. Smoleńskij, M. P. Petrov, V. V. Moskalev, V. S. Kasperovitz, E. V. Jirnova, *Phys. Letters*, **25A**, 519 (1967).
- [16] G. A. Smoleńskij, M. P. Pietrow, W. W. Moskaljew, W. S. Lwow, W. S. Kasperowicz, J. W. Żirnowa, *Fiz. Twierdого Tiała*, **10**, 1305 (1968).
- [17] M. W. Shafer, T. R. McGuire, B. E. Argyle, G. J. Fan, *Appl. Phys. Letters*, **10**, 202 (1967).

Zbigniew Kęcki

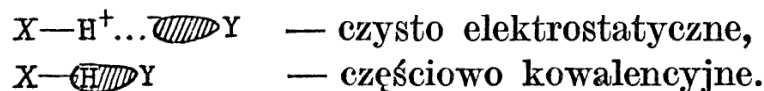
Katedra Chemii Fizycznej UW
Warszawa

Przejawy wiązania wodorowego w protonowym rezonansie magnetycznym *

Manifestation of the Hydrogen Bond in Proton Magnetic Resonance

Wiązanie wodorowe powstaje między grupą funkcyjną $X-H$ i atomem lub grupą atomów Y w tej samej lub innej molekuły, jeżeli X i Y są dostatecznie elektroujemne. Klasyczne wiązania wodorowe powstają wtedy, gdy X i Y są silnie elektroujemnymi atomami, F, O, N i w tej sytuacji atom Y ma co najmniej jedną wolną parę elektronową.

Początkowo sądzono, że charakter wiązania wodorowego jest czysto elektrostatyczny, tzn., że dodatni biegun dipola $X-H$ i ujemny biegun dipola Y przyciągają się elektrostatycznie. Później stwierdzono, że oddziaływaniu temu musi towarzyszyć deformacja powłok elektronowych $X-H$ i Y , a zatem wiązanie wodorowe jest częściowo kowalencyjne i że następuje wnikanie protonu $X-H$ w wolną parę elektronową Y .



Utworzenie wiązania wodorowego w substancji lub w roztworze zmienia większość własności fizycznych, a nawet niektóre chemiczne. Dla przykładu można wymienić temperaturę krzepnięcia i wrzenia, rozpuszczalność, przewodnictwo, przenikalność dielektryczną, lepkość i inne. Odzwierciedla się to również w parametrach pasm spektroskopowych, między innymi w protonowym rezonansie magnetycznym (PRM).

Przesunięcie chemiczne

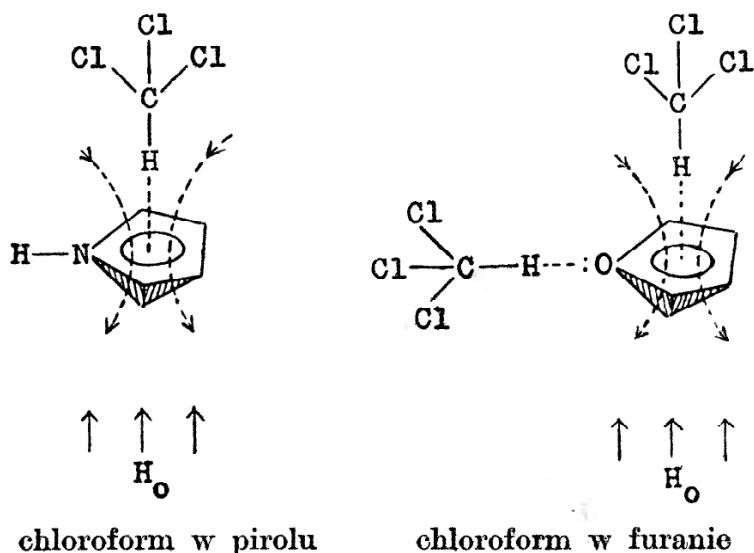
W 1951 r. Arnold i Packard [1] zauważyli, że sygnał PRM grupy OH etanolu ze wzrostem temperatury silnie przesuwa się w kierunku wyższego natężenia pola. Ta obserwacja dała początek licznym pracom, które ugruntowały pogląd, iż widmo PRM jest jedną z najczulszych metod detekcji wiązania wodorowego. Uogólnienie obserwacji wpływu temperatury jak również rozcieńczania rozpuszczalnikami niepolarnymi doprowadziło do wniosku, że sygnał PRM pro-

* Skrót referatu wygłoszonego na III Ogólnopolskiej Konferencji *Radiospektroskopia i Elektronika Kwantowa*, Poznań 1968 r.

tonów $X-H$ zaangażowanych w wiązania wodorowe jest znacznie przesunięty w kierunku niższego natężenia pola w porównaniu z sygnałem $X-H$ wolnych molekuł. Świadczy to oczywiście o zmniejszeniu ekranowania protonu w wiązaniu wodorowym. Jednakże wnioskowanie badaczy poszło dalej, przesunięcie chemiczne zaczęto traktować jako miarę siły (energii) wiązania wodorowego lub jako miarę kwasowości protonu. Na przykład Drinkard i Kivelson [2] stwierdzili, że sygnał OH metanolu w miarę rozcieńczania acetonem lub dwumetylosulfotlenkiem przesuwa się do wyższego pola, przy czym przesunięcie to jest większe w acetonie, z czego wywnioskowali, że siła wiązania wodorowego maleje w szeregu $HO' \dots HO' > \text{SO} \dots HO' > \text{CO} \dots HO'$.

Pogląd, że przesunięcie chemiczne jest miarą siły wiązania wodorowego bardzo się w literaturze rozpowszechnił. I nie stanęły temu na przeszkodzie nawet prace [3, 4], w których wykazano, że chloroform tworzy ze związkami aromatycznymi wiązania wodorowe, w których jednak sygnał protonu $CHCl_3$ przesuwa się w kierunku wyższego pola. Wyjaśniono, że w tym przypadku tworzy się wiązanie wodorowe między grupą CH chloroformu a aromatycznym układem 6 elektronów π , przy czym wiązanie $C-H$ chloroformu ustawia się prostopadle do płaszczyzny pierścienia, a indukowany przez zewnętrzne pole magnetyczne prąd pierścienia wytwarzający pole magnetyczne skierowane przeciwnie do pola zewnętrznego zwiększa stałą ekranowania protonu CH .

Prace Pajaka [5, 6] dobitnie potwierdziły tę interpretację. Pajak zbadał przesunięcie chemiczne CH chloroformu i innych halogenoalkanów rozpuszczonych w piroli, tiofenie i furanie. W pięcioczłonowym heterocyklu piroli heteroatom azotu ma jedną wolną parę elektronów, która razem z 4 elektronami π pierścienia tworzy aromatyczny układ 6-elektronowy. Przesunięcie chemiczne CH chloroformu w piroli jest takie samo jak w benzenie (do wyższego pola). W pięcioczłonowym heterocyklu furanu heteroatom tlenu ma dwie wolne pary elektronowe, z których jedna tworzy aromatyczny sekstet elektronowy razem z 4 elektronami π pierścienia, a druga może się angażować w „normalne” wiązania wodorowe. Istotnie, przesunięcie chemiczne CH chloroformu (w kierunku wyższego pola) jest w furanie znacznie mniejsze niż w benzenie lub piroli.



Tak więc utworzenie wiązania wodorowego poprzez aromatyczny sekstet elektronowy przejawia się w zwiększeniu ekranowania protonu, a utworzenie „normalnego” wiązania wodorowego poprzez wolną parę elektronową przejawia się w zmniejszeniu ekranowania protonu. W tej sytuacji staje się oczywiste, że kierunek zmian przesunięcia chemicznego nie może stanowić dobrego kryterium wiązania wodorowego ani tym bardziej jego energii.

Sygnal CH chloroformu rozpuszczonego w acetonie przesuwają się do niższego pola o 0,7 ppm [7]. Ale sygnał OH metanolu rozpuszczonego w acetonie przesuwają się o 1,8 ppm do wyższego pola [2, 8]. Można by więc sądzić, że wiązanie wodorowe metanol—aceton jest znacznie słabsze niż metanol—metanol. Tymczasem wg oceny innych metod (widmo Ramana, podczerwieni) energia wiązania wodorowego wynosi: chloroform—aceton 3,5 [9], metanol—aceton 7 [10], a metanol—metanol 5 kcal/mol [10]. Stoi to w sprzeczności z wnioskiem wynikającym z przesunięć chemicznych [2]. Podobnie można też wykazać, że przesunięcie chemiczne nie jest dobrą miarą „kwaśności” protonu.

W oparciu o model prądów indukowanych stała ekranowania jądra A może być podzielona na 4 człony:

$$\sigma_A = \sigma_{AA}^{\text{dia}} + \sigma_{AA}^{\text{para}} + \sum_{B \neq A} \sigma_{AB} + \sigma_A^{\text{delok}}$$

Człon σ_{AA}^{dia} wynika z diamagnetycznych prądów indukowanych wokół jądra A a jego wielkość zależy od gęstości elektronowej na jądrze A . Człon $\sigma_{AA}^{\text{para}}$ wynika ze zmieszania stanu podstawowego i wzbudzonych stanów elektronowych w zewnętrznym polu magnetycznym. Stany wzbudzone mają swe wkłady do lokalnego prądu paramagnetycznego, przy czym dotyczy to głównie przejść na orbitalach p lub d , a więc w przypadku rezonansu protonowego człon ten ma wartość małą.

Człon σ_{AB} obejmuje wkłady do stałej ekranowania wynikające z prądów lokalnych indukowanych na atomach lub grupach B sąsiadujących z jądrem A . Wkłady te mogą być dodatnie lub ujemne zależnie od tego, czy prądy indukowane na grupie B mają charakter diamagnetyczny czy paramagnetyczny.

Wielkość σ_{AB} zależy wyłącznie od charakteru B i jeżeli atom albo wiązanie, albo wolna para elektronowa B jest w odległości R_{AB} od A , większej niż promień A , to:

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{3R_{AB}^3 N_0} [(1 - 3 \cos^2 \theta_x) \chi_{xx} + (1 - 3 \cos^2 \theta_y) \chi_{yy} + (1 - 3 \cos^2 \theta_z) \chi_{zz}],$$

gdzie N_0 jest liczbą Avogadro, χ_{xx} χ_{yy} χ_{zz} są głównymi osiami tensora podatności magnetycznej grupy B , θ_x θ_y θ_z są kątami między głównymi osiami tensora a kierunkiem R_{AB} . W przypadku, gdy tensor χ jest osiowo symetryczny (osiowa anizotropia)

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{3R_{AB}^3 N_0} \Delta \chi_B (1 - 3 \cos^2 \theta_z),$$

gdzie $\Delta \chi_B = \chi_B^{\parallel} - \chi_B^{\perp}$, a θ_z jest kątem między osią anizotropii i wektorem R_{AB} .

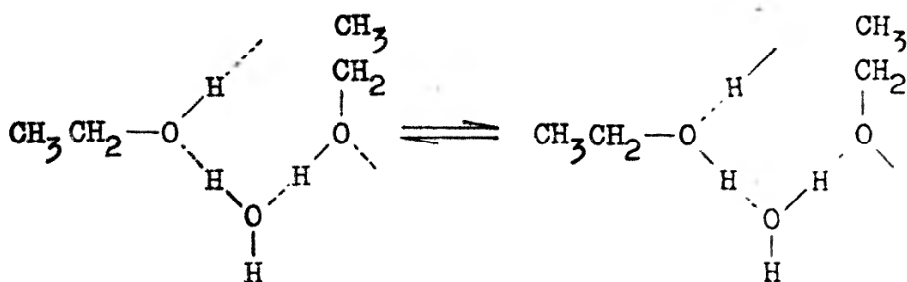
Z powyższego wynika, że $\sigma_{AB} = 0$, gdy tensor χ jest izotropowy, stąd też nazwa — efekt anizotropii sąsiadów („neighbour anisotropy“).

Ostatni człon równania, σ_A^{delok} , wynika z prądów indukowanych na zdelokalizowanych elektronach i odgrywa większą rolę w związkach aromatycznych.

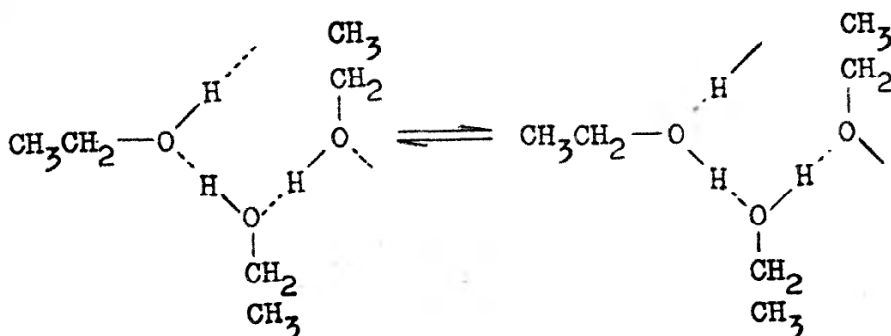
W świetle tych rozważań staje się jasne, że przesunięcie chemiczne protonu zaangażowanego w wiązanie wodorowe zależy nie tylko od gęstości elektronowej na protonie (σ_{AA}^{dia}), ale i od anizotropii magnetycznej sąsiadów X i Y (σ_{AB}), przy czym σ_{AB} może być dodatnie lub ujemne. Pewną rolę może też odgrywać w związkach aromatycznych σ_A^{delok} , które również może być dodatnie lub ujemne. Człon $\sigma_{AA}^{\text{para}}$ w przypadku protonu ma małe znaczenie. Znalazło to wyraz w twierdzeniu w monografii Emsleya *et al.* [11], że w „normalnym” wiązaniu wodorowym *gęstość* elektronowa na protonie *wzrasta*, ale jej rozkład przestrzenny jest taki, że *ekranowanie* protonu *zmniejsza się*. O sile wiązania wodorowego i „kwaśności” protonu będziemy więc mogli sądzić na podstawie przesunięć chemicznych dopiero po rozszyfrowaniu przestrzennego rozkładu elektronów w sąsiedztwie protonu, co wymaga pomocy chemii teoretycznej, a jak dotychczas jest w literaturze mało zaawansowane.

Wymiana protonów

Wymiana chemiczna protonów polega na przeskoku protonu w wiązaniu wodorowym z jednego położenia w inne. Protony mogą być wymieniane zarówno między różnymi molekułami,



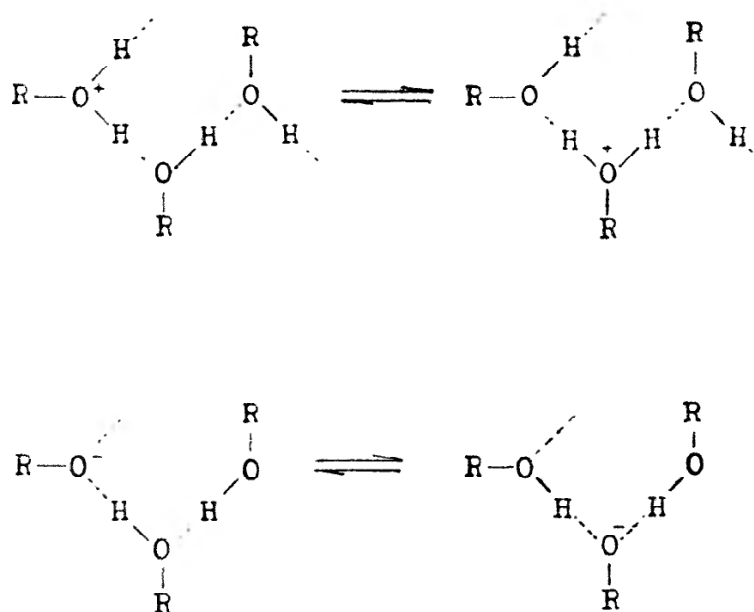
jak i między molekułami jednakowymi



Gdyby wymiany protonów nie było, to w widmie PRM obserwowalibyśmy oddzielne sygnały, np. w przytoczonych wyżej układach oddzielne sygnały protonów wody i etanolu odpowiadające różnemu ekranowaniu protonów

w molekule wody i w molekule etanolu. Ponadto sygnał grupy OH etanolu byłby rozszczepiony na 3 składowe wskutek sprzężenia spinowo-spinowego z sąsiednimi protonami grupy CH_2 . Jeżeli jednak rozpatrywany proton zmienia dostatecznie często swe otoczenie, to następuje uśrednienie oddziaływań magnetycznych z otoczeniem i odpowiednie sygnały zlewają się w jeden wspólny sygnał. Warunkiem takiego uśrednienia i zlania się sygnałów jest to, aby częstość wymiany jąder była większa niż odległość zlewających się sygnałów mierzona w hercach. Skutkiem uśrednienia jest zanik rozszczepienia spinowo-spinowego lub zlewanie się sygnałów grup o różnych przesunięciach chemicznych. Średni czas życia, τ , jądra w danym otoczeniu magnetycznym jest powiązany z czasami relaksacji T_1 i T_2 . Dzięki temu możemy na podstawie mierzonych czasów relaksacji oraz obserwowanego zlewania się sygnałów wyznaczyć parametry kinetyki wymiany chemicznej protonów.

W czystym etanolu (i w wyższych alkoholach) wymiana protonów jest na tyle powolna, że nie zanikają rozszczepienia spinowo-spinowe sygnału OH. Ponieważ stała sprzężenia spinowo-spinowego protonów grupy OH i CH_2 (odległość składowych sygnału) wynosi 4,8 Hz, oznacza to, że częstość wymiany w tym przypadku jest mniejsza niż $4,8 \text{ s}^{-1}$. Ale nawet niewielka ilość kwasów lub zasad (np. w przypadku etanolu 10^{-5} M HCl) wystarcza, aby wymianę przyspieszyć tak, że zniknie rozszczepienie sygnału. Kwasy i zasady są silnymi katalizatorami wymiany protonów.



Szczególnie wrażliwy na katalizowanie wymiany protonów jest metanol i przez szereg lat nie udawało się uzyskać rozszczepień spinowo-spinowych w jego widmie, które w warunkach powolnej wymiany protonów powinno się składać z dubletu grupy CH_3 i kwartetu grupy OH. Dopiero więc po ustaleniu odpowiedniego pH przez dodatek buforu Grunwald *et al.* [12] uzyskali sygnały rozszczepione. Jako buforu autorzy używali zmieszanych w różnych proporcjach roztworów metanolanu sodu i kwasu benzoowego lub *o*-, *m*- lub

p-nitrobenzoesowego. Przy pewnych proporcjach roztworów buforujących pojawiało się rozszczepienie sygnałów metanolu i w tej sytuacji autorzy wyznaczyli szybkość wymiany protonów na podstawie głębokości rozszczepień sygnału grupy CH₃. W przypadku zaś, gdy nie było rozszczepienia sygnałów, autorzy wykorzystywali do określenia szybkości wymiany szerokość połówkową nierozszczepionego sygnału.

Szybkość wymiany protonów, R , wyrażona w mol·l⁻¹·s⁻¹, jest określona zależnością

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{T_1} + \frac{R}{[MeOH]}$$

zaś stała szybkości wymiany, k , wyrażona w l·mol⁻¹·s⁻¹,

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{[MeOH]}.$$

W powyższych wzorach τ oznacza średni czas życia protonu w molekule do chwili wymiany (w s), a T_1 oznacza czas relaksacji spinowo-sieciowej (w s). Autorzy wyznaczyli T_1 posługując się zmodyfikowanym schematem Carr-Purcella. Wielkość τ była przez nich wyznaczana dwoma sposobami:

a. Na podstawie głębokości rozszczepień sygnałów, które określali jako (φ) stosunek maksimum sygnału do centralnego minimum w multiplicie

$$\varphi = \frac{1 + 1,5t^2 + 3,5tr^{-1} + 0,75r^{-2}}{2t^2 + 6tr^{-1} + 4r^{-2}}$$

gdzie $t = \frac{2}{T_2 J}$; $r = J\tau$.

b. Na podstawie szerokości połówkowej sygnału nierozszczepionego, $\Delta\nu_{1/2}$, wyrażonej w s⁻¹, która jest powiązana z czasem relaksacji spinowo-spinowej, T_2 , przybliżoną relacją

$$\frac{1}{T_2'} = \pi \cdot \Delta\nu_{1/2}.$$

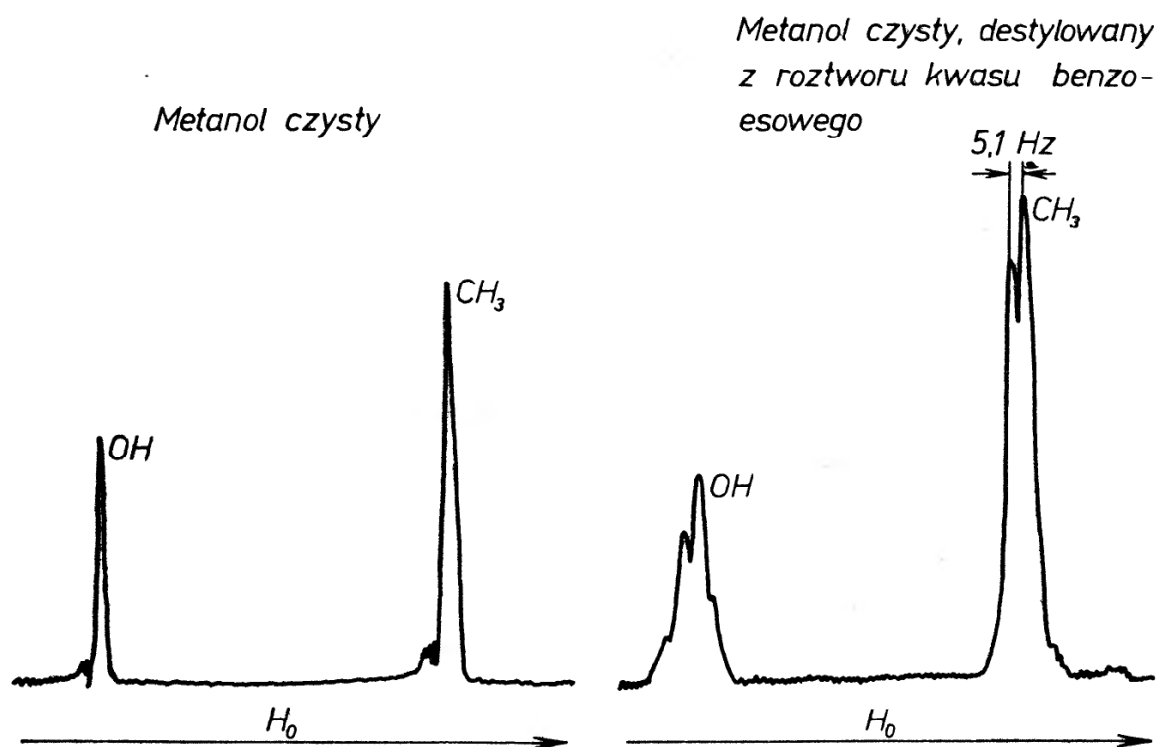
Wielkość τ znajduje się wówczas według wzoru

$$\frac{1}{T_2'} - \frac{1}{T_2} = \frac{J^2\tau}{4} \left(1 + \frac{1}{1 + \delta^2\tau^2} \right),$$

gdzie T_2' jest czasem relaksacji spinowo-spinowej w badanej próbce, T_2 jest czasem relaksacji wyznaczanym dla tej samej substancji w warunkach bardzo szybkiej wymiany protonów (np. metanol po zakwaszeniu), zaś δ jest przesunięciem chemicznym między sygnałami protonów sprzężonych ze sobą spinowo (w metanolu sygnały OH i CH₃) i wyraża się w jednostkach radian·s⁻¹. Wreszcie wielkość J , występująca w obu sposobach a) i b), jest stałą sprzężenia spinowo-spinowego wyrażoną w jednostkach radian·s⁻¹.

Oba sposoby obliczeń τ są przybliżone. Sposób a) oparty jest na założeniu, że $\delta \gg J$, które jest spełnione w przypadku metanolu, gdzie $\delta = 591 \text{ radian} \cdot \text{s}^{-1}$, a $J = 32,4 \text{ radian} \cdot \text{s}^{-1}$. Sposób b) jest oparty na założeniu, że głównym czynnikiem decydującym o szerokości sygnału jest T_2 i że pomiar T_2 odbywa się w warunkach tak wysokiej zdolności rozdzielczej spektrometru, iż funkcja aparaturowa jest do pominięcia.

Grunwald *et al.* [12] za pomocą opisanych wyżej sposobów wyznaczyli R_0 , czyli szybkość wymiany protonów w czystym metanolu przez ekstrapolację



Rys. 1. Widma PRM metanolu oczyszczanego w różny sposób (patrz tekst)

wielkości R do zerowego stężenia buforu. Następnie wyrazili kinetykę wymiany przez równanie

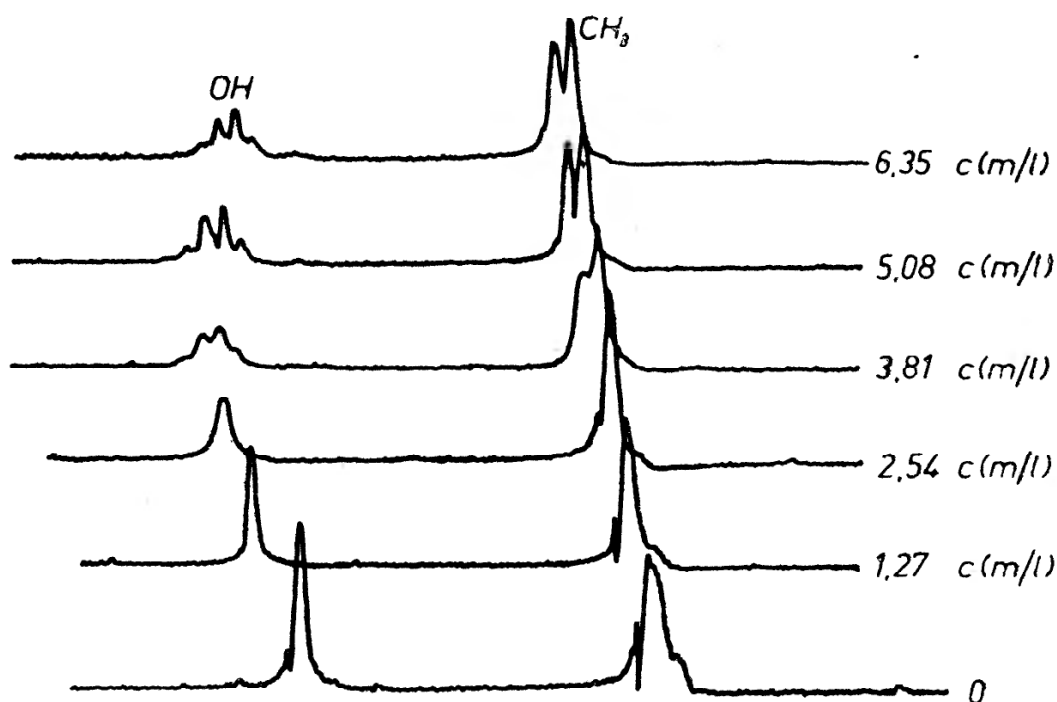
$$R_0 = k_{MeOH_2^+} \cdot [MeOH_2^+] + k_{MeO^-} \cdot K_w / [MeOH_2^+],$$

gdzie k są stałymi szybkości wymiany protonów katalizowanej odpowiednio jonami $MeOH_2^+$ i MeO^- , zaś K_w jest stałą autoprotolizy (iloczynem jonowym) metanolu. Jako wartość K_w autorzy przyjęli $1,21 \cdot 10^{-17} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ w temperaturze 25°C . W tych warunkach równanie kinetyczne jest spełnione najlepiej przez wartości $k_{MeOH_2^+} = 8,79 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ i $k_{MeO^-} = 1,81 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Oznacza to, że jon metoksyłowy katalizuje wymianę 5 razy słabiej niż jon metoksoniowy. Niekatalizowana wymiana protonów jest o tyle powolniejsza, że w równaniu kinetycznym można ją pominąć.

W Katedrze Chemii Fizycznej UW prowadzimy badania roztworów w metanolu. I my również przekonaliśmy się, jak bardzo wrażliwa jest wymiana protonów metanolu na obecność kwasów lub zasad. Na rys. 1 pokazane jest widmo czystego, przedestylowanego na wysokosprawnej kolumnie ze szklanym

wypełnieniem metanolu. Obok przedstawiono widmo metanolu przedestylowanego na zwykłej chłodnicy, ale z kilkuprocentowego roztworu kwasu benzoowego. W tym ostatnim przypadku na sygnałach grup CH_3 i OH pojawiają się rozszczepienia spinowo-spinowe. Rozszczepienia te zanikają po kilku dniach przechowywania metanolu w szklanym naczyniu. Fakty te świadczą, że nieznaczna ilość alkali, jaką wymywa metanol ze szkła, wystarcza do takiego przyspieszenia wymiany protonów, że następuje zanik rozszczepień spinowo-spinowych.

Tym bardziej zaskoczeni zostaliśmy faktem, że rozpuszczenie soli w metanolu powoduje pojawianie się rozszczepień sygnałów CH_3 i OH . Na rys. 2 są zesta-



Rys. 2. Widma PRM roztworów LiCl w metanolu

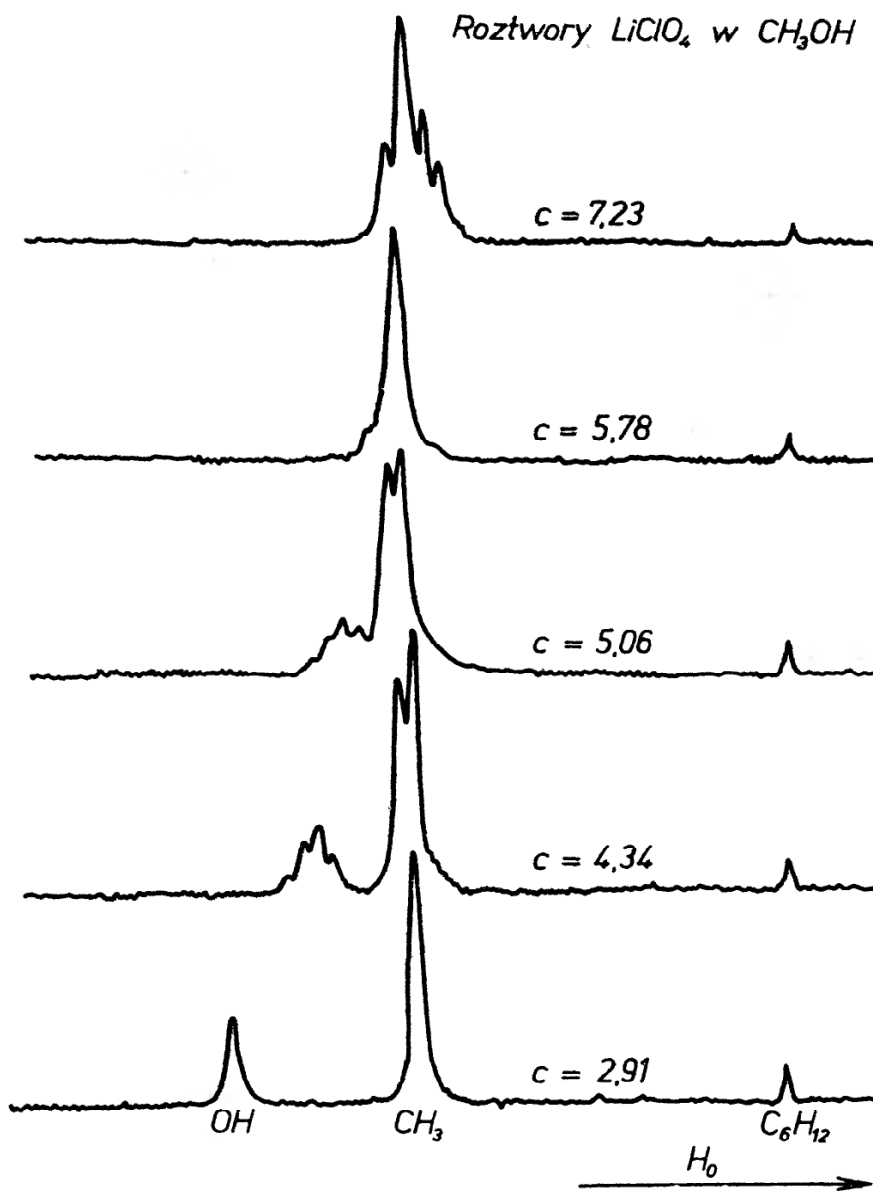
wione widma roztworów chlorku litu w metanolu. Powyżej stężenia 3 m/l LiCl pojawiają się rozszczepienia sygnałów świadczące o zmniejszaniu szybkości wymiany przez rozpuszczoną sól. Podobnie działa LiClO_4 (rys. 3) i inne sole jak NaClO_4 lub NaJ .

Jeżeli do metanolu dodać wody, to zwiększenie szybkości wymiany protonów doprowadza do zaniku rozszczepień spinowo-spinowych, ale sygnały protonów wody i grupy OH metanolu pojawiają się oddzielnie aż do stężenia wody około 2% objętościowych. Po przekroczeniu tego stężenia szybkość wymiany protonów między molekułami wody i metanolu wzrasta na tyle, że sygnały wody i grupy OH metanolu zlewają się w jeden wspólny sygnał.

I znów rozpuszczenie soli w rozpuszczalniku mieszanym metanol—woda powoduje ponowne rozdzielanie sygnałów wody i metanolu oraz pojawienie się rozszczepień spinowo-spinowych na sygnałach metanolu nawet przy bardzo

dużym stężeniu wody, przy czym rozszczepienia te są znacznie wyraźniejsze niż w najstaranniej oczyszczonym samym metanolu. Ilustruje to rys. 4.

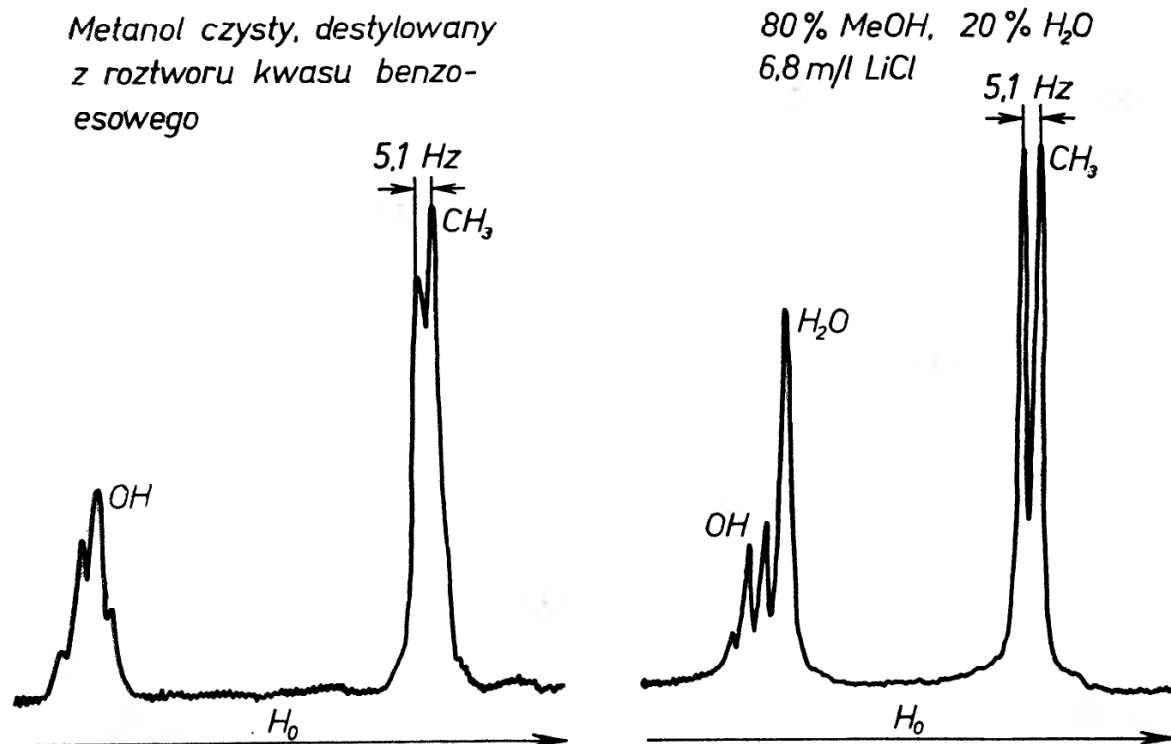
Można próbować wstępnie objaśnić wpływ rozpuszczonych soli na szybkość wymiany protonów rozrywaniem przez jony struktury wiązań wodorowych rozpuszczalnika. Jeżeli taki mechanizm jest istotnie odpowiedzialny za opisane



Rys. 3. Widma PRM roztworów LiClO_4 w metanolu. W prawej części widm występuje sygnał cykloheksanu stosowanego jako wzorec wewnętrzny. W roztworze o stężeniu 5,78 m/l, brak rozszczepień wynika z dokładnego zrównania się przesunięć chemicznych CH_3 i OH , czyli z przypadkowej równocenności wszystkich protonów metanolu

zjawiska, to oznacza to, że nieodzownym warunkiem chemicznej wymiany protonów jest ich udział w wiązaniach wodorowych.

Posługując się wyżej opisaną metodą obliczyliśmy parametry kinetyczne wymiany protonów w niektórych badanych roztworach [13]. Wyniki są zestawione w tabelicy. Wynik dla metanolu czystego (brak rozszczepień sygnałów) uzyskano na podstawie szerokości połówkowej sygnału CH_3 , wg sposobu obli-



Rys. 4. Widma PRM metanolu destylowanego z roztworu kwasu benzoowego oraz roztworu LiCl w mieszanym rozpuszczalniku metanol—woda

czeń b). Pozostałe wyniki uzyskano na podstawie głębokości rozszczepień sygnału CH_3 wg sposobu obliczeń a).

Tablica

Parametry kinetyki wymiany protonów w metanolowych roztworach

Roztwór	Głębokość rozszczepienia sygnału CH_3 φ	Czas życia protonu w danej molekułe τ s	Częstość wymiany protonów $\frac{1}{\tau}$ s^{-1}	Szybkość wymiany protonów R $M \cdot \text{s}^{-1}$	Stała szybkości wymiany k $M^{-1}\text{s}^{-1}$
Metanol czysty	—	0,040	25	593	1,01
Metanol destyl. z roztw. kwasu benzoowego	1,23	0,078	12,8	292	0,52
LiCl 5,1 M w metanolu	3,38	0,20	5,0	97	0,22
LiCl 5,2 M w 80% MeOH + 20% H_2O	2,78	0,16	6,3	98	0,33
LiCl 6,4 M w 80% MeOH + 20% H_2O	4,65	0,28	3,6	25	0,20

Dane zawarte w tablicy należy traktować jako orientacyjne, bowiem z jednej strony sposoby ich obliczania są przybliżone, zaś z drugiej wielka wrażliwość wymiany protonów na obecność kwasów lub zasad powoduje duży rozrzut wyników.

Opisane metody obliczeń kinetyki wymiany protonów są coraz szerzej stosowane. Grunwald, Meiboom *i wsp.* [14] wyznaczyli w ten sposób parametry kinetyczne wymiany protonów między metanolem a różnymi kwasami karboksylowymi (składniki buforów) oraz parametry wymiany protonów w roztworach wodnych buforowanych różnymi buforami.

Na zakończenie warto wspomnieć, odbiegając od tematu, że opisane sposoby obliczeń w postaci nieco zmodyfikowanej są stosowane do badania kinetyki wewnątrzcząsteczkowej rotacji. Np. Rogers i Woodbrey [15] w ten sposób wyznaczyli czynniki częstotliwościowe i energie aktywacji wewnętrznej rotacji grup metylowych w szeregu N,N-dwumetyloamidów.

Abstract: The chemical shift of the proton engaged in a hydrogen bond is not a simple measure of the hydrogen bond energy nor the „acidity” of the proton. It depends namely not on the electron density of the proton but on the spatial distribution of electrons in its vicinity.

The chemical exchange of protons in hydrogen bond leads to the averaging of splittings and chemical shifts as well as to the overlap of signals. On the basis of the depth of the splittings or the width of the signals it is possible to estimate the kinetic parameters of this exchange, such as the mean life time of the proton between the particular exchange instants as well as the reaction rate constant. This is illustrated on the example of methyl alcohol and its solutions.

Literatura

- [1] J. T. Arnold, M. E. Packard, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1608 (1951).
- [2] W. C. Drinkard, D. Kivelson, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1494 (1958).
- [3] L. W. Reeves, W. G. Schneider, *Can. J. Chem.*, **35**, 251 (1957).
- [4] Z. Pająk, *Compt. Rend.*, **249**, 1211 (1959).
- [5] Z. Pająk, *Bulletin Ampère*, 9^e année, fasc. spécial, 527 (1960).
- [6] Z. Pająk, *Acta Phys. Polon.*, **21**, 131 (1962).
- [7] C. M. Huggins, G. C. Pimentel, J. N. Shoolery, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1244 (1955).
- [8] *Nie opublikowane dane własne.*
- [9] J. G. Borod'ko, J. K. Syrkin, *DAN SSSR*, **131**, 868 (1960).
- [10] M. Joerges, A. Nikuradse, *Z. Naturforsch.*, **5a**, 25 (1950).
- [11] J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pergamon Press, 1965, vol. 1, p. 538.
- [12] E. Grunwald, C. F. Jumper, S. Meiboom, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 4664 (1962).
- [13] Z. Kęcki, *Roczniki Chem.*, w przygotowaniu do druku.
- [14] E. Grunwald, C. F. Jumper, S. Meiboom, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 522 (1963); E. Grunwald, S. Meiboom, *ibid.*, **85**, 2047 (1963); Z. Luz, S. Meiboom, *ibid.*, **85**, 3923 (1963); *ibid.*, **86**, 4764, 4766, 4768 (1964); *J. Chem. Phys.*, **39**, 366 (1963).
- [15] M. T. Rogers, J. C. Woodbrey, *J. Phys. Chem.*, **66**, 540 (1962).

J. Stankowski

Zakład Radiospektroskopii
Instytut Fizyki PAN
Poznań

Badanie ferroelektryków metodami radiospektroskopii *

Investigation of Ferroelectrics by Means of Radiospectroscopic Methods

Wstęp

Za pomocą radiospektroskopii rezonansów magnetycznych można badać strukturę kryształów oraz badać symetrię otoczenia wprowadzonych do kryształu domieszek. Do metod rezonansów magnetycznych należą:

elektronowy rezonans paramagnetyczny (ERP),
jądrowy rezonans paramagnetyczny (JRP) oraz
jądrowy rezonans kwadrupolowy (JRK).

W tej kolejności zostaną omówione badania radiospektroskopowe w kryształach ferroelektrycznych.

Elektronowy rezonans paramagnetyczny można stosować do badania nielicznych kryształów ferroelektrycznych, gdyż tylko niektóre kryształy zawierają jony paramagnetyczne w swym składzie. Wprowadzenie domieszkowych jonów paramagnetycznych lub wytworzenie wolnych rodników w procesie radiolizy, daje możliwość obserwacji widma ERP i pozwala na śledzenie wpływu polaryzacji spontanicznej na parametry określające widmo elektronowego rezonansu paramagnetycznego. Energię niesparowanego spinu elektronowego w kryształach opisuje się za pomocą hamiltonianu spinowego:

$$\hat{H}_s = \beta \hat{S} g \hat{H} + \hat{S} \hat{D} \hat{S} + \hat{I} \hat{A} \hat{S}, \quad (1)$$

gdzie \hat{g} , \hat{D} i \hat{A} są odpowiednio tensorami spektroskopowego rozszczepienia, subtelnej struktury i nadsubtelnej struktury widma ERP. W układzie współrzędnych związanym z centrum paramagnetycznym tensory \hat{g} , \hat{D} i \hat{A} stanowią macierze diagonalne zawierające trzy liczby; g_x, g_y, g_z ; $E-1/3D, -E-1/3D,$

* Referat wygłoszony na III Ogólnopolskiej Konferencji *Radiospektroskopia i Elektronika Kwantowa*, Poznań 1968.

$2/3D$ oraz A_x, A_y, A_z . W większości przypadków mamy symetrię osiową widma i wówczas współczynnik spektroskopowego rozszczepienia stanowią dwie liczby g_{\parallel} i g_{\perp} , stałą subtelnej struktury stanowi jedna liczba D będąca miarą rozszczepienia spinowych poziomów energetycznych w zerowym polu magnetycznym, a nadsubtelną strukturę określają dwie liczby A i B . Dotychczasowe badania [1]—[6] pokazały, że informacje o stanie ferroelektrycznym kryształu możemy uzyskać tylko w przypadku występowania w widmie ERP struktury subtelnej, tzn. domieszek posiadających wypadkowy spin $S > 1/2$. Najodpowiedniejszymi jonami domieszkowymi będą zatem trójwartościowe jony chromu Cr^{3+} i żelaza Fe^{3+} oraz dwuwartościowe jony niklu Ni^{2+} , manganu Mn^{2+} i wanaadu V^{2+} , trójwartościowy jon gadolinu także był stosowany w radiospektroskopowych badaniach ferroelektryków. Szerokość linii rezonansowej może być również źródłem informacji o mechanizmie procesu powstawania polaryzacji spontanicznej, gdyż fluktuacje polaryzacji spontanicznej powodują fluktuacje parametru struktury subtelnej widma ERP, co prowadzi do pojawienia się anomalii szerokości w punkcie Curie [5, 6]. W tabelicy I zestawiono wielkości charakteryzujące widmo ERP, w drugiej kolumnie podano jakich informacji dostarczają pomiary spektroskopowe, w trzeciej podano w jakich ferroelektrykach zbadano odpowiednie parametry.

Tabela I

ERP Wielkości obserwowane	Uzyskane informacje	Obserwacje dla ferroelektryków
Położenie linii rezonansowej i jej nadsubtelna struktura w zależności od orientacji kryształu.	Tensory g i A , a stąd informacja o położeniu centrum paramagnetycznego w kryształach. Określenie wartościowości jonu domieszkowego i charakteru wiązania z ligandami.	Stosowana do określania położenia defektów w kryształach ferroelektrycznych [1, 2].
Subtelna struktura i jej zależność od temperatury	Wyznaczanie osiowych składowych pola krystalicznego D (lub $b_{2,0}$), informacje o zmianie otoczenia centrum paramagnetycznego.	Anomalia temp. D lub $b_{2,0}$ w $\text{BaTiO}_3 : \text{Fe}^{3+}$ [8] $\text{BaTiO}_3 : \text{Gd}^{3+}$ [9] TGS : Cr^{3+} [4] TGFB : Cu^{2+} ($S = 1$) [3] KFCT : Mn^{2+} [5] MASD : Cr^{3+} [6].
Zmiana widma pod działaniem zewnętrznego pola elektrycznego	Jednoznaczne określenie symetrii otoczenia centrum paramagnetycznego. Wykrywanie nierównoważnych magnetycznie położzeń jonu w kryształach.	Anomalia wpływu E na nadsubtelną strukturę w punkcie Curie sól Seignette'a : Cu^{2+} [7]. Przesuwanie p. Curie w $\text{BaTiO}_3 : \text{Cr}^{3+}$ [8], [10].
Relaksacja spin-siatka-pomiar T_1 i zależność szerokości linii ΔH od temperatury	Dynamika niesparowanego spinu, informacje o fononach. Określenie charakteru przejścia w punkcie Curie.	MASD : Cr^{3+} [6] $\text{BaTiO}_3 : \text{Gd}^{3+}$ [9].

Jądrowy rezonans paramagnetyczny był stosowany do badania ferroelektryków zawierających wodór, w tej liczbie głównie do badania kryształów typu KDP oraz ferroelektryków glicynowych. Omówieniu tych prac poświęcony był referat przeglądowy wygłoszony na Konferencji Ferroelektrycznej w Pradze w 1966 roku [11]. W ciałach stałych stosunek czasów relaksacji $T_2/T_1 \ll 1$, co powoduje znaczne rozszerzenie się linii JRP. Utrudnia to badanie poszczególnych rozszczepień i zmusza do stosowania metody momentów linii. Określenie momentu linii podaje wyrażenie:

$$\langle H^n \rangle = \frac{\int_0^{\infty} g(H)(H - H_0)^n dH}{\int_0^{\infty} g(H) dH}, \quad (2)$$

gdzie $g(H)$ jest funkcją kształtu badanej linii. Szczególnie ważne dla badań strukturalnych są momenty drugi $\langle H^2 \rangle$ i czwarty $\langle H^4 \rangle$. Gdy mamy do czynienia z bardzo skomplikowanym układem jądrowym, możemy jedynie określić średnią odległość między protonami, gdyż $\langle H^2 \rangle$ jest proporcjonalny do $1/r^6$. Z faktu tak silnej zależności od odległości wynika możliwość wykorzystania tylko najbliższych sąsiadów i zaniedbanie jąder dalej położonych. Dlatego wprowadza się modele dwuprotonowe, trójprotonowe i czteroprotonowe, w zależności od tego ilu sąsiadów musimy uwzględnić w rozpatrywanym przypadku.

Klasycznym przykładem układu dwuprotonowego jest przypadek gipsu, w którym poszczególne cząsteczki wody stanowią układy dwuprotonowe. Gips zbadany za pomocą JRP przez Pake [12] stanowi najpiękniejszy przykład stosowania momentów w badaniach strukturalnych. W przypadku dwuprotonowym pole lokalne działające na jądro zapisujemy w następującej postaci:

$$H_{\text{lok}} = \pm a(3 \cos^2 \theta - 1), \quad (3)$$

gdzie $a = \frac{2}{3} \beta_I r^{-3}$. W wyrażeniu tym kąt θ jest zawarty między kierunkiem stałego pola magnetycznego \vec{H} i kierunkiem łączącym obydwie protony H—H. Gdy kierunek pola magnetycznego pokrywa się z kierunkiem H—H, mamy największe rozszczepienie, a stąd również największy drugi moment badanej linii rezonansowej.

Przypadek trójprotonowy stosuje się w przypadku grup CH_3 , NH_3 itp. Drugi moment dla przypadku trójprotonowego można zapisać w następującej postaci:

$$\langle \Delta H^2 \rangle = \frac{3}{2} a^2 \sum_{h=1}^3 (3 \cos^2 \theta_h - 1)^2 \quad (4)$$

gdzie $a = \frac{3}{2} \beta_I R^{-3}$, R jest długością boku trójkąta równobocznego, θ_n jest kątem jaki tworzy stałe pole magnetyczne z i -tym bokiem trójkąta. Stosując model

trójprotonowy Hoshino [13] przeprowadził analizę dla grup NH_3 związanych z poszczególnymi cząsteczkami glicyny znajdującymi się w komórce elementarnej TGS. Uzyskana przez niego wartość drugiego momentu prawie dwukrotnie przewyższała wartość uzyskaną eksperymentalnie. W celu uzyskania lepszej zgodności wprowadza mechanizm szybkiej reorientacji (flipping) powodujący zmniejszenie drugiego momentu. Gdy założono, że szybka reorientacja powoduje wahanie się molekuly glicyny w obrębie kąta 35° , uzyskano dobrą zgodność obliczonej (24,5 Gs) wartości drugiego momentu ze zmierzoną (23,5 Gs). Mimo że liczni autorzy obserwowali anomalie linii rezonansowej w ferroelektrycznym punkcie Curie w kryształach soli Seignette'a [14] lub w siarczanie trójglicyny [13], nie udało się ustalić ścisłej korelacji między danymi JRP i własnościami ferroelektrycznymi kryształu. Pewną nadzieję dają tutaj badania czasu relaksacji, jednak jak dotąd brak zadowalających ilościowych zależności. W tabelicy II, podobnie jak poprzednio, zestawiono wielkości mierzone oraz informacje uzyskane na podstawie badań JRP.

Tablica II

JRP	Wielkości obserwowane	Uzyskane informacje	Obserwacje dla ferroelektryków
	Kształt linii i zależność kształtu od temperatury.	Drugi moment, a stąd struktura kryształu i ruchy molekularne.	Anomalie kształtu linii JRP w p. Curie. TGS [13]. RS [14].
	Rozszczepienie kwadrupolowe i zależność od temperatury.	Tensor gradientu pola, struktura kryształu i ruchy molekularne.	Silna anomalia struktury kwadrupolowej linii JRP. TGS deuter. [15].
	Czas relaksacji spin-siatka T_1 i zależność od temperatury.	Dynamika ruchu molekularnego w kryształach.	Anomalia T_1 , w p. Curie. TGS [16].

Jądrowy rezonans kwadrupolowy przyczyni się niewątpliwie do znacznego postępu radiospektroskopowych badań ferroelektryków. Dowodem na to jest praca Blinca [15] dotycząca badań efektów kwadrupolowych w widmie JRP kryształu deuteryzowanego TGS. Wskazują na to również prace innych autorów [17, 18, 19], w których zaobserwowano wyraźne anomalie temperaturowe częstości rezonansowej w punktach Curie kryształów NaNNO_2 , KJO_3 , KNbO_3 i innych. Anomalii tych nie można poprawnie wytłumaczyć, gdyż stosuje się prostą teorię wibracyjną zaproponowaną przez Bayera [20] i rozwiniętą przez Kushida, Benedeka i Bloembergena [21]. Obecnie bardzo schematycznie przedstawię to podejście.

Częstotliwość JRK określa następujące wyrażenie:

$$\nu_0 = \frac{eQ}{2I(2I-1)} q_0 \left(3|m_z| - \frac{3}{2} \right) \quad (5)$$

gdzie I jest spinem jądra, eQ — wartością momentu kwadrupolowego, a q_0 jest gradientem pola elektrycznego w miejscu znajdowania się jądra. Widać stąd

natychmiast, że na podstawie badania częstotliwości JRK można badać gradient pola określony przez najbliższe otoczenie jądra. Aby wprowadzić zakłócenia gradientu q wywołane fluktuacjami termicznymi otoczenia, Bayer przyjął, że wartość gradientu nie ulega zmianie, a jego zmniejszenie spowodowane jest odchyleniem się o pewien kąt θ od kierunku równowagi. Stąd wynika zmniejszanie się częstotliwości rezonansowej ze wzrostem temperatury. Model ten opracowali dokładnie Kushida, Benedek i Bloembergen uzyskując na częstość rezonansową następujące wyrażenie:

$$\nu = \nu_0 \left(1 - bT + \frac{c}{T} \right). \quad (6)$$

Według takiego prawa zmieniała się częstotliwość rezonansu kwadrupolowego w Cu_2O , lecz nie można było wytłumaczyć zależności temperaturowej JRK w ferroelektrycznym NaNO_2 . Zachodzi zatem potrzeba wprowadzenia obok części wibracyjnej część deformacyjną tej zależności związaną ściśle z polaryzacją spontaniczną. Sprawa ta zostanie przedyskutowana w ostatniej części tej pracy.

Podobnie jak dla dwóch poprzednio omówionych metod w tablicy III zestawiono wielkości obserwowane, informacje jakie stąd można otrzymać i niektóre dane dotyczące ferroelektryków.

Tablica III

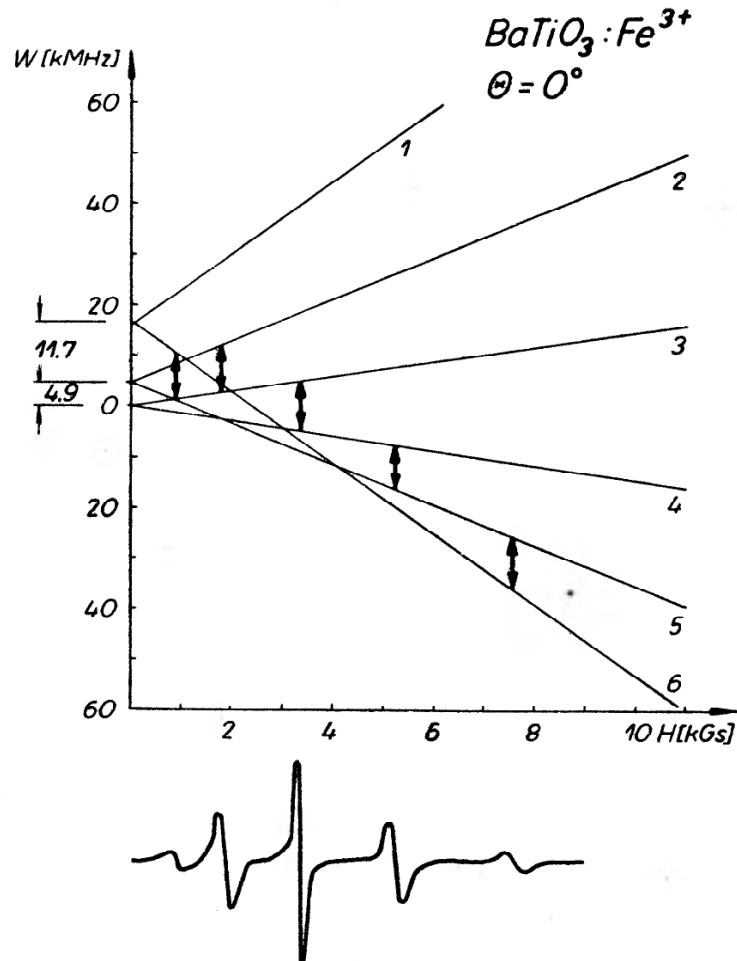
JRK	Wielkości obserwowane	Uzyskane informacje	Obserwacje w ferroelektrykach
	Częstotliwość rezonansowa i zależność od temperatury.	Gradient pola elektrycznego w miejscu jądra i procesy dynamiczne. Określenie długości wiązań.	Anomalie częstotliwości rezonansowej mają w p. Curie. NaNO_2 , KJO_3 , KNbO_3 , [17], [18], [19].
	Zależność częstotliwości rezonansowej od kąta.	Tensor gradientu pola elektrycznego.	

Po tym krótkim przedstawieniu trzech głównych metod rezonansowych zostaną omówione ciekawsze przypadki zastosowania ERP, JRP i JRK w badaniach ferroelektryków.

Przegląd badań doświadczalnych w ferroelektrykach

Tytanian baru był najwcześniej badany krysztalem ferroelektrycznym metodą ERP [22]. Pokazano, że w monokryształach BaTiO_3 znajduje się zawsze pewna domieszka żelaza Fe^{3+} , która posiada skomplikowane widmo elektronowego rezonansu paramagnetycznego. Późniejsze bardziej szczegółowe badania pokazały [23, 24], że dla kryształu a -domenowego linie ERP są szerokie, a dla kryształu c -domenowego są bardzo wąskie. Praca Horniga, Rempela i Weavera

[8] stanowi najpełniejsze przedstawienie wyników badań ERP dla jonów Fe^{3+} stanowiących domieszkę w monokryształe BaTiO_3 . Na rys. 1 przedstawiono układ poziomów energetycznych jonu Fe^{3+} w tetragonalnym BaTiO_3 . Kierunek stałego pola magnetycznego jest tutaj równoległy do osi c komórki elementarnej. W dolnej części rysunku zamieszczono widmo ERP związane z określonymi



Rys. 1. Zależność energii poziomów energetycznych jonu Fe^{3+} w BaTiO_3 od natężenia pola magnetycznego. Widmo ERP [8]

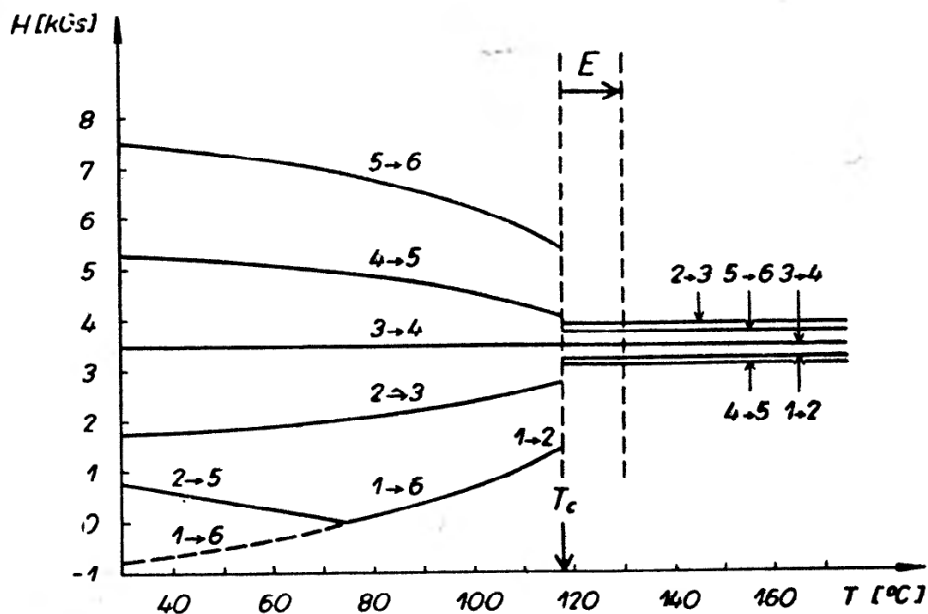
przejściami uzyskane w temperaturze pokojowej. Do opisu tego widma użyto hamiltonianu spinowego o następującej postaci [8]:

$$H_s = g\beta\vec{H} \cdot \vec{S} + DS_z^2 + aS_z^4 + b(S_x^4 + S_y^4). \quad (7)$$

Stałe a i b opisują rozszczepienie początkowe w polu kubicznym, które trzeba uwzględnić dla konfiguracji elektronowej $3d^5$. Warunki rezonansu dla odpowiednich linii można przedstawić w następującej postaci:

$$\begin{aligned} 1 \leftrightarrow 2 & \quad h\nu = g_{\parallel}\beta H_{12} + 2\Delta - \frac{45b^2\Delta}{(g_{\parallel}\beta H_{12})^2 - \Delta^2} \\ 2 \leftrightarrow 3 & \quad h\nu = g_{\parallel}\beta H_{23} + \Delta - 12a - 9b + \frac{45b^2}{4g_{\parallel}\beta H_{23} - 2\Delta} \\ 4 \leftrightarrow 5 & \quad h\nu = g_{\parallel}\beta H_{45} - \Delta + 12a + 9b + \frac{45b^2}{4g_{\parallel}\beta H_{45} + 2\Delta} \\ 5 \leftrightarrow 6 & \quad h\nu = g_{\parallel}\beta H_{56} - 2\Delta + \frac{45b^2\Delta}{(g_{\parallel}\beta H_{56})^2 - \Delta^2}, \end{aligned} \quad (8)$$

gdzie H_{ik} jest natężeniem pola odpowiadającym przejściu między poziomami i oraz k , $\Delta = 2D + 17a - 11b$. Zanedbując wartość b jako małą w stosunku do D i a można napisać, że zerowe rozszczepienie wynosi $2D + 5a$, natomiast roz-



Rys. 2. Zależność od temperatury wartości pola rezonansowego linii ERP jonu Fe^{3+} w BaTiO_3 . Zaznaczono przesunięcie punktu Curie wywołane polem elektrycznym [8]

szczepienie między poziomami 1 i 2 wynosi $4D$ i $34a$. Uzyskane wartości $|\Delta|$ i $(12a + 9b)$ wynoszą:

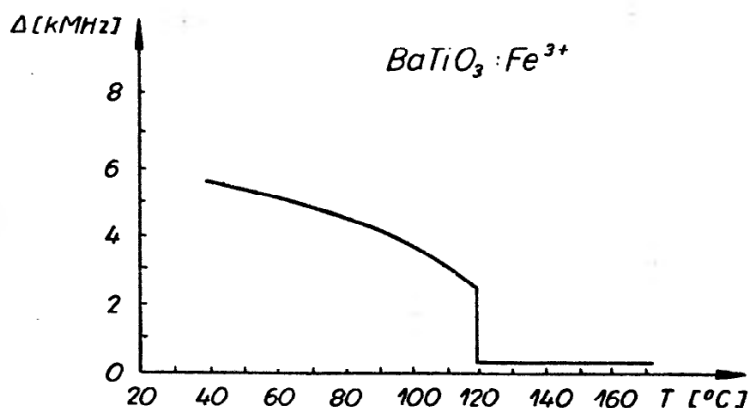
$$|\Delta| = 0,195 \pm 0,004 \text{ cm}^{-1} \text{ (5,85 kMHz)}$$

i

$$(12a + 9b) = 0,032 \pm 0,007 \text{ cm}^{-1} \text{ (0,95 kMHz)}$$

a $g_{\parallel} = 2,003$.

W omawianej pracy zbadano zależność temperaturową pola rezonansowego poszczególnych linii (rys. 2). Widać stąd, że w fazie kubicznej następuje zanik



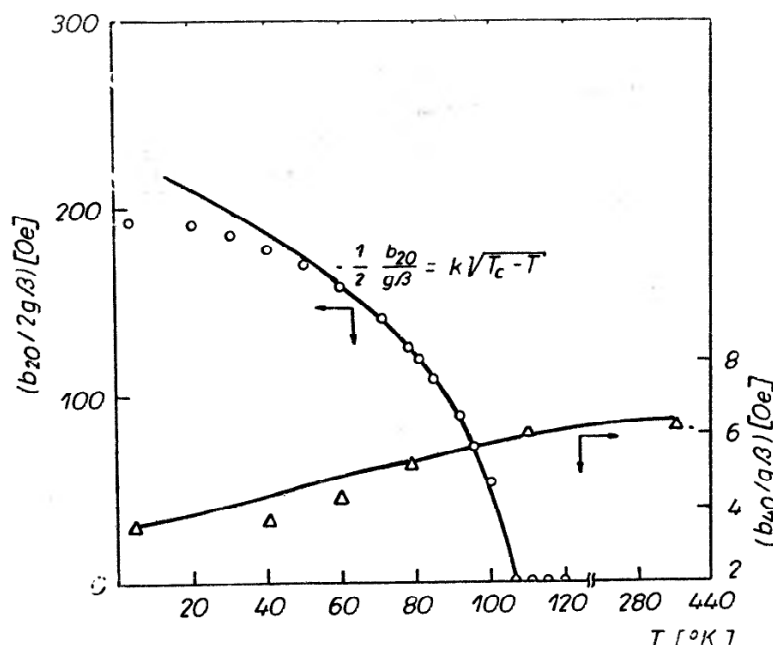
Rys. 3. Zależność parametru Δx od temperatury [8]

osiowej składowej pola krystalicznego $D = 0$, a pozostaje jedynie składnik zawierający a . Wartość a wynosi $0,0017 \text{ cm}^{-1}$ ($0,050 \text{ kMHz}$) i nie zmienia się przy przejściu od fazy tetragonalnej do kubicznej.

Wyznaczono również jak parametr charakteryzujący zerowe rozszczepienie zależy od temperatury (rys. 3). Uzyskany przebieg jest podobny do przebiegu

polaryzacji spontanicznej, lecz ilościowe porównanie jest niemożliwe, bowiem omawiani autorzy nie mierzyli P_s .

Innym kryształem należącym do grupy parowskitu jest *tytanian strontu* $SrTiO_3$. Badania ERP trójwartościowego jonu gadolinu Gd^{3+} przeprowadził Ramai [9] i uzyskał wyraźną anomalię widma w ferroelektrycznym punkcie



Rys. 4. Zależność zaburzenia osiowego pola krystalicznego $b_{2,0}$ od temperatury dla Gd^{3+} w $SrTiO_3$ [9]

Curie. Ponieważ jon Gd^{3+} znajduje się w stanie spektroskopowym 8S , hamiltonian spinowy opisujący uzyskane widmo ma następującą postać:

$$\hat{H} = g\beta H \hat{S} + b_{2,0} Y_{2,0} + b_{4,0} Y_{4,0} + b_{4,4} (Y_{4,4} + Y_{4,-4}), \quad (9)$$

człon $b_{2,0} Y_{2,0}$ opisuje osiową deformację oktaedru, a człony zawierające wskaźnik 4 charakteryzują pole kubiczne działające na badany jon. Stwierdzono że tylko człon osiowy zależy silnie od temperatury, a człony pola kubicznego praktycznie się nie zmieniają (rys. 4). Linia ciągła jest funkcją temperatury, z którą zmienia się polaryzacja spontaniczna. Uzyskana zgodność jest bardzo dobra, gdyż zastosowana funkcja dobrze opisuje przebieg polaryzacji jedynie w pobliżu punktu Curie.

Siarczan glinowo-guanidynowy (GASH) był przedmiotem wielu [25, 26] prac radiospektroskopowych. Trójwartościowy jon chromu zastępuje położenie jonu glinu i struktura otoczenia zasadniczo się nie zmienia. Sytuacja staje się bardziej skomplikowana, gdy jonem domieszkowym jest jon miedziowy Cu^{2+} , bowiem wówczas następuje znaczna deformacja otoczenia wywołana brakiem kompensacji ładunku.

Bardzo ciekawą korelację zauważył Burns [25] badając elektronowy rezonans paramagnetyczny domieszkowego jonu Cr^{3+} i jądrowy rezonans kwadrupolowy jonu glinu Al^{3+} . Stwierdził on, że stała struktury subtelnej ERP „ D ” jest liniowo zależna od eQq/h charakteryzującej częstość linii JRK.

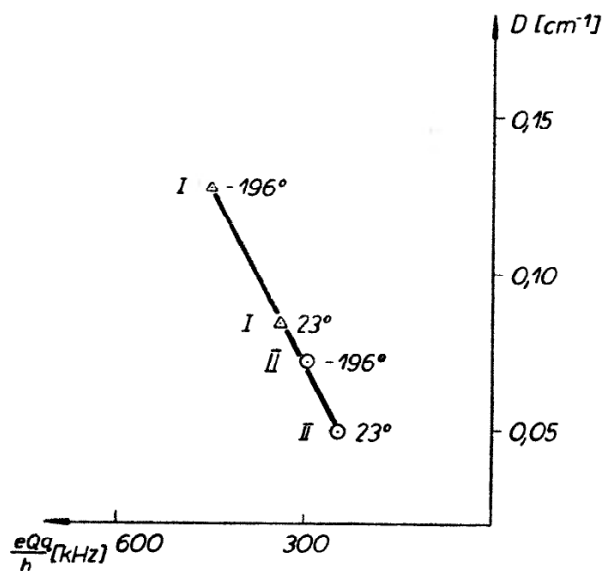
Używając poprzednich oznaczeń (9) potencjał dla kierunku trójkratnej osi symetrii ma postać

$$V = Q[\sqrt{10}(Y_{4,3} - Y_{4,-3}) - \sqrt{7}Y_{4,0}] + Ar^2Y_{2,0}, \quad (10)$$

gdzie stałą $b_{2,0}$ przedstawiono jako wyraźną funkcję odległości. Dla takiego potencjału stałą subtelnego oddziaływania można zapisać w postaci:

$$D = -\frac{3}{112} \left(\frac{\Delta g}{g_w}\right)^2 \frac{\langle r^2 \rangle}{(1-\gamma)Q} \left(\frac{eQq}{h}\right), \quad (11)$$

gdzie $\Delta g = g - g_w$ jest miarą osiowości współczynnika g , $(1-\gamma)$ jest parametrem ekranowania oraz $\langle r^2 \rangle$ średnią wartością r^2 dla orbitala $3d$. Q jest momentem



Rys. 5. Zależność między częstością rezonansu kwadrupolowego ^{27}Al i stałą struktury subtelnej widma ERP jonu Cr^{3+} zajmującego to samo położenie. *I* i *II* oznaczają dwa różniące położenia jonu w GAsEH [25]

kwadrupolowym badanego jądra. Burns sprawdził doświadczalnie tę relację dla selenianu glinowo-guanidowego, gdy D wyznaczano dla Cr^{3+} , a częstość kwadrupolową dla jonu Al^{3+} w przedziale temperatur od -196°C do 23°C (rys. 5). Podobną zależność funkcyjną znaleziono również dla innych kryształów należących do rodziny GASH . Badania właściwości ferroelektrycznych GASH -u nie są możliwe, gdyż kryształy rozkładają się w temperaturze niższej od punktu Curie.

Cyjanek żelazowo potasowy (KFeCT) oraz siarczan glinowo-amono-metylowy (MASD) są ferroelektrykami zbadanymi przez O'Reilly'ego [5, 6] metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego. Zaskują one na uwagę, z tego względu, że oprócz anomalii parametrów subtelnej struktury ERP, w punkcie Curie występuje wyraźna anomalia szerokości linii rezonansowej.

W monokryształe KFCT domieszkowym jonem był dwuwartościowy jon wanadu V^{2+} , a w MASD trójwartościowy jon chromowy Cr^{3+} . Ponieważ obydwaj jony mają konfigurację elektronową $3d^3$, hamiltonian w obydwóch przypadkach ma taką samą postać

$$\hat{H} = g\beta H\hat{S} + D(S_z^2 - \frac{1}{3}(S+1)S) + E(S_x^2 - S_y^2). \quad (12)$$

Izotop ^{51}V posiada wypadkowy spin $S = 3/2$ i spin jądrowy $I = 7/2$, dlatego każda z trzech linii subtelnej struktury stanowi oktet. Za pomocą badań ERP stwierdzono, że ze zmianą polaryzacji spontanicznej zmienia się wartość D od $264 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ w temperaturze -180°C do $40 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ w temperaturze -20°C . Wartość D osiągnięta w punkcie Curie nie zmienia się przy dalszym wzroście temperatury. Podobnie E zmniejsza się ze wzrostem temperatury i w punkcie Curie równa się zero. Zależność parametru D od polaryzacji spontanicznej P_s przedstawiono na rys. 6, autorzy [5] aproksymują przy pomocy zaznaczonej prostej. Relacja ta budzi wątpliwość, gdyż proponowana zależność powinna tłumaczyć wyniki doświadczalne w pobliżu punktu Curie. Sprawa ta będzie dyskutowana później.

W obydwóch przypadkach zaobserwowano wyraźną anomalię D i E , przy czym w MASD : Cr^{3+} zmiana D wynosiła 10%, a E 6%. W celu wyjaśnienia uzyskanych wyników autorzy badają związek między parametrem struktury subtelnej i gradientem pola elektrycznego. Aby uprościć rozważania, rozpatruje się siarczan chromowo-potasowy KCSO, w którym jon chromu otoczony jest przez 6 molekuł wody (rys. 7). W zmianach gradientu pola elektrycznego wyróżnia się dwie części. Część pierwsza zależna od przesunięcia dipoli (PD) związana jest z osiową deformacją oktaedru

$$V_{zz}^{PD} = -\frac{18p}{a^4} (3 \cos^2 \beta - 1), \quad (13)$$

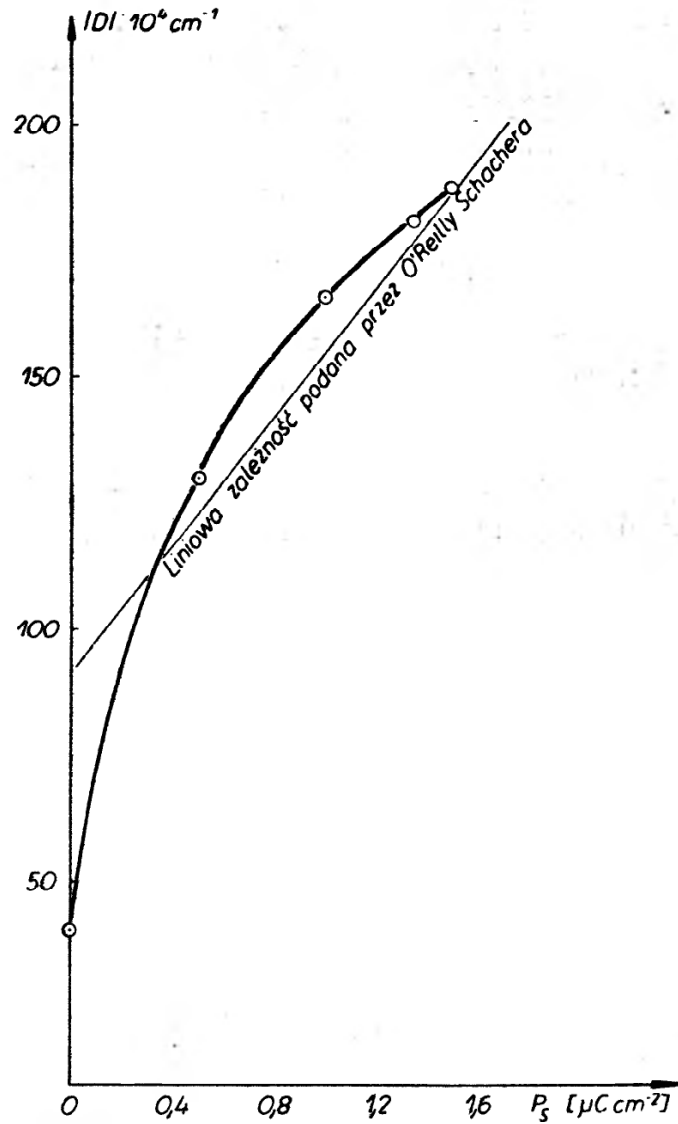
gdzie kąt β jest kątem, jaki tworzy kierunek, wzdłuż którego rozmieszczone są dipole z kierunkiem $[111]$. Gdy dipole rozmieszczone są w nieodkształconym oktaedrze, ten składnik jest równy 0. Drugą część gradientu działającego w miejscu badanego jonu określają odchylenia dipoli (OD) od kierunków osi układu ortogonalnego:

$$V_{zz}^{OD} = \frac{12p}{a^4} \sin \alpha. \quad (14)$$

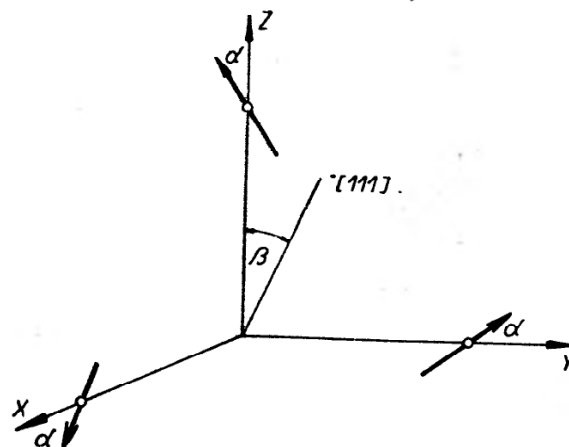
We wzorach (13) i (14) p jest momentem dipolowym.

Zestawienie uzyskanych rezultatów przedstawia się następująco dla kryształu KCSO:

	aA	α°	β°	$D \text{ cm}^{-1}$
Przesunięcie dipoli	1,944	—	56,3	0,020
Odchylenie dipoli	1,944	23,8	—	0,068



Rys. 6. Zależność $|D|$ jonu V^{2+} od polaryzacji spontanicznej P_s w kryształach KFCT [5]



Rys. 7. Wpływ usytuowania dipoli na gradient pola elektrycznego działającego na jon znajdujący się w początku układu

Przedstawione tutaj wartości uzyskano teoretycznie. Ponieważ uzyskana wartość doświadczalna równa się 0,068, wydaje się, że odchylenia dipoli są odpowiedzialne za zmianę stałej D . Jest to bardzo ważne spostrzeżenie dla badań ferroelektryków metodą ERP, bowiem orientacja dipoli w ciałach tej klasy

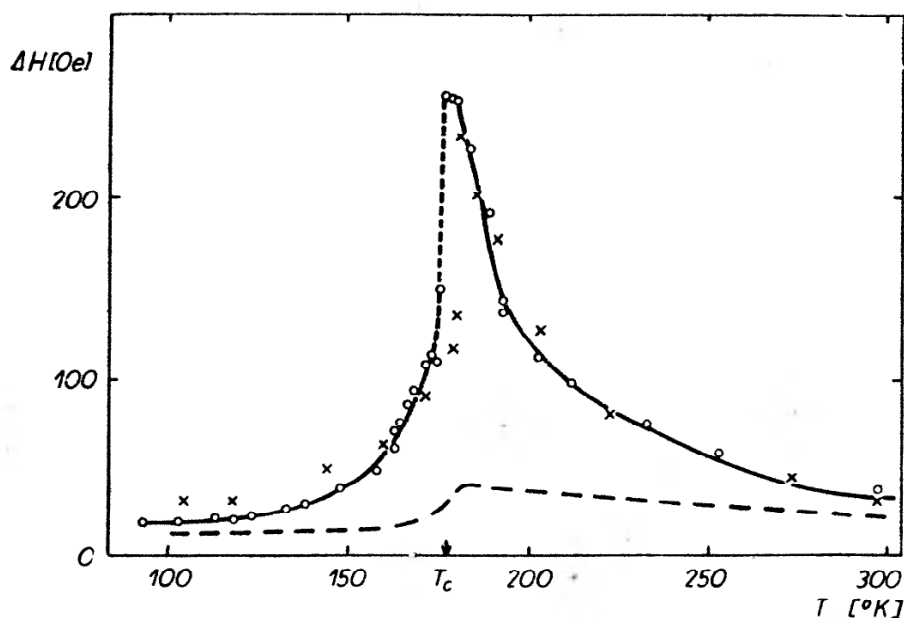
jest zjawiskiem podstawowym. Duże zmiany D może wywoływać niewielka zmiana orientacji dipoli bez zmiany struktury otoczenia badanego jonu.

Zmiana szerokości linii ERP w punkcie Curie (rys. 8) jest spowodowana fluktuacjami polaryzacji wywołującymi fluktuacje zerowego rozszczepienia. Dla lorentzowskiego kształtu linii szerokość linii można zapisać w postaci

$$\Delta H \cong T\chi'(0)\tau_c, \quad (15)$$

gdzie $\chi'(0)$ jest podatnością dielektryczną uzyskaną przy małych częstościach. Ponieważ tę wielkość można uznać za stałą, szerokość linii określa czas korelacji τ_c .

Ferroelektryki glicynowe stanowią bardzo interesującą grupę. Od dawna były one przedmiotem badań radiospektroskopowych [1, 2, 13, 16, 27, 28], jednak

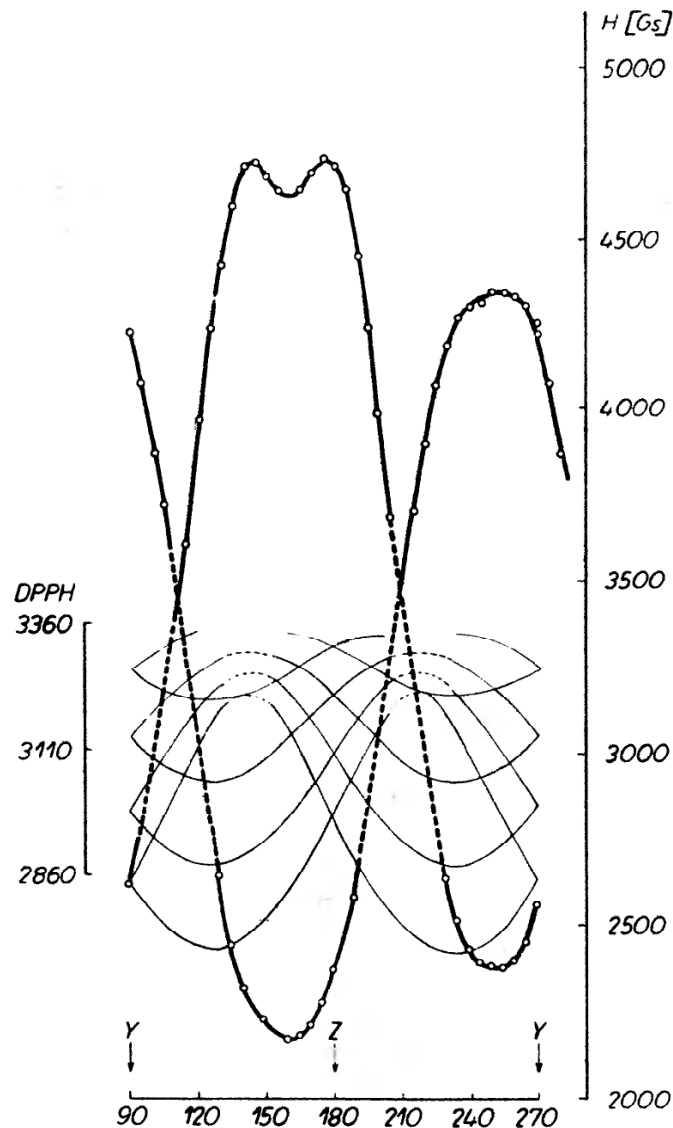


Rys. 8. Zależność szerokości linii ERP odpowiadającej przejściu $\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2}$ dla Cr^{3+} w MASD [6]

wpływ własności ferroelektrycznych tych kryształów został zaobserwowany przez nas [3, 4] w widmach ERP jonów domieszkowych dopiero w ostatnich latach. Także Blinc [15] niedawno zaobserwował wpływ ferroelektryczności na strukturę kwadрупolową widma JRP.

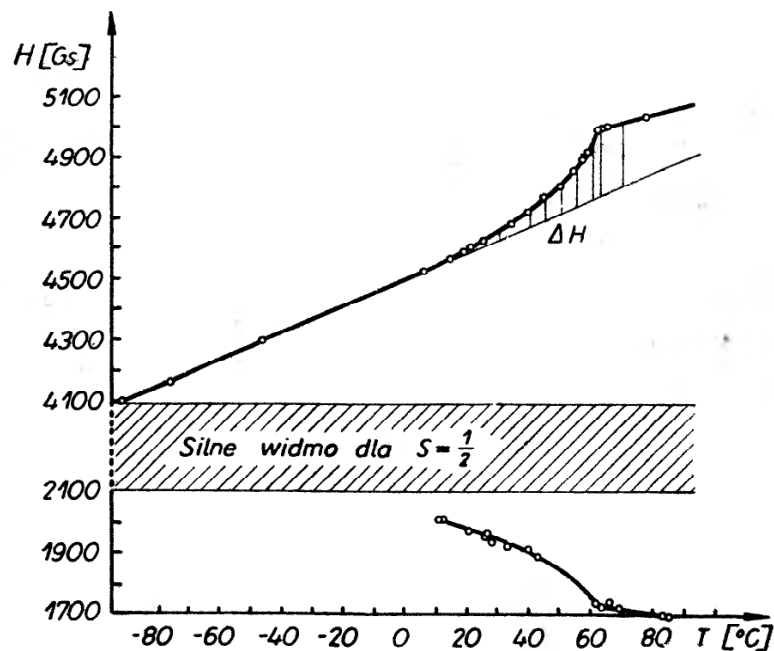
Pierwsze próby badania własności ferroelektrycznych dopowanych monokryształów siarczanu trójglicyny stanowią prace Löschego i Windscha [1, 27] oraz Stankowskiego [2]. W pracach tych określono koordynacyjne otoczenie jonu miedziowego w kryształach siarczanu trójglicyny oraz orientację kompleksu w stosunku do osi krystalograficznych kryształu. Stwierdzono, że w TGS dwuwartościowy jon miedziowy Cu^{2+} zajmuje dwa nierównoważne położenia w kryształach, a osie pola krystalicznego leżą w pobliżu płaszczyzny ac i tworzą z ferroelektryczną osią kryształu kąt $\pm 35^\circ$. Podobne widmo zaobserwowano we fluoroberylanie trójglicyny TGFB dopowanym miedzią, lecz oprócz tego widma znaleziono [3] słabsze kilkadziesiąt razy widmo ERP po-

chodzące od par Cu—Cu. Na rys. 9 przedstawiono obydwa widma. Widmo ERP pochodzące od par wykazuje silną zależność od temperatury oraz charakteryzuje się anomalią w pobliżu punktu Curie (rys. 10). Zakładając, że zależność temperaturowa pola rezonansowego ERP obserwowana w temperaturze odległej od punktu Curie nie jest związana ze stanem ferroelektrycznym, przeprowadzono ekstrapolację liniowej zależności od obszaru otaczającego

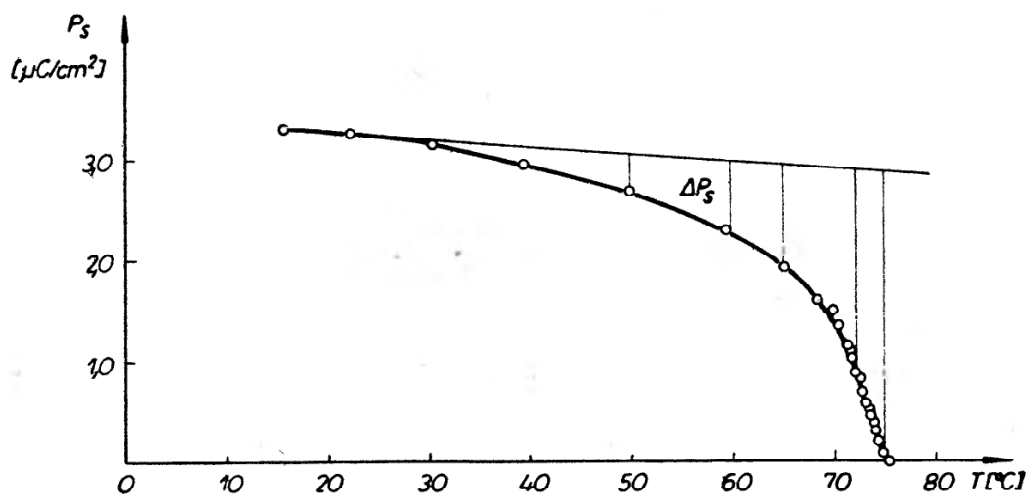


Rys. 9. Zależność kątowa widma ERP kryształu TGFB : Cu²⁺ uzyskanego dla $S = \frac{1}{2}$ (linie cienkie) i dla $S = 1$ (linie grube) [3]

punkt Curie. Wyznaczono dla każdej temperatury różnicę wartości obserwowanej pola rezonansowego H i wartości ekstrapolowanej od strony niższych temperatur $\Delta H = H - H_{\text{ekstr.}}$. Stwierdzono, że tak wyznaczona różnica pól magnetycznych liniowo zależy od odpowiedniej różnicy polaryzacji spontanicznej $\Delta P = P_{\text{maks.}} - P$. Zależność przedstawiona na rys. 11 dotyczy tylko wysokopolowej linii, gdyż dla niskopolowej nie można przeprowadzić poprawnie liniowej ekstrapolacji, bowiem widmo pochodzące od par jest całkowicie zasłonięte przez widmo zwykłe w zakresie niskich temperatur.

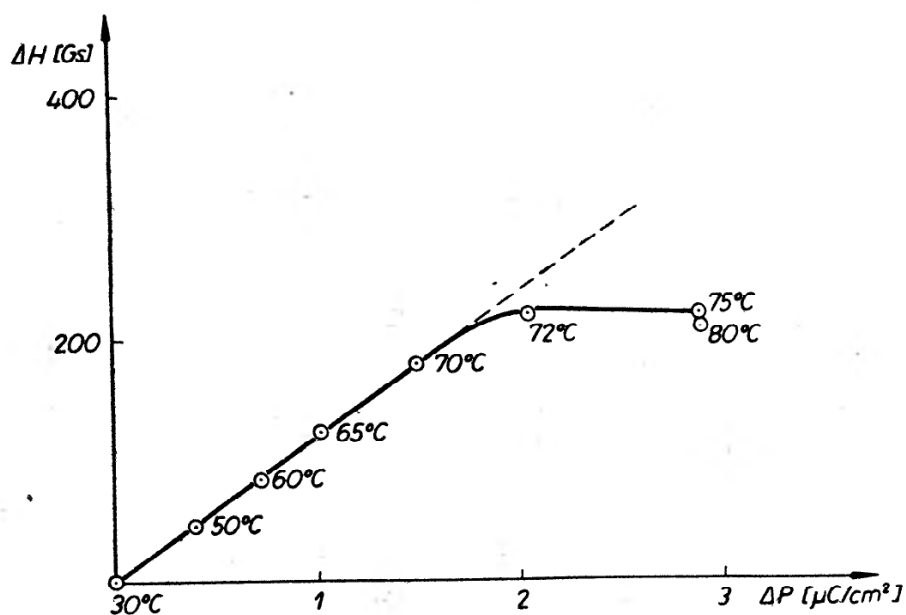


a

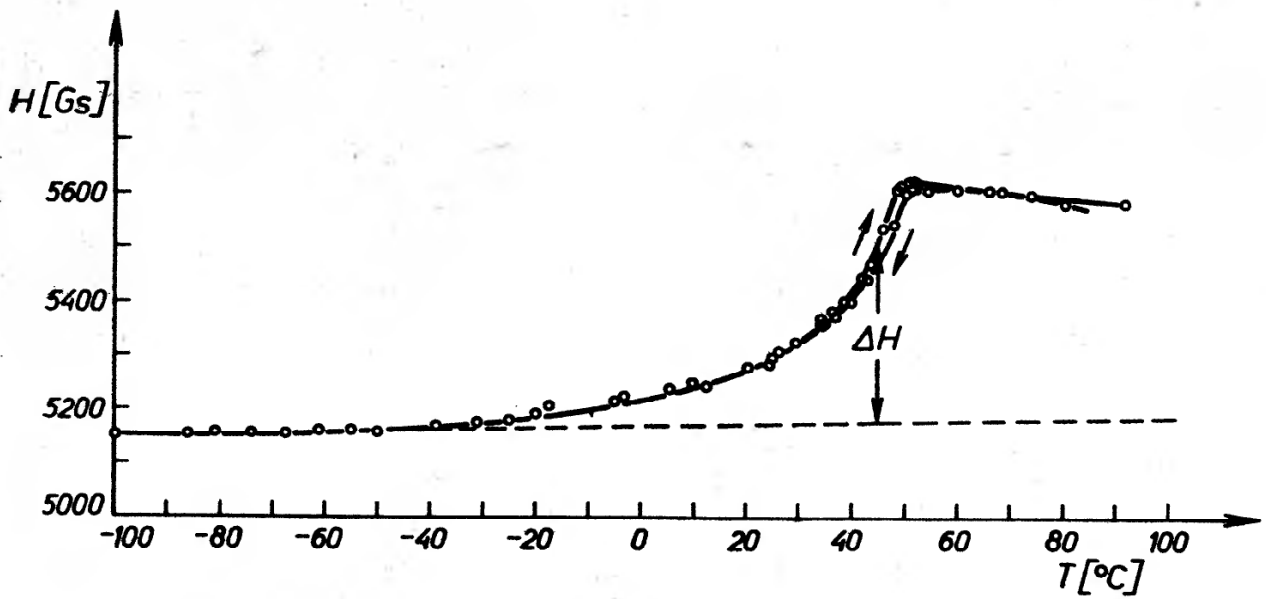


b

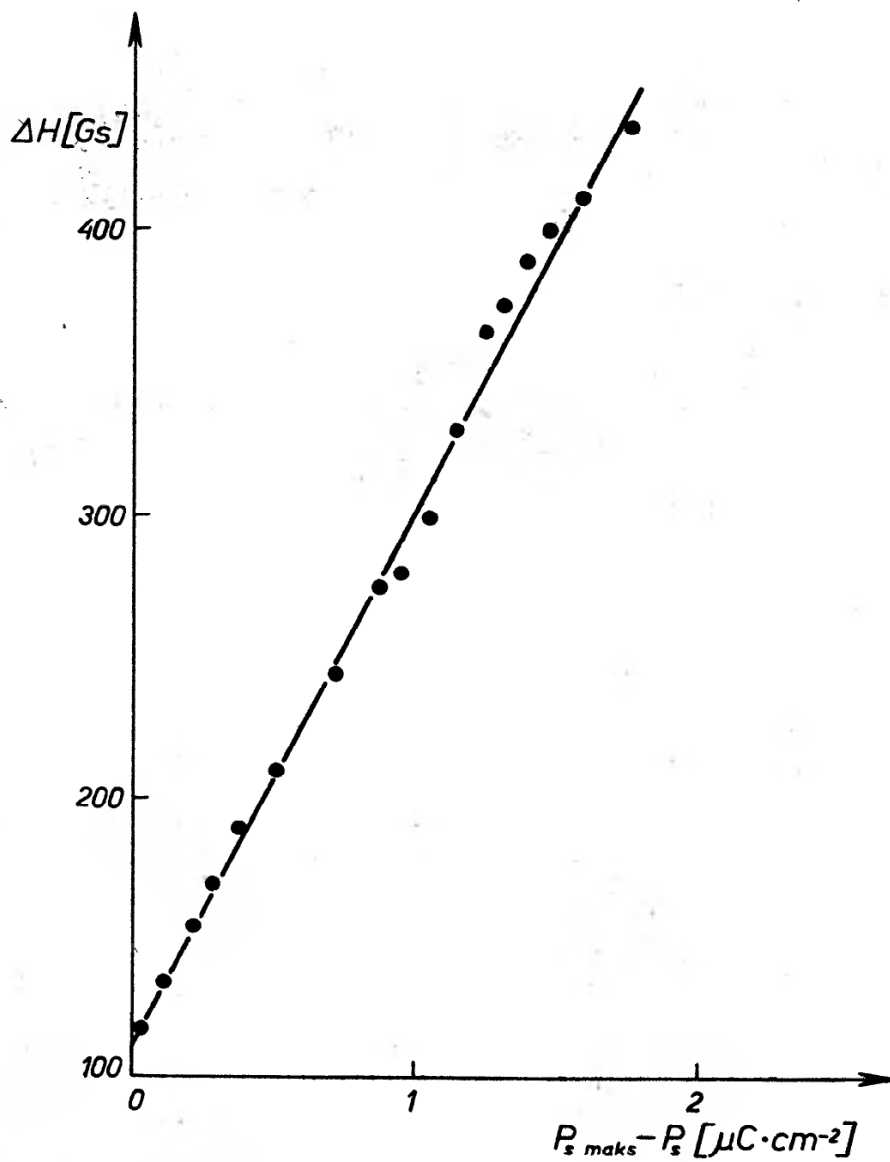
Rys. 10. a) Zależność pola rezonansowego od temperatury kryształu TGFb : Cu²⁺ dla orientacji X i kąta ZH = 20°. b) Zależność polaryzacji spontanicznej TGFb : Cu²⁺ od temperatury



Rys. 11. Zależność ΔH od ΔP_s dla kryształów TGFb : Cu²⁺ [3]

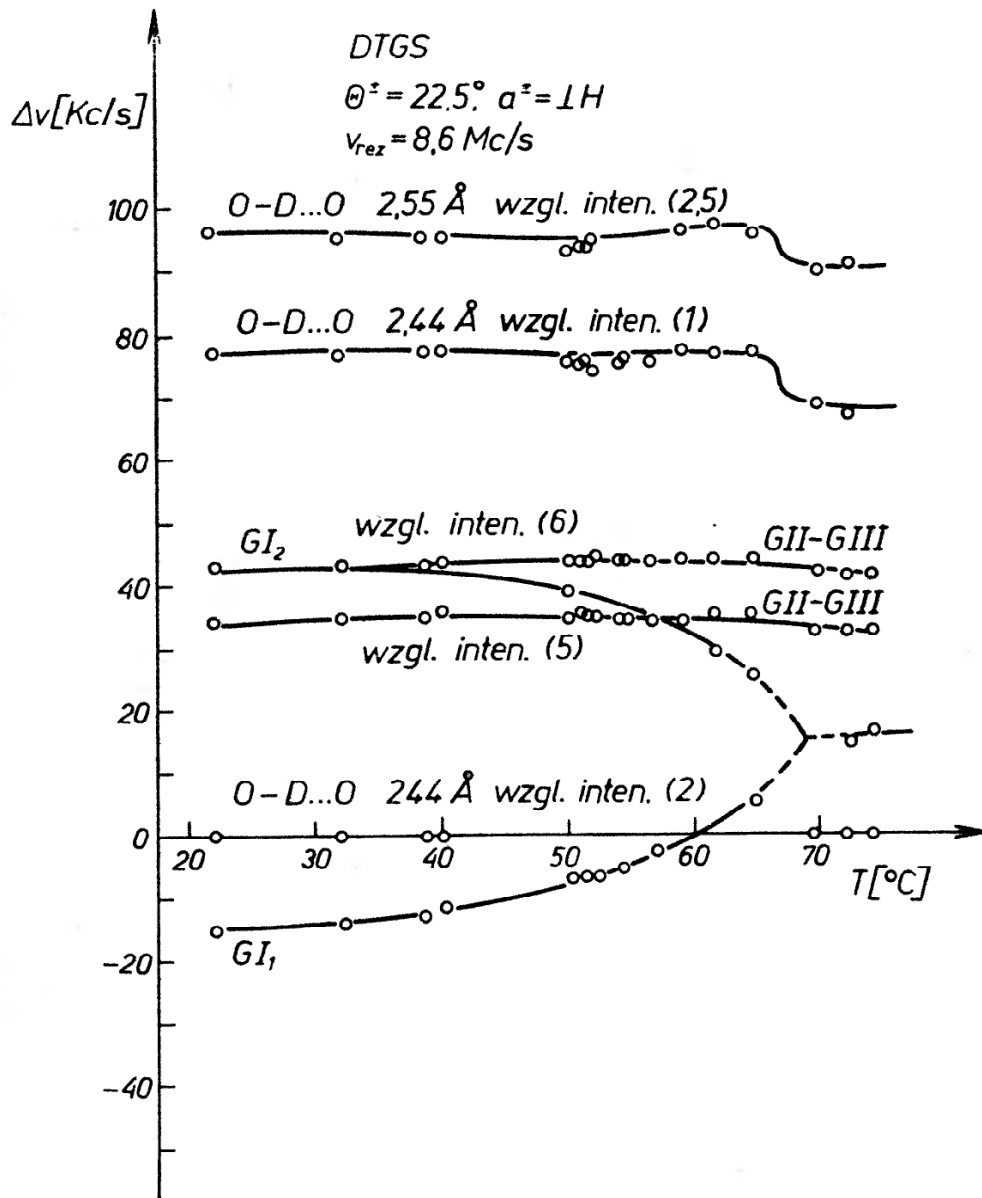


Rys. 12. Zależność temperaturowa pola rezonansowego linii ERP jonu Cr^{3+} w TGS



Rys. 13. Zależność ΔH od ΔP_s dla TGS : Cr^{3+} [4]

Podobną zależność zaobserwowano dla kryształu TGS zawierającego domieszkę chromu [4]. Nasze badania [29] wykazują, że w TGS : Cr^{3+} występuje jeden rodzaj kompleksu glicynowego charakteryzujący się następującymi parametrami: $g = 1,987$, $D = 0,430 \text{ cm}^{-1}$ i $E = 0,070 \text{ cm}^{-1}$, a osi pola krystalicznego u różnie zorientowanych kompleksów tworzą z osią X bądź z osią Z , stosowanego przez nas [4] układu ortogonalnego, kąty 33° . Podobnie jak poprzednio, wartość pola rezonansowego zmierzona wzdłuż osi kompleksu dla linii ERP od-



Rys. 14. Zależność temperaturowa struktury kwadrupolowej widma JRP kryształu DTGS [15]

powiadającego przejściu $\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2}$ zmienia się z temperaturą (rys. 12), a zależność ΔH od ΔP jest liniowa (rys. 13).

W badaniach jądrowego rezonansu paramagnetycznego Hoshino [13] zaobserwował zmianę kształtu linii JRP w punkcie Curie, gdy pole magnetyczne H tworzyło kąt 30° z osią b kryształu. Jednak na podstawie tych obserwacji nie można było wyciągnąć żadnych wniosków dotyczących ferroelektrycznego stanu kryształu TGS. Wielki postęp w tej dziedzinie stanowi praca Blinca

[15], który zbadał bardzo systematycznie kwadrupolowe efekty w widmie JRP deuteryzowanego kryształu TGS. Z badań tych wynika, że przy przejściu od stanu paraelektrycznego do ferroelektrycznego następuje rozszczepienie składowych pochodzących od glicyny I (rys. 14). Badania te potwierdzają wcześniejsze koncepcje dotyczące mechanizmu przepolaryzowania komórki elementarnej TGS. Wykazały one niemal namacalnie, że rolę uruchamiania przepolaryzowania (trigger) pełni wiązanie wodorowe O...H...O występujące między glicynami II i III. Zmiana położenia protonu (lub deuteru) powoduje przebudowę komórki, co w konsekwencji przesuwają glicynę I poza płaszczyznę $1/4b$ i $3/4b$ podczas wzrastania polaryzacji w kryształach TGS.

Zakończenie

Przedstawione tutaj wyniki badań ferroelektryków metodą radiospektroskopii wskazują wyraźnie, że metoda ta może być z powodzeniem stosowana do badania procesów molekularnych w tej grupie kryształów.

Znaleziona zależność doświadczalna między zmianami parametru struktury subtelnej widma ERP i zmianami polaryzacji spontanicznej wydaje się zależnością ogólną, gdyż potwierdzają ją badania wpływu pola elektrycznego przeprowadzone przez Völkela [7] oraz fakt, że zależność ta wykreślona dla KFCT: V^{2+} jest również wyznaczona przez linię prostą w całym obszarze zmienności D i P . Widzimy stąd wyraźnie (por. rys. 6), że znaleziona zależność ma ogólny charakter. Brak jednoczesnych pomiarów ERP i dielektrycznych utrudnia sprawdzenie tego wniosku w innych przypadkach.

Gdyby udało się w sposób wyraźny objaśnić anomalię temperaturową częstotliwości rezonansowej JRK występującą w ferroelektrykach, nastąpiłby znaczny postęp w omawianych badaniach. Dlatego podam tutaj pewną propozycję w tym względzie.

Wyrażenie uzyskane przez Kushidę, Benedeka i Bloembergena [21] zostało podane przy założeniu stałej wartości gradientu pola elektrycznego, a jego obserwowane zmniejszanie się z temperaturą tłumaczy się odchyleniem od kierunku równowagi, przy czym amplituda wychylenia jest proporcjonalna do temperatury. Wyrażenie uzyskane przy takich założeniach dobrze tłumaczy zmiany ν^{JRK} w kryształach takich jak Cu_2O lub w ferroelektrykach z dala od punktu Curie, lecz całkowicie zawodzi w obszarze przejścia fazowego. Gdyby założyć, że deformacja powodująca polaryzację spontaniczną komórki elementarnej ferroelektryka powoduje także deformację gradientu pola, w którym znajduje się interesujące nas jądro, usunęlibyśmy poprzednią trudność i nasze wyrażenie stosowałoby się również do ferroelektryków. Weźmy pod uwagę najprostszyp przypadk pola kubicznego. Potencjał takiego pola wzdłuż czterokrotnej osi symetrii zapisuje się w postaci

$$V_c = \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right). \quad (16)$$

Wartość $q_0 = \frac{\partial^2 V_c}{\partial z^2} = \frac{24}{5} z^2$. Widać stąd, że gradient jest kwadratową funkcją odległości od środka sześciangu. Ponieważ nie wiemy czy początkowa deformacja nie pojawia się skokowo w czasie przejścia do fazy ferroelektrycznej, dlatego nasz gradient rozwinemy na szereg w otoczeniu punktu odległego o z_0 od środka sześciangu

$$\frac{\partial^2 V_c}{\partial z^2}(z_0 + \xi) = \left(\frac{\partial^2 V_c}{\partial z^2}\right)_{z_0} + \frac{d}{dz}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right)_{z_0} \xi + \frac{1}{2} \frac{d^2}{dz^2}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right)_{z_0} \xi^2, \quad (17)$$

gdzie ξ jest deformacją zmieniającą się monotonicznie z obniżaniem się temperatury po przekroczeniu punktu Curie. Po zaniedbaniu członu kwadratowego, człon deformacyjny możemy zapisać w postaci:

$$q = q_0(1 + \bar{a}\xi)_{\text{def}}, \quad (18)$$

gdzie $\bar{a} = \frac{48 z_0}{5 q_0}$. Wyrażenie to jest podobne do wyrażenia podanego przez Bloembergena, a opisujące wpływ pola elektrycznego na częstość JRK [29]:

$$\Delta(eq)_{ij} = \sum_k R_{ijk} E_k + \text{człon piezoelektr.} \quad (19)$$

Po wprowadzeniu zaproponowanego członu deformacyjnego do wyrażenia (6) uzyskamy ostatecznie:

$$v = v_0(1 + a\xi)_{\text{def}}(1 - bT). \quad (20)$$

Wprowadzony człon deformacyjny niekoniecznie musi opisywać proste przesunięcie. Może on na przykład opisywać zmianę orientacji dipoli stanowiących otoczenie badanego jądra (patrz (14)). Jeżeli wprowadzona deformacja będzie proporcjonalna do $\sqrt{T_c - T}$, jak to ma miejsce w wielu ferroelektrykach, proponowana zależność będzie miała następującą wyraźną zależność od temperatury:

$$v = v_0(1 + A\sqrt{T_c - T})_{\text{def}}(1 + b(T_c - T)). \quad (21)$$

Wyrażenie to bardzo dobrze opisuje wyniki doświadczalne uzyskane przez Oja i współpracowników [17]. Uzyskana zależność ma bardzo ważne znaczenie dla badania tak jądrowego rezonansu kwadrupolowego, jak również dla elektronowego rezonansu paramagnetycznego, bowiem jak pokazał Burns [25], między stałą struktury subtelnej D widma ERP i ν^{JRK} istnieje prosta zależność liniowa. Pozwoli to więc wyjaśnić anomalie temperaturowe występujące w widmie ERP [30].

Do uzyskania pełnego powodzenia w zakresie omawianych badań niezbędne jest prowadzenie jednoczesnych badań radiospektroskopowych i dielektrycznych, co realizują zakłady poznańskie Instytutu Fizyki PAN.

Abstract: Magnetic resonance methods are discussed such as: electron paramagnetic resonance (EPR), nuclear paramagnetic resonance (NPR) and nuclear quadrupole resonance (NQR). An example of EPR-studies of ferroelectrics of the type of perovskite — GASH, KFCT, MASD and glycine ferroelectrics is given. The linear dependence between ΔH_{rez} and ΔP_s , which was observed in the case glycine crystals, is checked for several cases. A theoretical explanation of the temperature anomaly of the frequency observed in ferroelectrics in the vicinity of the Curie point is proposed.

Literatura

- [1] A. Lösche, W. Windsch, *Phys. Status Solidi*, **11**, K55 (1965).
- [2] J. Stankowski, *Acta Phys. Polon.*, **33**, 387 (1968); *Proc. Intern. Meeting on Ferroelectricity*, Vol. II (1966).
- [3] J. Stankowski, *Phys. Status Solidi*, **24**, 451 (1967).
- [4] J. Stankowski, S. Waplak, B. Sczaniecki, *Phys. Status Solidi*, **23**, K159 (1967).
- [5] D. E. O. Reilly, G. E. Schacher, *J. Chem. Phys.*, **43**, 4222 (1965).
- [6] D. E. O. Reilly, Tung Tsang, *Phys. Rev.*, **157**, 417 (1967).
- [7] G. Völkel, *Phys. Status Solidi*, **25**, K35 (1968).
- [8] A. W. Hornig, R. C. Rempel, H. E. Weaver, *Phys. Rev. Letters* **1**, 284 (1958); *J. Phys. Chem. Solids*, **10**, 1 (1959).
- [9] L. Ramai, G. A. De Mars, *Phys. Rev.*, **127**, 102 (1962).
- [10] T. Sakudo, H. Unoki, S. Maekawa, *J. Phys. Soc. Japan*, **18**, 313 (1963).
- [11] R. Blinc, *Proc. Intern. Meeting on Ferroelectr.*, Vol. II (1966).
- [12] G. E. Pake, *J. Chem. Phys.*, **50**, 104 (1953).
- [13] R. Hoshino, *J. Phys. Soc. Japan*, **17**, 119 (1962).
- [14] A. Losche, *Kerninduction*, Berlin 1958.
- [15] R. Blinc, *NIJS Report R-485* (1966).
- [16] A. Lösche, *Rev. Rom. Phys.*, **11**, 841 (1966).
- [17] T. Oja, R. A. Marino, J. P. Bray, *Phys. Rev. Letters*, **26A**, 11 (1967).
- [18] F. Herlach, *Helv. Phys. Acta*, **34**, 305 (1961).
- [19] R. R. Hewitt, *Phys. Rev.*, **121**, 45 (1961).
- [20] H. Bayer, *Z. Phys.*, **130**, 227 (1952).
- [21] T. Kushida, G. Benedek, N. Bloembergen, *Phys. Rev.*, **104**, 1364 (1956).
- [22] A. W. Hornig, E. T. Jaynes, H. E. Weaver, *Phys. Rev.*, **96**, 1703 (1954).
- [23] W. Low, S. Shaltiel, *Phys. Rev. Letters*, **1**, 51, 286 (1958).
- [24] A. W. Hornig, C. Rempel, H. E. Weaver, *Phys. Rev. Letters*, **1**, 284 (1958).
- [25] G. Burns, *Phys. Rev.*, **123**, 1634 (1961).
- [26] B. Sczaniecki, *Fiz. Diel. Rad.*, IV (1968).
- [27] W. Windsch, M. Welter, *Z. Naturforsch.*, **22a**, 1, 1967.
- [28] S. Waplak, J. Stankowski, *Acta Phys. Polon.* (in press).
- [29] N. Bloembergen, *Proc. 11th Coll. Ampere*, 1963.
- [30] J. Stankowski, *Phys. Stat. Solidi* (in press).

Roman S. Ingarden

Katedra Termodynamiki i Teorii Promieniowania
 Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu
 Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN

Temperatury wyższych rzędów w pompowaniu optycznym *

Higher Order Temperatures in Optical Pumping

Na pierwszej Konferencji Radiospektroskopii i Elektroniki Kwantowej w r. 1964 wygłosiłem referat plenarny o pojęciu temperatur wyższych rzędów i zastosowaniu tego pojęcia w elektronice kwantowej. Poza tym temat ten był przedstawiony w wielu publikacjach oryginalnych i przeglądowych (pierwsza praca oryginalna ukazała się w r. 1963 [1], artykuły przeglądowe [2]—[7]). Z tych względów wydaje się, że nie muszę dzisiaj rozpoczynać sprawy od nowa i że wystarczy skoncentrować się na ostatnio osiągniętych wynikach w tym zakresie. Po namyśle postanowiłem jednak przedstawić te problemy od samego ich początku w nowy sposób, co, mam nadzieję, pozwoli zrozumieć te sprawy nie tylko osobom już w nie wprowadzonym, ale także tym, które stykają się z tymi zagadnieniami po raz pierwszy.

Wiadomą jest rzeczą, że pojęcie tzw. temperatury empirycznej można wprowadzić w termodynamice fenomenologicznej przy pomocy tzw. zerowej zasady termodynamiki nazwanej tak przez Fowlera około roku 1931, np. [8], a także [9]. Używając sformułowania podanego ostatnio przez Lewa [9], str. 363, dla dwóch dowolnych stanów termodynamicznych x, y z pewnego zbioru stanów X (stanowiącego podzbiór pewnej skończeniowymiarowej przestrzeni rzeczywistej) mówimy, że x jest w *równowadze termicznej* z y i piszemy np. $x \Theta y$, jeżeli dwa układy termodynamiczne będące odpowiednio w stanach x i y nie wykazują w obserwacji żadnej zmiany, gdy układy te wprowadzić w kontakt termiczny. Z definicji wynika bezpośrednio symetryczność pojęcia równowagi termicznej, tzn.

1° jeżeli $x \Theta y$, to $y \Theta x$.

* Referat plenarny wygłoszony w dniu 22 kwietnia 1968 r. na III Ogólnopolskiej Konferencji *Radiospektroskopia i Elektronika Kwantowa* w Poznaniu, zorganizowanej przez Instytut Fizyki PAN.

Okazuje się, że doświadczenie wskazuje ponadto, że relacja Θ jest także zwrotna i przechodnia, tzn.

2° $x \Theta x$ dla każdego $x \in X$, oraz

3° jeżeli $x \Theta y$ i $y \Theta z$, to $x \Theta z$.

Ponieważ przez własności 1°—3° definiuje się w matematyce relację równoważności, *zerową zasadę termodynamiki* można wypowiedzieć krótko jako stwierdzenie, że równowaga termiczna jest relacją równoważności określoną w zbiorze X . Ze sformułowania tego wynika natychmiast, że zbiór X można rozłożyć na rozłączne klasy, zwane *klasami równoważności*, o tej własności, że w każdej z tych klas dwa dowolne stany są w równowadze termicznej. Następnie można wykazać na drodze matematycznej, np. [9], że wówczas zawsze można skonstruować (i to na nieskończenie wiele sposobów) taką funkcję rzeczywistą $f(x)$ na zbiorze X , że $x \Theta y$ zachodzi wtedy i tylko wtedy, gdy $f(x) = f(y)$. Wartość funkcji $f(x)$ dla danego x można nazwać *temperaturą empiryczną* τ tego stanu,

$$\tau = f(x), \quad (1)$$

przy czym istniejąca dowolność w wyborze funkcji f odpowiada dowolności wyboru skali temperatury. Równanie (1) jest często nazywane *równaniem stanu* układu termodynamicznego, przy czym stan x określony jest przy pomocy pewnej liczby zmiennych rzeczywistych zwanych *parametrami termodynamicznymi*. Jak dotąd sprawa wydaje się prosta i jako taka przedstawiana jest na ogół w podręcznikach termodynamiki, np. [10] str. 14. Jednakże owa prostota jest tylko pozorna, np. [9]. Okazuje się mianowicie przy bliższym zbadaniu matematycznym, że funkcja $f(x)$ może być w ogólnym przypadku tak nieregularna, że jej przydatność fizyczna, a przede wszystkim jej wyznaczalność doświadczalna może być najzupełniej wątpliwa. Funkcja ta bowiem może być nie tylko nieciągła i nieróżniczkowalna nawet w każdym punkcie, ale nawet niemierzalna, co jest już chyba najbardziej „niemoralną“ cechą funkcji w matematyce, [9], str. 364.

Spójrzmy na tę sprawę od innej strony. Wiadomo, że gdy mamy wielowymiarowy twór geometryczny, np. wewnątrz sześcianu jednostkowego w przestrzeni trójwymiarowej, to wszystkie punkty tego tworu można ponumerować przy pomocy jednej zmiennej rzeczywistej. Istotnie, wypiszmy np. współrzędne układu prostokątnego (o początku w jednym z wierzchołków sześcianu, a osiach skierowanych odpowiednio w kierunkach trzech krawędzi sześcianu przecinających się w tym wierzchołku) dla dowolnego punktu wewnętrznego sześcianu w postaci rozwinięcia dziesiętnego

$$\tau_1 = 0, a_1 a_2 a_3 \dots, \quad \tau_2 = 0, b_1 b_2 b_3 \dots, \quad \tau_3 = 0, c_1 c_2 c_3 \dots, \quad (2)$$

i skonstruujemy liczbę rzeczywistą o rozwinięciu dziesiętnym

$$\tau = 0, a_1 b_1 c_1 a_2 b_2 c_2 a_3 b_3 c_3 \dots \quad (3)$$

Jest oczywiste, że liczba τ jest bardzo nieregularną¹ funkcją punktu (τ_1, τ_2, τ_3) . Przykład ten nasuwa myśl, że występująca na ogół nieregularność funkcji (1) da się usunąć przez wprowadzenie zamiast jednej temperatury układu większej liczby temperatur $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$, tj. zamiast (1) układu równań

$$\tau_i = f_i(x) \quad (i = 1, \dots, n), \quad (4)$$

przy czym każda z funkcji f_i jest ciągła. Wszelka nieciągłość bowiem w równaniu stanu byłaby przerwą, czy dziurą w wykresie fazowym, nie mogłaby więc mieć interpretacji fizycznej. Powrót do postaci (1) jest zawsze możliwy, ale kosztem ciągłości funkcji f .

Istotnie, na możliwość wprowadzenia do termodynamiki większej liczby temperatur zwrócił po raz pierwszy uwagę ze statystycznego punktu widzenia Jaynes [11] wychodząc z założeń teorii informacji. W pracy jego jest mowa o temperaturach τ_i ze względu na różne wielkości fizyczne W_i ($i = 1, \dots, n$), mianowicie

$$\frac{1}{\tau_i} = \frac{\partial S}{\langle \partial W_i \rangle} \quad (i = 1, \dots, n), \quad (5)$$

gdzie S jest maksymalną entropią (informacją) przy danych wartościach średnich $\langle W_1 \rangle, \dots, \langle W_n \rangle$. Jaynes nie zauważył jednak, że aby tak określone temperatury były intensywne, tzn. spełniały zerową zasadę termodynamiki, wielkości W_i muszą być ekstensywne, czyli addytywne, tzn. rosnać liniowo przy liniowym powiększaniu układu (taką własność ma objętość lub energia przy założeniu słabych oddziaływań pomiędzy cząstkami). Poza tym w sformułowaniu Jaynesa nie jest bezpośrednio widoczne, czy można mówić o wielu temperaturach względem jednej wielkości fizycznej, np. względem energii, która gra w fizyce rolę wyróżnioną, bo jak gdyby steruje zmianami w czasie. W pracach [1] i [5] zostało pokazane, że oba warunki dają się zrealizować i że można np. uzyskać układ temperatur intensywnych względem energii, mianowicie przy pomocy wzoru

$$\frac{1}{\tau_i} = \frac{\partial S}{\partial U_i} \quad (i = 1, \dots, n), \quad (6)$$

gdzie U_i są kumulantami rzędu i energii układu. Kumulanty są addytywnymi momentami statystycznymi zdefiniowanymi przez norweskiego matematyka T. W. Thiego w r. 1903, patrz np. [5]. Do trzeciego rzędu włącznie kumulanty pokrywają się z dobrze znanymi centralnymi momentami potęgowymi, ogólnie opisują one fluktuacje rzędu i danej wielkości, przy czym w każdym rzędzie jest zachowana własność addytywności. Tak określone τ_i można nazwać *tem-*

¹ Funkcja ta jest nieciągła w każdym punkcie, natomiast jest jednoznaczna i jednoznacznie odwracalna. Znane są przykłady (krzywe Peano, Sierpińskiego itp.), które dają ciągle, ale nieodwracalne odwzorowanie tworu wielowymiarowego na prostą. Obie cechy (tj. ciągłość i odwracalność) nie dają się połączyć, gdyż wymiar geometryczny jest niezmiennikiem topologicznym.

peraturami energetycznymi rzędu i , przy czym dla $i = 1$ otrzymujemy zwyczajną temperaturę używaną dotychczas w termodynamice.

Po tym wprowadzeniu przejdźmy do zastosowania pojęcia temperatur wyższych rzędów do problemu pompowania optycznego. Nie powtarzając rzeczy zawartych już w niedawnych publikacjach [6], [7] ograniczę się do dokładniejszej niż w tych publikacjach dyskusji modelu pompowania optycznego po raz pierwszy rozważanego przez Louisella [12], s. 245, por. [13]. Model ten polega na rozważaniu jednodowej wnęki elektromagnetycznej, przy czym zachowanie się promieniowania w tej wnęcie opisane jest nie tylko przy pomocy warunku na średnią energię we wnęcie (warunek ten prowadzi do szumu termicznego), ale i przez inne warunki opisujące statystycznie wektor elektryczny i magnetyczny (warunki te charakteryzują „sygnał“ we wnęcie, który otrzymujemy przez odpowiednie pompowanie optyczne). Jak wiadomo, wektor elektryczny i magnetyczny we wnęcie da się przedstawić w postaci:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} p(t) \mathbf{u}(\mathbf{r}), \quad \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\mu\sqrt{\varepsilon}} q(t) (\nabla \times \mathbf{u}(\mathbf{r})), \quad (7)$$

gdzie $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ jest funkcją własną modu, a ε i μ są przenikalnością elektryczną i magnetyczną ośrodka zapelniającego wnękę (np. próżni). Współczynniki czasowe p i q dają wyrażenie na energię oscylatora związanego z danym modem o częstotliwości ω

$$H = \frac{1}{2} (p^2 + \omega^2 q^2). \quad (8)$$

W teorii kwantowej p i q są operatorami i spełniają relacje komutacyjne

$$[q, p] = i\hbar. \quad (9)$$

Po wprowadzeniu operatorów tworzenia a^+ i niszczenia a

$$q = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} (a^+ + a), \quad p = i\sqrt{\frac{\hbar\omega}{2}} (a^+ - a) \quad (10)$$

otrzymujemy

$$H = \frac{\hbar\omega}{2} (aa^+ + a^+a) = \hbar\omega \left(a^+a + \frac{1}{2} \right). \quad (11)$$

Eliminując energię zerową $\frac{\hbar\omega}{2}$, jako w tym wypadku nieistotną, mamy ostatecznie

$$H = \hbar\omega a^+ a. \quad (12)$$

Obecnie stawiamy następujące zagadnienie statystyczne: szukamy takiego operatora gęstości ρ , tj. takiego dodatnio określonego operatora hermitowskiego, że

$$\text{Tr } \rho = 1, \quad (13)$$

peraturami energetycznymi rzędu i , przy czym dla $i = 1$ otrzymujemy zwyczajną temperaturę używaną dotychczas w termodynamice.

Po tym wprowadzeniu przejdźmy do zastosowania pojęcia temperatur wyższych rzędów do problemu pompowania optycznego. Nie powtarzając rzeczy zawartych już w niedawnych publikacjach [6], [7] ograniczę się do dokładniejszej niż w tych publikacjach dyskusji modelu pompowania optycznego po raz pierwszy rozważanego przez Louisella [12], s. 245, por. [13]. Model ten polega na rozważaniu jednomodowej wnęki elektromagnetycznej, przy czym zachowanie się promieniowania w tej wnęce opisane jest nie tylko przy pomocy warunku na średnią energię we wnęce (warunek ten prowadzi do szumu termicznego), ale i przez inne warunki opisujące statystycznie wektor elektryczny i magnetyczny (warunki te charakteryzują „sygnał“ we wnęce, który otrzymujemy przez odpowiednie pompowanie optyczne). Jak wiadomo, wektor elektryczny i magnetyczny we wnęce da się przedstawić w postaci:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} p(t) \mathbf{u}(\mathbf{r}), \quad \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\mu\sqrt{\varepsilon}} q(t) (\nabla \times \mathbf{u}(\mathbf{r})), \quad (7)$$

gdzie $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ jest funkcją własną modu, a ε i μ są przenikalnością elektryczną i magnetyczną ośrodka wypełniającego wnękę (np. próżni). Współczynniki czasowe p i q dają wyrażenie na energię oscylatora związanego z danym modem o częstotliwości ω

$$H = \frac{1}{2} (p^2 + \omega^2 q^2). \quad (8)$$

W teorii kwantowej p i q są operatorami i spełniają relacje komutacyjne

$$[q, p] = i\hbar. \quad (9)$$

Po wprowadzeniu operatorów tworzenia a^+ i niszczenia a

$$q = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} (a^+ + a), \quad p = i\sqrt{\frac{\hbar\omega}{2}} (a^+ - a) \quad (10)$$

otrzymujemy

$$H = \frac{\hbar\omega}{2} (aa^+ + a^+a) = \hbar\omega \left(a^+a + \frac{1}{2} \right). \quad (11)$$

Eliminując energię zerową $\frac{\hbar\omega}{2}$, jako w tym wypadku nieistotną, mamy ostatecznie

$$H = \hbar\omega a^+ a. \quad (12)$$

Obecnie stawiamy następujące zagadnienie statystyczne: szukamy takiego operatora gęstości ρ , tj. takiego dodatnio określonego operatora hermitowskiego, że

$$\text{Tr } \rho = 1, \quad (13)$$

który maksymalizuje entropię (informację) bezwzględną

$$S = -k \text{Tr}(\rho \ln \rho) \quad (14)$$

przy następujących warunkach ubocznych (oprócz (13)):

$$\langle H \rangle = \text{Tr}(\rho H) = U, \quad (15)$$

$$\langle p \rangle = \text{Tr}(\rho p) = S_e, \quad \langle q \rangle = \text{Tr}(\rho q) = S_m, \quad (16)$$

$$\langle p^2 \rangle = \text{Tr}(\rho p^2) = \sigma_e^2 + S_e^2. \quad (17)$$

Można zauważyć, że warunki te określają również średnią wartość q^2 , a więc i standardowe odchylenie σ_m dla q , mianowicie z (8), (15) i (17) otrzymujemy

$$U = \frac{1}{2} [\sigma_e^2 + S_e^2 + \omega^2 (\sigma_m^2 + S_m^2)], \quad (18)$$

czyli

$$\sigma_m^2 = \frac{2U - \sigma_e^2 - S_e^2 - \omega^2 S_m^2}{\omega^2}. \quad (19)$$

Uogólnienie w stosunku do [12] i [13] polega na dodaniu warunku (17), który opisuje fluktuacje sygnału elektrycznego, a przez (19) również i fluktuacje sygnału magnetycznego.

Zagadnienie rozwiązuje się przy pomocy wyrażenia [14]

$$\rho = Z^{-1} \exp(-\beta H - \lambda_1 p - \lambda_2 q - \lambda_3 p^2), \quad (20)$$

gdzie

$$Z = \text{Tr}[\exp(-\beta H - \lambda_1 p - \lambda_2 q - \lambda_3 p^2)] = Z(\beta, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3), \quad (21)$$

a $\beta, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ są współczynnikami Lagrange'a związanymi z warunkami (15), (16) i (17). Zadanie polega na wyznaczeniu tych współczynników jako funkcji zadanych z doświadczenia wartości U, S_e, S_m i σ_e , oraz na obliczeniu funkcji rozkładu Z (21). Łatwo zauważyć, że oba te zadania dadzą się sprowadzić do zagadnień już rozwiązanych w [12], mianowicie przez wprowadzenie „efektywnego oscylatora“ i odpowiednią „renormalizację“ stałych [8] i [20]:

$$\beta' = \beta + 2\lambda_3, \quad \omega' = \omega \sqrt{\frac{\beta}{\beta + 2\lambda_3}} = \omega \sqrt{\frac{\beta}{\beta'}}. \quad (22)$$

Ostatecznie dochodzimy do następujących warunków na wyznaczenie stałych, patrz też [6] i [7]:

$$U = \frac{1}{2} (S_e^2 + \omega^2 S_m^2) + \frac{\hbar \omega'}{4} \left(1 + \frac{\omega^2}{\omega'^2}\right) \text{ctgh} \frac{\hbar \omega' \beta'}{2}, \quad (23)$$

$$S_e = -\frac{\lambda_1}{\beta'}, \quad S_m = -\frac{\lambda_2}{\omega'^2 \beta'}, \quad (24)$$

$$\sigma_e^2 = \frac{\hbar \omega'}{2} \text{ctgh} \frac{\hbar \omega' \beta'}{2}. \quad (25)$$

Ze względu na obecność funkcji $\operatorname{ctgh} x$, równania te są przestępne i ogólnie dadzą się rozwiązać łatwo na drodze numerycznej lub graficznej². Jednakże w przybliżeniu można je rozwiązać analitycznie w przypadku, gdy założymy, jak w [6] i [7], że efektywna temperatura energetyczna spełnia nierówność:

$$kT' = \frac{1}{\beta'} \gg \frac{1}{2} \hbar \omega', \quad (26)$$

czyli jest dużo większa od energii (efektywnego) drgania zerowego. Możemy wówczas skorzystać tylko z pierwszego wyrazu rozwinięcia

$$\operatorname{ctgh} x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots \quad (27)$$

zbieżnego w przedziale $|x| < \pi$, $x \neq 0$. Otrzymujemy ostatecznie

$$\beta = \frac{1}{\omega^2 \sigma_m^2}, \quad \lambda_1 = -\frac{S_e}{\sigma_e^2}, \quad \lambda_2 = -\frac{S_m}{\sigma_m^2}, \quad \lambda_3 = \frac{\omega^2 \sigma_m^2 - \sigma_e^2}{2\omega^2 \sigma_e^2 \sigma_m^2}, \quad (28)$$

gdzie posłużyliśmy się dla skrócenia wzorów związkiem (19). Równocześnie wyznaczają się stałe pomocnicze (22) jako:

$$\beta' = \frac{1}{\sigma_e^2}, \quad \omega' = \frac{\sigma_e}{\sigma_m}. \quad (29)$$

W końcu, również w przybliżeniu (26), mamy

$$Z = \frac{\sigma_e \sigma_m}{\hbar} = \frac{1}{\hbar \omega \sqrt{\beta(2\lambda_3 + \beta)}}. \quad (30)$$

Łatwa dyskusja [14] pokazuje, że przypadek braku pompowania optycznego odpowiada następującym wartościom parametrów:

$$U = kT, \quad S_e = 0, \quad S_m = 0, \quad \sigma_e^2 = kT, \quad \sigma_m^2 = \frac{kT}{\omega^2}, \quad (31)$$

gdzie T jest temperaturą promieniowania we wnęce. Natomiast w przypadku rozważanym w [6] i [7] (tj. bez zadanej dyspersji σ_e) mamy

$$U = kT, \quad S_e = \frac{T}{T_e}, \quad S_m = \frac{T}{T_m}, \quad \sigma_e^2 = kT, \quad \sigma_m^2 = \frac{kT}{\omega^2}, \quad (32)$$

gdzie T_e i T_m są odpowiednio temperaturami: elektryczną i magnetyczną zdefiniowanymi w [6] i [7] we wzorze (54)³. W ogólnym, rozważanym obecnie przypadku, mamy 4 temperatury, 3 pierwszego rzędu: energetyczną T , elektryczną T_e , i magnetyczną T_m , oraz 1 drugiego rzędu elektryczną $T_e^{(2)}$ gdzie

$$kT_e^{(2)} = \frac{2\sigma_e^2 \sigma_m^2 \omega^2}{\omega^2 \sigma_m^2 - \sigma_e^2}. \quad (33)$$

² Ścisłe rozwiązanie analityczne dla ogólniejszego zagadnienia zostało podane w pracy R. S. Ingarden, *Acta Phys. Polon.* (1969), w druku; Preprint Nr 60, UMK, Toruń 1969, (dodane w korekcie).

³ W wersji polskiej [7] w pierwszej części tego wzoru jest błąd drukarski (należy przedstawić S_e i T).

Używając temperatur zamiast mnożników Lagrange'a otrzymamy z (20), (28) i (30)

$$\rho = \hbar\omega \sqrt{\frac{1}{kT} \left(\frac{2}{kT_e^2} + \frac{1}{kT} \right)} \exp \left[-\frac{H}{kT} + \frac{p}{kT} + \frac{q}{kT_m} - \frac{p^2}{kT_e^{(2)}} \right]. \quad (34)$$

Dla przypadku sprzężenia pola elektromagnetycznego z elektronami, a więc dla modelu bardziej realistycznego, występuje istotna nieliniowość w teorii i dlatego musi on być dyskutowany metodami numerycznymi, patrz np. [15]. Również i do tego przypadku jednak można przenieść ideę temperatur różnych rodzajów i rzędów, co, jak się wydaje, mogłoby się przyczynić do dalszego rozwoju teorii pompowania optycznego i elektroniki kwantowej.

Abstract: After an introduction of the concept of higher order temperatures by means of a new method, a discussion of a generalized Louisell's model of optical pumping (the „signal plus noise” problem) is presented. In this model one considers an electromagnetic cavity with only one mode of oscillation whose state of motion is described statistically by such a density operator which maximizes entropy by four prescribed mean values: of energy, of electric vector, of magnetic vector, of square of the electric vector. The latter condition which defines fluctuation of the signal is new in comparison to Louisell's discussion. Finally, one obtains 4 generalized temperatures: 3 of the first order (energetic, electric and magnetic) and 1 of the second order (electric).

Literatura

- [1] R. S. Ingarden, *Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Math. Astron. Phys.*, **11**, 541 (1963).
- [2] R. S. Ingarden, *Physics and Techniques of low Temperatures*, Proc. 3rd Reg. Conf. held in Prague 1963, Czechosl. Acad. Sci., Prague 1964, str. 45.
- [3] R. S. Ingarden, *Postępy Fizyki*, **15**, 287 (1964).
- [4] R. S. Ingarden, *Fortschr. Phys.*, **12**, 567 (1964).
- [5] R. S. Ingarden, *Fortschr. Phys.*, **13**, 755 (1965).
- [6] R. S. Ingarden, *Ann. Inst. Poincaré*, **8**, 1 (1968).
- [7] R. S. Ingarden, *Postępy Fizyki*, **19**, 43 (1968).
- [8] A. Sommerfeld, *Thermodynamik und Statistik*, ed. by F. Bopp and J. Meixner, 2nd ed., Akad. Verlagsges., Leipzig, 1962.
- [9] J. S. Lew, *J. Math. Anal. Appl.*, **16**, 363 (1966).
- [10] K. Zalewski, *Wykłady z termodynamiki fenomenologicznej i statystycznej*, PWN, Warszawa 1966.
- [11] E. T. Jaynes, *Phys. Rev.*, **106**, 620 (1957).
- [12] W. H. Louisell, *Radiation and Noise in Quantum Electronics*, Mc Graw-Hill, New York 1964.
- [13] W. R. Bennett, *Proc. I. R. E.*, **44**, 609 (1956).
- [14] J. Krełowski, Praca magisterska, UMK, Toruń 1968.
- [15] H. Risken, *Zur Statistik des Laserlichtes*, *Fortschr. Phys.*, **16**, 261 (1969).

W. I. Karpman, E. M. Kruszkal

Institut Fizyki Jądrowej
Nowosybirsk

O falach modulowanych w nieliniowych ośrodkach dyspersyjnych *

Modulated Waves in Nonlinear Dispersive Media

1. Równania podstawowe

W pracach Whithama [1, 2] rozwinięta została ogólna metoda uśrednionego opisu fal niestacjonarnych w nieliniowych ośrodkach dyspersyjnych. Metoda ta może być stosowana w tych przypadkach, gdy falę niestacjonarną można z dostateczną dokładnością przedstawić jako quasistacjonarną, z powoli zmieniającymi się w czasie i w przestrzeni amplitudą, długością fali itd.

Jak wiadomo, istnienie nieliniowych fal stacjonarnych (tzn. fal, gdzie wszystkie oscylujące wielkości są tylko funkcjami od $x - vt$) jest możliwe tylko dzięki oddziaływaniu efektów nieliniowych i dyspersyjnych (np. w zwykłej gazodynamice nie istnieją dokładne, stacjonarne rozwiązania równań Eulera). W przypadku okresowej fali stacjonarnej o długości fali λ wygodnie jest wprowadzić fazę drgań $\theta = kx - \omega t$, gdzie $k = 2\pi/\lambda$, a $\omega = kv$; wówczas wszystkie oscylujące wielkości można przedstawić jako okresowe funkcje fazy θ (z okresem 2π). Przy tym częstość fali nieliniowej ω zależy nie tylko od liczby falowej k , lecz i od innych wielkości, które w liniowym przybliżeniu uważa się za małe (np. od amplitudy fali a itd.). Zależność tę można na ogół łatwo znaleźć rozpatrując okresowe rozwiązania pełnego układu równań, zależące od x i t tylko poprzez fazę $\theta = kx - \omega t$. W dalszych rozważaniach ograniczymy się do przypadku, gdy częstość ω zależy tylko od jednego nieliniowego parametru-amplitudy a . Taką zależność

$$\omega = \omega(k^2, a^2) \quad (1.1)$$

(zakładamy dla prostoty, że ośrodek jest izotropowy) będziemy nazywali nieliniowym równaniem dyspersyjnym. Poza tym będziemy rozpatrywali fale

* Referat wygłoszony na III Ogólnopolskiej Konferencji *Radiospektroskopia i Elektronika Kwantowa*, Poznań 1968.

o dostatecznie małej (lecz skończonej) amplitudzie tak, aby można było ograniczyć się do uwzględnienia tylko dwu pierwszych członów rozkładu równania dyspersyjnego (1.1) wg potęg a^2 , tzn.

$$\omega \approx \omega_0(k^2) + \left(\frac{\partial \omega}{\partial a^2}\right)_0 a^2, \quad (1.2)$$

gdzie $\omega_0(k^2)$ określa prawo dyspersji w przybliżeniu liniowym.

W niniejszej pracy rozpatrujemy procesy modulacyjne w nieliniowych falach niestacjonarnych, gdzie amplituda, długość fali itd. zmieniają się dostatecznie powoli na odległościach rzędu długości fali i w czasie rzędu okresu drgań. Wówczas podstawowe interesujące nas zagadnienia będą leżały poza obszarem stosowalności „adiabatycznego” przybliżenia Whithama-Lighthilla [1, 2, 3]. Zauważmy, że w przypadku, gdy można zaniedbać nieliniowe człony wyższego rzędu niż a^2 , równania podstawowe dla powoli zmieniających się wielkości w przybliżeniu „adiabatycznym” można otrzymać wychodząc nie z ogólnego formalizmu Whithama, lecz z bardziej elementarnej metody eykonału (patrz np. [4]).

Rozpatrzmy jako przykład falę mało różniącą się od stacjonarnej (ostatnia ma parametry ω_0 , k_0 , a_0 spełniające równanie dyspersyjne (1.1)). Wówczas fazę fali można napisać w postaci:

$$\theta(\vec{r}, t) = k_0 x - \omega_0 t + \varphi(\vec{r}, t), \quad (1.3)$$

gdzie $\varphi(\vec{r}, t)$ jest dodatkiem do fazy, uwarunkowanym niestacjonarnością. Uwzględniając w równaniu (1.2)

$$\begin{aligned} \omega(\vec{r}, t) &= -\theta_t = \omega_0 - \varphi_t \\ k(\vec{r}, t) &= \vec{\nabla} \theta(\vec{r}, t) = \vec{k}_0 + \vec{\nabla} \varphi(\vec{r}, t) \\ a &= a(\vec{r}, t) \end{aligned} \quad (1.4)$$

i ograniczając się do członów drugiego rzędu względem a , $\vec{\nabla} \varphi/k_0$ otrzymujemy:

$$\varphi_t + u_0 \varphi_x + \frac{1}{2} u'_0 \varphi_x^2 + \frac{u_0}{2k_0} (\vec{\nabla}_\perp \varphi)^2 + \left(\frac{\partial \omega}{\partial a^2}\right)_0 (a^2 - a_0^2) = 0, \quad (1.5)$$

gdzie

$$\begin{aligned} u_0 &= \left(\frac{\partial \omega}{\partial k}\right)_{k=k_0, a=0} \\ u'_0 &= \left(\frac{\partial^2 \omega}{\partial k^2}\right)_{k=k_0, a=0} \end{aligned} \quad (1.6)$$

Jako drugie równanie przyjmujemy równanie ciągłości:

$$\frac{\partial a^2}{\partial t} + \text{div}(\vec{u}_E a^2) = 0.$$

W naszym przybliżeniu, dla prędkości przenoszenia energii u_E możemy przyjąć, że

$$u_E(k, a^2) \approx u_E(k, 0) = \frac{\partial \omega(k, 0)}{\partial k},$$

tzn. możemy uważać ją za równą prędkości grupowej w liniowym przybliżeniu (w ogólności prędkości te są różne [13]). Należy przy tym uwzględnić, że k określone jest równaniem (1.4). W rezultacie, przy przyjętym stopniu dokładności otrzymujemy:

$$\frac{\partial a^2}{\partial t} + u_0 \frac{\partial a^2}{\partial x} + u'_0 \frac{\partial (\varphi_x a^2)}{\partial x} + \frac{u'_0}{k_0} \vec{V}_\perp (\vec{V}_\perp \varphi a^2) = 0, \quad (1.7)$$

gdzie u_0 i u'_0 określone są przez (1.6).

Układ równań (1.5), (1.7) określa w zupełności ewolucję wielkości $a(\vec{r}, t)$, $\varphi(\vec{r}, t)$. Łatwo można wykazać, że jest ona równoważna odpowiednim równaniom dla fal o małej amplitudzie otrzymanym przez Lighthilla [3], który wychodził z ogólnego formalizmu Whithama.

W przypadku jednowymiarowym, gdy wszystkie wielkości zależą tylko od x i t , wygodnie jest przejść do nowych zmiennych

$$\xi = x - u_0 t, \quad \tau = u'_0 t, \quad (1.8)$$

gdzie ξ jest współrzędną w układzie odniesienia, poruszającym się z „niezaburzoną“ prędkością grupową u_0 . Wówczas równania (1.5), (1.7) przyjmują postać:

$$\varphi_t + \frac{1}{2} \varphi_\xi^2 + \frac{1}{u'_0} \left(\frac{\partial \omega}{\partial a^2} \right)_0 (a^2 - a_0^2) = 0 \quad (1.9)$$

$$(a^2)_\tau + (a^2 \varphi_\xi)_\xi = 0$$

analogiczną jak równania hydrodynamiczne, gdzie $\varphi(\xi, \tau)$ jest potencjałem prędkości, rolę gęstości spełnia wielkość a^2 , a „adiabatyczna ściśliwość“ określona jest wyrażeniem

$$\alpha = - \frac{a_0^2}{u'_0} \left(\frac{\partial \omega}{\partial a^2} \right)_0 \quad (1.10)$$

natomiast kwadrat prędkości dźwięku wynosi $c_s^2 = -\alpha$. Wynika stąd, że dla stabilności fali płaskiej względem małych zmian fazy i amplitudy konieczne jest, aby wielkość c_s^2 była dodatnia, tzn. $\alpha < 0$. W przeciwnym wypadku rozpatrywana fala płaska będzie niestabilna. Wynik ten po raz pierwszy otrzymał Lighthill [3]. Zauważmy, że dla zastosowania tego kryterium stabilności należy znać tylko nieliniowe równanie dyspersyjne w postaci (1.2).

Oczywiste jest, że w przypadku niestabilności ($\alpha > 0$) równania (1.9) stają się nieprzydatne, ogólnie mówiąc, już przy niewielkich wartościach τ i dla prawidłowego opisanie procesów niestacjonarnych należy je uzupełnić członami zawierającymi wyższe pochodne od powoli zmiennych wielkości, które opusz-

czono w wyprowadzeniu równania (1.9), i które również opuszcza się w „adiabaticznym” przybliżeniu Whithama. Należy również zauważyć, że równania (1.9) stają się nieprzydatnymi przy dostatecznie dużych τ również w przypadku gdy wielkość $c_g^2 = -a$ jest dodatnia, ponieważ nieliniowy wzrost stromości profilu fali prowadzi do powstawania „fal uderzeniowych” [1, 5]. Wystąpienie wielkich gradientów pola w tym przypadku wymaga również uwzględnienia członów z wyższymi pochodnymi. Człony te można otrzymać najprościej w sposób następujący. Rozpatrzmy wielkość

$$\Phi = \Psi(\vec{r}, t) \exp[i(k_0 x - \omega_0 t)] \quad (1.11)$$

gdzie

$$\Psi(\vec{r}, t) = a(\vec{r}, t) \exp[i\varphi(\vec{r}, t)].$$

Rzeczywista część Φ opisuje rozpatrywane fale w przypadku dostatecznie małych amplitud. W liniowym przybliżeniu wielkość Φ spełnia równanie

$$[\hat{k}^2 - F_0(\hat{\omega})]\Phi = 0, \quad (1.12)$$

gdzie

$$\hat{k} = i\nabla, \quad \hat{\omega} = -i\frac{\partial}{\partial t}$$

a $k^2 = F_0(\omega)$ jest prawem dyspersji w przybliżeniu liniowym (tzn. funkcja $F_0(\omega)$ jest odwrotna w stosunku do $\omega_0(k^2)$ w równaniu (1.2)). Jeżeli zespolona amplituda (1.11) zmienia się dostatecznie powoli, wówczas można napisać.

$$F_0(\hat{\omega})\Phi = \left[F_0(\omega_0)\Psi + iF_0'(\omega_0)\frac{\partial\Psi}{\partial t} - \frac{1}{2}F_0''(\omega_0)\frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2} + \dots \right] \exp[i(k_0 x - \omega_0 t)], \quad (1.13)$$

gdzie kropki oznaczają człony z trzecią i wyższymi pochodnymi. Podstawiając (1.13) do (1.12) i biorąc pod uwagę, że

$$k_0^2 = F_0(\omega_0), \quad F_0'(\omega_0) = 2\frac{k_0}{u_0}, \quad F_0''(\omega_0) = 2\frac{u_0 - k_0 u_0'}{u_0^2 u_0'}$$

otrzymujemy z dokładnością do członów zawierających drugie pochodne po x i t włącznie (w przybliżeniu tym można zamienić A_{tt} na $u_0^2 A_{xx}$).

$$2ik_0(\Psi_t + u_0\Psi_x) + k_0 u_0' \Psi_{xx} + u_0 \Delta_{\perp} \Psi = 0 \quad (1.14)$$

Podstawiając wyrażenie (1.11) i biorąc część rzeczywistą otrzymujemy

$$\varphi_t + u_0 \varphi_x + \frac{1}{2} \left[u_0' \varphi_x^2 + \frac{u_0}{k_0} (\nabla_{\perp} \varphi)^2 \right] - \frac{u_0'}{2a} a_{xx} - \frac{u_0}{2k_0 a} \Delta_{\perp} a = 0. \quad (1.15)$$

Urojona część (1.14) dokładnie zgodna jest z (1.7). Istnieją dwie podstawowe różnice między równaniami (1.15) i (1.5). Po pierwsze — równanie (1.15) nie zawiera członów proporcjonalnych do a^2 . Jest to związane z tym, że równanie to otrzymano z liniowego równania (1.12). Po drugie — równanie (1.15) zawiera drugie pochodne a po współrzędnych, których brak w równaniu (1.5). Jeśli wychodzilibyśmy, jak wyżej, z metody „optyki geometrycznej” wówczas

podstawiając wyrażenia (1.4) do liniowego równania dyspersyjnego otrzymalibyśmy równania (1.15) bez drugich pochodnych.

Tak więc z zestawienia równań (1.15) i (1.5) wynika, że równanie dla φ przy uwzględnieniu nieliniowych członów rzędu a^2 i członów z pochodnymi do drugiego stopnia włącznie powinno mieć postać

$$\varphi_t + u_0 \varphi_x + \frac{1}{2} \left[u_0' \varphi_x^2 + \frac{u_0}{k_0} (\nabla_{\perp} \varphi)^2 \right] + \left(\frac{\partial \omega}{\partial a^2} \right)_0 (a^2 - a_0^2) - \frac{u_0'}{2a} a_{xx} - \frac{u_0}{2k_0 a} \Delta_{\perp} a = 0. \quad (1.16)$$

Równania (1.16) i (1.7) tworzą pełny układ równań, zawierających człony poprawkowe, nieuwzględniane w „adiabatycznym“ przybliżeniu Whithama. Człony z drugimi pochodnymi mogą być przy tym tego samego rzędu wielkości co człony rzędu a^2 (w przypadku dostatecznie dużych gradientów¹).

Zauważmy również, że układ równań (1.16) i (1.7) można zapisać w formie jednego równania dla zespolonej amplitudy $\psi(\vec{r}, t)$, określonej w (1.11), a mianowicie

$$i \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} + u_0 \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) + \frac{u_0'}{2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{u_0}{2k_0} \Delta_{\perp} \psi + \left(\frac{\partial \omega}{\partial a^2} \right)_0 (|\psi|^2 - |\psi_0|^2) \psi = 0 \quad (1.17)$$

Współczynniki równań układu (1.16), (1.7) lub równania (1.17) w zupełności określone są nieliniowym równaniem dyspersyjnym (1.2). Dlatego fale o różnym charakterze można rozpatrywać z jednego punktu widzenia. Np. w optyce nieliniowej, gdzie wyrażenie dla przenikalności dielektrycznej ma postać

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (1 + \varepsilon' |E|^2),$$

a E jest natężeniem pola, nieliniowe równanie dyspersyjne jest

$$\omega = \frac{kc}{\sqrt{\varepsilon}} \approx \frac{kc}{\varepsilon_0} \left[1 - \frac{\varepsilon'}{2} |E_0|^2 \right]$$

i równanie (1.17) przekształca się w uśrednione równanie dla pola elektrycznego, opisujące efekty automodulacji i autokolimacji [6, 7].

Jako drugi przykład rozpatrzmy model nieliniowego dielektryka, gdzie związek między polaryzacją P i natężeniem pola E określa się równaniem

$$\begin{aligned} P_{tt} + \omega_0^2 P - \beta P^3 &= \frac{\omega_p^2}{4\pi} E \\ E_{tt} - c^2 \Delta E &= 4\pi P_{tt} \end{aligned} \quad (1.18)$$

(Model taki rozważano w pracy [5]). Rozpatrując rozwiązania stacjonarne układu (1.18) tj. przyjmując, że E i P są periodycznymi funkcjami tylko od

¹ Równanie (1.16) można było oczywiście otrzymać metodą uśrednienia przez uwzględnienie przybliżenia następnego po adiabatycznym, lecz pragnęliśmy przeprowadzić bardziej pogłębione wyprowadzenie, pozwalające wyraźniej podkreślić sens fizyczny poszczególnych członów.

$\theta = kx - \omega t$ (z okresem 2π) otrzymujemy nieliniowe równanie dyspersyjne w postaci

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \left[\varepsilon_0(\omega) + \frac{3\beta\omega_p^6}{8(4\pi)^2(\omega_0^2 - \omega^2)^4} |E_0|^2 + \dots \right] \quad (1.19)$$

$$\varepsilon_0(\omega) = 1 - \omega_p^2/(\omega_0^2 - \omega^2).$$

Jeżeli wielkość (1.6) wyrażamy za pomocą pochodnych k^2 po ω i wyliczamy je z (1.19), po czym podstawiamy do (1.16) i (1.7), wówczas otrzymujemy równania dla słabomodulowanych fal, zgodne z równaniami podstawowymi pracy [5]. Analogicznie otrzymać można równania dla nieliniowych fal modulowanych w innych ośrodkach (plazmie, akustyce itd.). Istotne jest przy tym, że w rozpatrywanym przybliżeniu równania te mają postać (1.17), analogiczną do odpowiedniego równania optyki nieliniowej, co daje możliwość bezpośredniego przeniesienia na te ośrodki wyników, otrzymanych w nieliniowej optyce (ostatnie można znaleźć w pracach przeglądowych [6, 7]).

2. Automodulacja niestabilnej fali płaskiej

Rozpatrzmy falę modulowaną w kierunku jej rozchodzenia się (oś x). W zmiennych (1.8), tzn. w układzie odniesienia poruszającym się z prędkością grupową u_0 , równania (1.16) i (1.7) przyjmują postać

$$\varphi_\tau + \frac{1}{2} \varphi_\xi^2 - a(a^2 - a_0^2)/a_0^2 - a_{\xi\xi}/2a = 0 \quad (2.1)$$

$$(a^2)_\tau + (\varphi_\xi a^2)_\xi = 0,$$

gdzie a jest parametrem określonym w (1.10). Jeżeli $a < 0$, układ (2.1) jest analogiczny jak równania „hydrodynamiki z dyspersją“. Rolę gęstości odgrywa tutaj a^2 . Rozpatrzmy początkowo małe wahania amplitudy i fazy tj. fale modulacyjne rozprzestrzeniające się na „fonie“ fali płaskiej ($a - a_0 \ll a_0$, $\varphi \ll 1$). Odpowiednie równanie dyspersyjne ma postać

$$\Omega = (\kappa^2 - 4a)^{1/2} \kappa/2, \quad (2.2)$$

gdzie Ω jest częstością, a κ liczbą falową drgań.

Dla $a < 0$ i niewielkich różnicach $a - a_0$ układ (2.1) można sprowadzić do równania Kortwega-de Vriesa

$$v_\tau + \left(\sqrt{-a} + \frac{3}{2}v \right) v_\xi - \frac{1}{8\sqrt{-a}} v_{\xi\xi\xi} = 0 \quad (v = \varphi_\xi), \quad (2.3)$$

które rozpatrywano w szeregu prac (np. [9, 10]). Jeżeli w pierwszym równaniu (2.1) zaniedbamy wyrazy z $a_{\xi\xi}$, co odpowiada „adiabatycznemu“ przybliżeniu Whithama, to z (2.1) wynika równanie (2.3) bez ostatniego członu, tj. równanie dla fali prostej. Przebieg ostatniej, jak wiadomo, przy dostatecznie dużych τ

staje się niejednoznaczny, natomiast przebieg rozwiązania równania Kortwega-de Vriesa przy dużych τ rozpada się na odosobnione fale (solitony)² i drobne oscylacje, które szczegółowo opisano w [10b].

Daje to wyobrażenie o tym co otrzymuje się zamiast fal uderzeniowych w przypadku gdy $\alpha < 0$ (choć równanie (2.3) wynika z układu (2.1) przy niezbyt dużych $a - a_0$, obraz jakościowy jest prawdziwy również w przypadku ogólnym).

Przy $\alpha > 0$ częstość Ω staje się czysto urojona gdy

$$\kappa^2 < \kappa_0^2 = 4\alpha \quad (2.4)$$

tj. fale modulacyjne z liczbami falowymi mniejszymi od krytycznej wielkości κ_0 są niestabilne. Wynik ten w optyce nieliniowej otrzymali Biespałow i Talałow [11]. Dla dowolnych ośrodków dyspersyjnych analogiczny rezultat, jak wspomniano wyżej, otrzymał po raz pierwszy Lighthill [3] wychodząc z równań równoważnych układowi (2.1), lecz bez członu z $a_{\xi\xi}$. Przy opuszczeniu tego członu, zamiast (2.2) otrzymalibyśmy $\Omega = \sqrt{-\alpha}$ tj. $\kappa_0 = 0$. Tym niemniej bez członu z $a_{\xi\xi}$ nie można przeprowadzić poprawnej analizy rozwoju modulacyjnej niestabilności. Jakościowe rezultaty tej analizy na podstawie równań (2.1) podane są w skrócie w komunikacie [12]. Poniżej zagadnienie to zostanie rozpatrzone bardziej szczegółowo. Podamy również wyniki całkowania liczbowego, pozwalające przedstawić ogólny obraz przy dostatecznie dużych τ .

Wyjdziemy z układu (2.1), zakładając że $\alpha > 0$. Rozwiązanie tych równań, odpowiadające płaskiej fali $\Phi = a_0 \exp[i(k_0 x - \omega_0 t)]$ ma postać $a = a_0$, $\varphi = 0$. Rozważmy teraz rozwiązanie układu (2.1) przy warunkach początkowych

$$\varphi(\xi, 0) = 0 \quad a(\xi, 0) = a_0[1 + f(\xi)], \quad (2.5)$$

gdzie $f(\xi)$ jest funkcją zanikającą gdy $|\xi| \rightarrow \infty$. Założymy, że $f(\xi)$ jest dostatecznie mała, tak że początkową ewolucję zaburzenia można prześledzić, wychodząc z linearyzowanych równań (2.1). Ich rozwiązanie przy warunkach początkowych (2.5) ma postać:

$$a(\xi, \tau) = a_0 + \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} d\kappa A(\kappa) \cos[\kappa\xi - \Omega(\kappa)\tau], \quad (2.6)$$

gdzie $\Omega(\kappa)$ określono w (2.2), a

$$A(\kappa) = a_0 \int_0^{\infty} f(\xi) \cos(\kappa\xi) d\xi \quad (2.7)$$

przy tym funkcję $f(\xi)$ w (2.5) uważa się dla prostoty za parzystą. Rozpatrzmy asymptotyczne zachowanie się całki (2.6) przy dużych ξ i τ . Nie będziemy tutaj wypisywać obszernego wyrażenia ogólnego, lecz ograniczymy się dla

² W rozpatrywanym przypadku będą to odosobnione fale „rozrzedzenia“, ponieważ współczynnik przy $v_{\xi\xi\xi}$ w równaniu (2.3) jest ujemny [10b].

dwu skrajnych przypadków małych i dużych ξ ($\xi \ll \kappa_0\tau$ i $\xi > \kappa_0\tau$, gdzie κ_0 określono w (2.4)). W pierwszym przypadku otrzymamy

$$a(\xi, \tau) \approx a_0 + \text{const.} \exp(\alpha\tau/4) \cos(\sqrt{2a\xi} + \delta) \quad (2.8)$$

$$\xi \ll \kappa_0\tau,$$

gdzie wielkości const. i δ określone są warunkami początkowymi³.

Przy dużych $\xi/\kappa_0\tau$ asymptotę wyrażenia (2.6) łatwo otrzymać stosując metodę stacjonarnej fazy. Podstawowy wkład w całkę wnoszą w tym wypadku obszary leżące w otoczeniu wielkości κ , spełniające warunek

$$\frac{d\Omega}{d\kappa} = \frac{2\kappa^2 - \kappa_0^2}{2\sqrt{\kappa^2 - \kappa_0^2}} = \left| \frac{\xi}{\tau} \right| \quad (2.9)$$

Rozwiązanie równania (2.9) ma postać

$$\kappa \approx |\xi/\tau|, \quad \kappa \approx \kappa_0(1 + \kappa_0^2\tau^2/4\xi^2). \quad (2.10)$$

W rezultacie otrzymujemy następujące wyrażenie asymptotyczne:

$$a(\xi, \tau) \approx a_0 + \text{Re}\{(1/\pi\tau)^{1/2} A(\xi/\tau) \exp[i(\xi^2/2\tau - \pi/4)] +$$

$$+ (\kappa_0^3\tau^2/2\pi|\xi|^3)^{1/2} A(\kappa_0) \exp[i(\kappa_0\xi + \kappa_0^3\tau^2/4|\xi| + \pi/4)]\}$$

$$(|\xi| \gg \kappa_0\tau). \quad (2.11)$$

Poprawka do a_0 opisuje fale modulacyjne rozprzestrzeniające się od środka z prędkością grupową równą, zgodnie z (2.9), ξ/τ .

Tak więc, ogólny obraz rozwoju modulacji (2.5) w początkowym okresie wygląda następująco [12]. W obszarze centralnym ($|\xi| \ll \kappa_0\tau$) wytwarzają się długofalowe oscylacje amplitudy o liczbach falowych $\kappa \sim \kappa_0$. W miarę wzrostu τ przybliżenie liniowe traci na sile i eksponencjalny wzrost amplitud ustaje. Jednak głębokość modulacji w tym obszarze w miarę upływu czasu wzrasta i fala rozpada się na pakiety falowe. Prócz tego od granic głęboko przemodulowanego obszaru rozprzestrzeniają się fale modulacyjne. Przy dostatecznie dużych ξ , gdzie prawdziwa jest asymptota (2.11), ich liczby falowe (2.10) stają się większe od wartości krytycznej. Dlatego leżą one w obszarze stabilności (patrz (2.4)). Fale modulacyjne w obszarze pośrednim mają składowe z $\kappa < \kappa_0$ i dlatego są niestabilne; dają one początek nowym zgęszczeniom falowym. Tak więc szerokość obszaru rozpadającego się na pakiety falowe zwiększa się ze wzrostem τ .

Ogólny widok profilu przy niezbyt dużych τ , gdy szerokość głęboko przemodulowanego obszaru jeszcze jest niewielka, wygląda w przybliżeniu tak, jak to pokazuje rysunek w pracy [12].

³ Zakres stosowalności wyrażenia (2.8) ograniczony jest wielkością τ , jednak zawsze można wybrać na tyle małe zaburzenia $f(\xi)$, określające wielkość const. w (2.8), aby drugi człon pozostał dostatecznie mały nawet przy $\alpha\tau \sim 1$ tak, że w obszarze ξ , gdzie stosuje się wyrażenie (2.8), będzie układać się kilka oscylacji z długościami fal rzędu $2\pi/\kappa_0$.

Przy dużych τ proces automodulacji był prześladowany za pomocą liczbowego całkowania równań wyjściowych (krótki opis podany jest w DODATKU). Dla początkowego zaburzenia $f(\xi)$ w (2.5) przyjęto wyrażenie

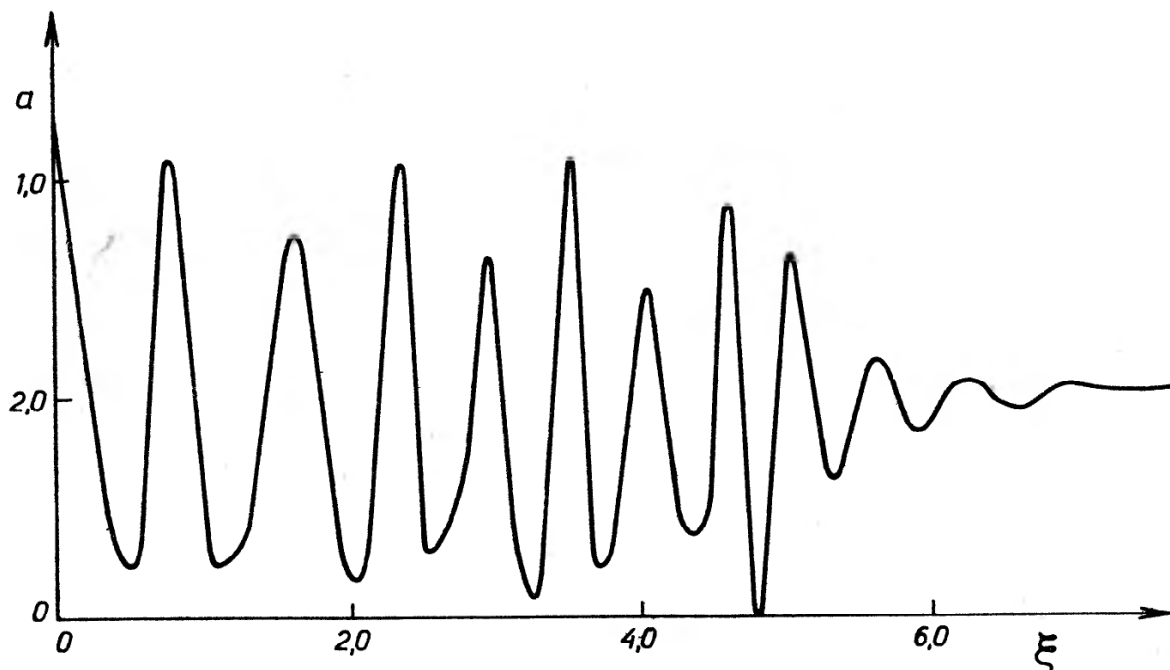
$$f(\xi) = \gamma[\exp(-\xi^2/l^2)]. \quad (2.13)$$

Przebieg rozwiązania przedstawiony jest na rys. 1. Odpowiada on parametrom

$$\begin{aligned} a_0 = 1, \quad \gamma = 1, \quad \kappa_0 l = 2a^{1/2}, \\ l = 2, \quad a = 36, \quad \tau = 0,4^4. \end{aligned}$$

Szerokość obszaru przemodulowującego się rośnie przy zwiększaniu τ .

Amplitudy pakietów dążą do wartości stacjonarnych (prócz centralnego, mającego maksimum przy $\xi = 0$, które wyraźnie pulsuje). Minima z biegiem



Rys. 1. Zmodulowana fala płaska przy dużych τ dla zaburzenia postaci (2.13)

czasu zmniejszają się. Odległości między pakietami bardzo wolno (w porównaniu z prędkością rozszerzania się obszaru modulacji) zwiększają się. Najbardziej interesującym faktem jest to, że kształty pakietów z dostatecznie ustalonymi amplitudami A dość dobrze opisuje wyrażenie

$$a = A \operatorname{sech} \left[\frac{A\sqrt{a}}{a_0} (\xi - \xi_0) \right]. \quad (2.14)$$

Jako przykład podajemy Tabelę I, gdzie zestawiono dane, otrzymane w wyniku liczbowego całkowania i wyliczone na podstawie wzoru (2.14) dla trzeciego i czwartego pakietu falowego (pakiet, mający maksimum przy $\xi = 0$, przyjmujemy jako pierwszy).

⁴ Wszystkie rozwiązania z jednakowymi wartościami parametrów $\kappa_0 l$ i γ są podobne (przy takiej samej postaci $f(\xi)$).

Porównanie wartości liczbowych $a(\xi, \tau)$ z obliczonymi a_{obl} wg (2.14)

$A = 1,73$			$A = 2,07$		
$\xi_0 = 1,59$			$\xi_0 = 2,26$		
ξ	a_{liczb}	a_{obl}	ξ	a_{liczb}	a_{obl}
0,06	1,46	1,44	0,05	1,72	1,72
0,1	1,15	1,1	0,1	1,07	1,10
0,12	1,0	0,92	0,12	0,84	0,89
0,15	0,8	0,7	0,15	0,58	0,62

Jak wiadomo [13, 6, 7], wzór (2.14) wraz z wyrażeniem dla fazy

$$\varphi = a(2A/a_0^2 - 1)\tau + \text{const.} \quad (2.15)$$

stanowią dokładne rozwiązanie równań (2.1), opisujące stacjonarny pakiet falowy nieruchomy w rozpatrywanym układzie odniesienia (tj. poruszający się z prędkością grupową u_0 względem ośrodka). Analogicznie dla fal odosobnionych, które mogą rozprzestrzeniać się w nieliniowych ośrodkach dyspersyjnych [9, 10], pakiety te można nazwać solitonami (obwiedni). Tak więc rozpatrzone rozwiązanie liczbowe pokazuje, że w tym przypadku, gdy wyjściowa fala płaska jest niestabilna ($a > 0$), małe zaburzenia prowadzą do jej rozpadu na solitony (2.14), (2.15). Choć odległości między poszczególnymi pakietami, przedstawionymi na rys. 1, zwiększają się powoli, „solitonopodobna“ forma poszczególnych pakietów ustala się dość szybko (oczywiście w otoczeniu minimum odchylenia od wzoru (2.14) są znaczne).

Ponadto należy zauważyć dość wyraźny rozdział solitonów na większe i mniejsze, co dobrze widać na rys. 1. Amplitudy „większych“ solitonów mają u nas wielkość $A \approx 2,1$, a „mniejszych“ $A \approx 1,7$. Całkowanie liczbowe przeprowadzono do $\tau = 1$. Przy tym amplitudy uformowanych solitonów pozostają z wysoką dokładnością stałe w czasie, a ich liczba szybko wzrasta dzięki rozszerzaniu się obszaru zaburzonego (patrz rys. 1, gdzie podano rozwiązanie przy $\tau = 0,4$ i tablicę IIa, zawierającą wartości maksimum i minimum $a(\xi, \tau)$ w dostatecznie przemodulowanym obszarze przy $\tau = 0,9$).

Tabela II

Wartości maksimum i minimum w obszarze quasistacjonarym

a) $f(\xi) = \exp(-\xi^2/l^2)$; $\tau = 0,9$

ξ	0	0,61	0,86	1,12	1,78	2,32	2,6	2,88	3,34
a_{max}	1,97		2,11		1,71		2,04		1,77
a_{min}		0,07		0,02		0,16		0,10	
ξ	3,75	4,05	4,35	4,71	5,05	5,36	5,66	5,95	6,26
a_{max}		1,98		1,82		1,89		1,88	
a_{min}	0,21		0,11		0,26		0,08		0,23

b) $f(\xi) = \operatorname{sech}(\xi/l)$; $\tau = 0,5$

ξ	0	0,68	1,03	1,27	1,63	1,87	2,10	2,58	2,97	3,2	3,43	3,18	4,16	4,37	4,57	4,9	5,23
a_{\max}		1,73		2,29		2,21		1,65		2,14		1,58		2,17		1,43	
a_{\min}	0,26		0,31		0,03		0,09		0,09		0,24		0,08		0,21		0,44

Faza (2.15) w przedziałach rozciągłości oddzielnych solitonów okazuje się prawie stała (przy danym τ). Jednak na granicy między dwoma solitonami faza dość wyraźnie zmienia się. Tak więc, przy ustalonym τ fazę można przedstawić w ogólności jako schodkową funkcję ξ . Zauważmy, że przy początkowym zaburzeniu o postaci

$$f(\xi) = \gamma \operatorname{sech}(\xi/l) \quad (2.16)$$

amplitudy solitonów są w przybliżeniu takie same jak w przypadku (2.13) (patrz tabela IIb). Oznacza to, że struktura obszaru quasistacjonarnego, gdzie solitony są w zasadzie ukształtowane, nie zależy od szczegółowej postaci zaburzenia początkowego.

Na zakończenie rozważymy przypadek, gdy fala ulega zaburzeniom prostopadłym do kierunku rozchodzenia się fali. Wówczas z równań (1.16) i (1.7) wynika następujący warunek stabilności:

$$\left(\frac{\partial\omega}{\partial a^2}\right) > 0$$

(w przeciwnym przypadku zaburzenia poprzeczne powodują efekty autokolimacji [6, 7, 13]). Zestawiając ten warunek z wyrażeniem (1.10) otrzymujemy, że rozpad fali na solitony (2.14) i jednoczesna jej stabilność względem autokolimacji wymagają spełnienia warunków:

$$u'_0 = \left(\frac{\partial^2\omega}{\partial k^2}\right)_{a=0} < 0 \quad \left(\frac{\partial\omega}{\partial a^2}\right)_{a=0} > 0. \quad (2.17)$$

Gdy $(\partial\omega/\partial a^2)_0 < 0$ wówczas niestabilność względem zaburzeń poprzecznych prowadzi do rozpadu fali na „nitki“. Jednak rozmiary tych „nitek“, jak również dynamika procesu rozpadu nie mogą być badane na podstawie przybliżonego równania (1.17) wskutek efektu „zbiegania się“, który rozważano szczegółowo w wymienionych powyżej artykułach przeglądowych dotyczących autokolimacji w optyce nieliniowej [6, 7] (patrz również [14]). Jeżeli jednak wyjdziemy z równania dokładniejszego niż (1.17), a mianowicie uwzględnimy człony dalsze rozkładu nieliniowego równania dyspersyjnego (1.1) wg potęg a^2 , to rozmiary nitek okazują się skończone i zbiegania się nie otrzymuje. Jeżeli jest spełniony przy tym warunek $u'_0 > 0$, to jak wskazują wyniki tej pracy, nitki winny rozpadać się na zgęszczenia falowe, podobne jakościowo do rozpatrzonych powyżej.

Autorzy składają podziękowanie W. I. Tałanowowi za cenne dyskusje.

Przy obliczeniach liczbowych wygodnie jest wychodzić z równania dla amplitudy zespolonej

$$i\psi_\tau + \frac{1}{2}\psi_{\xi\xi} + a\left(\frac{|\psi|^2}{|\psi_0|^2 - 1}\right)\psi = 0 \quad (\text{D.1})$$

równoważnego układowi (2.1). Przy rozwiązywaniu tego równania przyjęto następujący warunek brzegowy

$$\psi(\xi) = \psi(\xi + 2L) \quad -L \leq \xi \leq L,$$

gdzie $2L$ jest rozmiarem obszaru całkowania. Aby warunki brzegowe nie wpływały na charakter rozwiązania, wielkość L powinna być znacznie większa niż wymiar obszaru zaburzonego. Obliczenia przeprowadzono przy $L = 20$ i $L = 40$. Zupełna zgodność rozwiązań dla tych obu wypadków świadczy o braku wpływu granic na końcowy rezultat.

Przebieg obliczeń skontrolowano zachowaniem się energii $E = \int_{-L}^L |\psi|^2 d\xi$; niewielki błąd wynikający z zaokrągleń sprawdzono badając zachowanie symetrii rozwiązania względem punktu $\xi = 0$ w przedziale $-L \leq \xi \leq L$. Wyniki obliczeń, przedstawione na rys. 1, otrzymano przyjmując wartości $\Delta\tau = 0,5 \cdot 10^{-4}$ i $\Delta\xi = 0,01$. Dwukrotne zmniejszenie $\Delta\tau$ nie zmieniało charakteru rozwiązania.

Tłumaczył S. Hoffmann

Abstract: Non-stationary waves in nonlinear dispersive media are discussed under the assumption that the amplitude, wavelength etc. change sufficiently slowly both in space and time.

The process of the decay of a plane wave into separate wave packets is studied in the case when the wave is unstable with respect to modulation.

Literatura

- [1] G. B. Whitham, *Proc. Roy. Soc.*, A **283**, 238 (1965).
- [2] G. B. Whitham, *J. Fluid Mech.*, **22**, 273 (1965).
- [3] M. J. Lighthill, *J. Inst. Math. Appl.*, **1**, 269 (1965).
- [4] L. D. Landau, E. M. Lifszyc, „*Teorija pola*“, N. 1967.
- [5] L. A. Ostrowskij, *Žurn. Eksp. Teor. Fiz.*, **51**, 1189 (1966).
- [6] W. I. Biespałow, A. G. Litwak, W. I. Tałanow, „*Oddziaływanie fal elektromagnetycznych w kubicznych ośrodkach izotropowych*“. Trudy II Wsiesojuznogo sympoziona po nieliniowej optyce. Nowosybirsk 1966.

- [7] A. S. Achmatow, A. P. Suchorukow, R. W. Chochłow, *Usp. Fiz. Nauk*, **93**, 19 (1967).
[8] D. J. Kortweg, G. de Vries, *Phil. Mag.*, (5), **39**, 422 (1895).
[9] C. Gardner, J. Greene, M. Kruszkal, R. Miura, *Phys. Rev. Letters*, **19**, 1095 (1967).
[10]a. W. I. Karpman, *Phys. Letters*, **25A**, 708 (1967).
[10]b. W. I. Karpman, W. S. Sokołow, *Żurn. Eksp. Teor. Fiz.*, (w przygotowaniu);
J. A. Bieriezin, V. I. Karpman, *Żurn. Eksp. Teor. Fiz.*, **51**, 1557 (1966).
[11] W. I. Biespałow, B. I. Tałanow, *Pisma w Żurn. Eksp. Teor. Fiz.*, **3**, 471 (1966).
[12] W. I. Karpman, *Pisma w Żurn. Eksp. Teor. Fiz.*, **6**, 829 (1967).
[13] R. Y. Chiao, E. Garmire, C. H. Townes, *Phys. Rev. Letters*, **13**, 479 (1964).
[14] W. I. Zacharow, *Żurn. Eksp. Teor. Fiz.*, **53**, 1939 (1967).
[15] S. K. Godunow, W. S. Riabienkij, „*Wwiedienie w teoriju raznostnych schiem*“, Moskwa 1962.

P. G. Jelisiejew, M. A. Mańko

Instytut Fizyki AN ZSRR
Moskwa

O właściwościach pasma promieniowania lasera półprzewodnikowego *

Semiconductor Laser Radiation Properties

Zasadniczą osobliwością laserów półprzewodnikowych z GaAs i innych materiałów typu A^3B^5 jest udział stanów z obszaru ciągłego widma energetycznego w wymuszonych przejściach optycznych. Osobliwość ta ma miejsce w wyniku powstawania obszarów domieszkowanych i zanikającej gęstości stanów własnych pasm. Dzieje się tak, mimo że w silnie starzonych kryształach obserwuje się niewątpliwie duży wpływ domieszek. W rezultacie szerokość linii spektralnej jest znacznie większa niż kT , a rozkład nośników w poszczególnych stanach energetycznych i rozkład tych stanów wykazują znaczny wpływ na poszerzenie linii spektralnej i jej kształt.

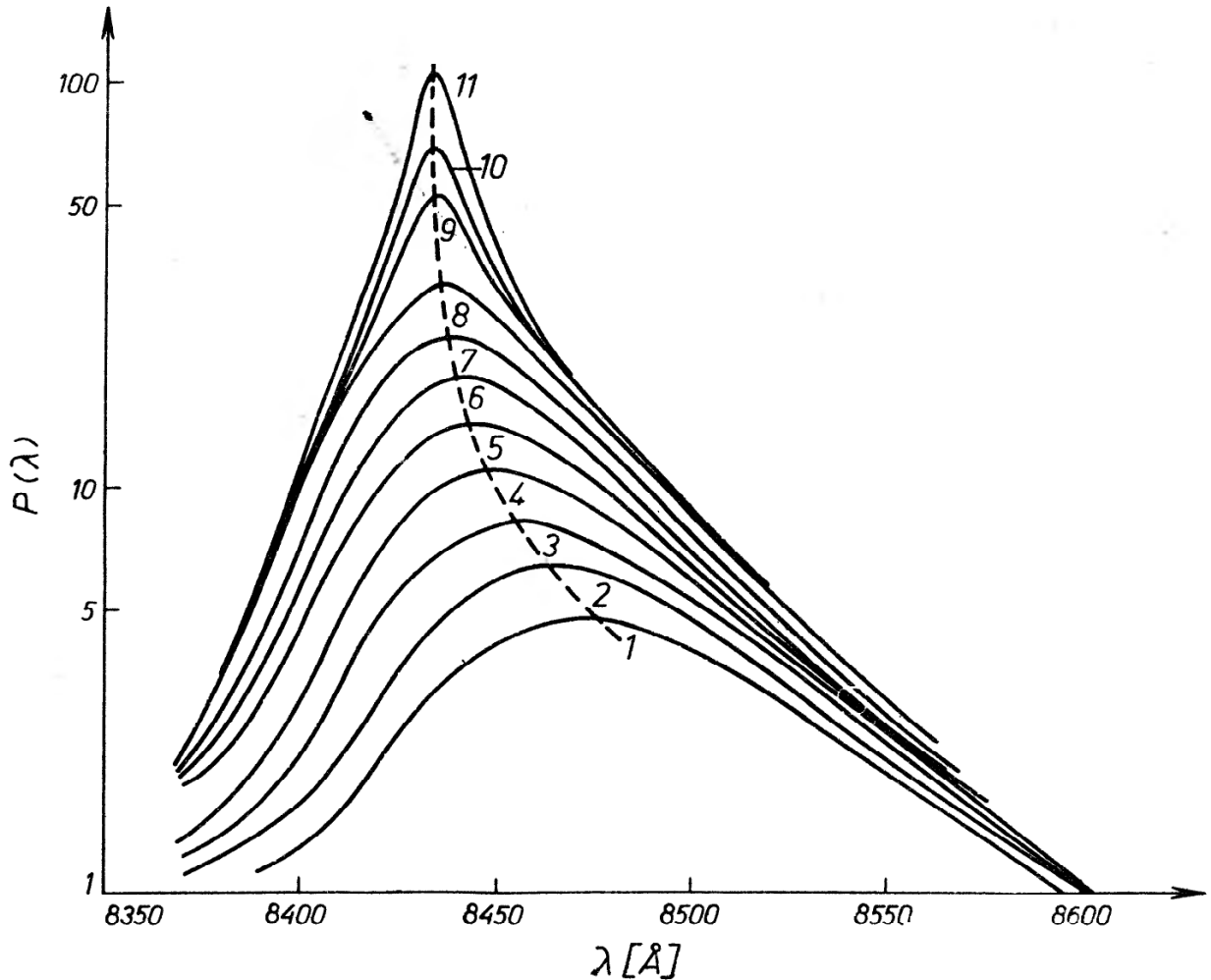
Z powodu stosunkowo krótkiego czasu relaksacji energii można uważać, że obsadzenie stanów odpowiada quasirównowadze, tzn. da się opisać przy pomocy quasipoziomów Fermiego. Jak pokażemy dalej, przybliżenie to okazuje się możliwe do przyjęcia również i w obecności w rezonatorze pola elektromagnetycznego przy niewielkim przewyższeniu progu generacji. Tak więc zmiana kształtu linii spektralnej podczas zwiększania poziomu wzbudzenia odzwierciedla proces zapełniania stanów i podwyższaniu quasipoziomów Fermiego.

Taka analiza widm dla laserów półprzewodnikowych była przeprowadzona w pracy W. P. Dumke [1] str. 461 i 157. Pokazano tam, że przesunięcie maksimum linii wraz z natężeniem prądu należy przypisać procesowi zapełnienia stanów w ogonie pasm energetycznych niepodstawowych nośników; w diodach z GaAs są to elektrony wstrzyknięte w obszar p .

Na rys. 1 przedstawiono widma promieniowania spontanicznego diody dla różnych natężeń prądu. Przy większych wartościach natężenia obserwuje się

* Referat wygłoszony na III Ogólnopolskiej Konferencji *Radiospektroskopia i Elektronika Kwantowa*, Poznań 1968.

silne zwięźenie pasma spowodowane przejściami wymuszonymi. Badania podobnych krzywych a także badania zależności natężenia prądu i całkowitego natężenia promieniowania w funkcji przyłożonego napięcia pozwalają na wprowadzenie modelu widma energetycznego nośników. Model ten wykorzystamy do analizy własności pasma promieniowania. Można przyjąć, że dla ogona pasma przewodnictwa w silnie starzonym GaAs, dobrym przybliżeniem jest



Rys. 1. Widmo promieniowania spontanicznego diody z GaAs w temperaturze 77°K ($N_D = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $\bar{S} = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$). Krzywe odpowiadają następującym natężeniom prądu:

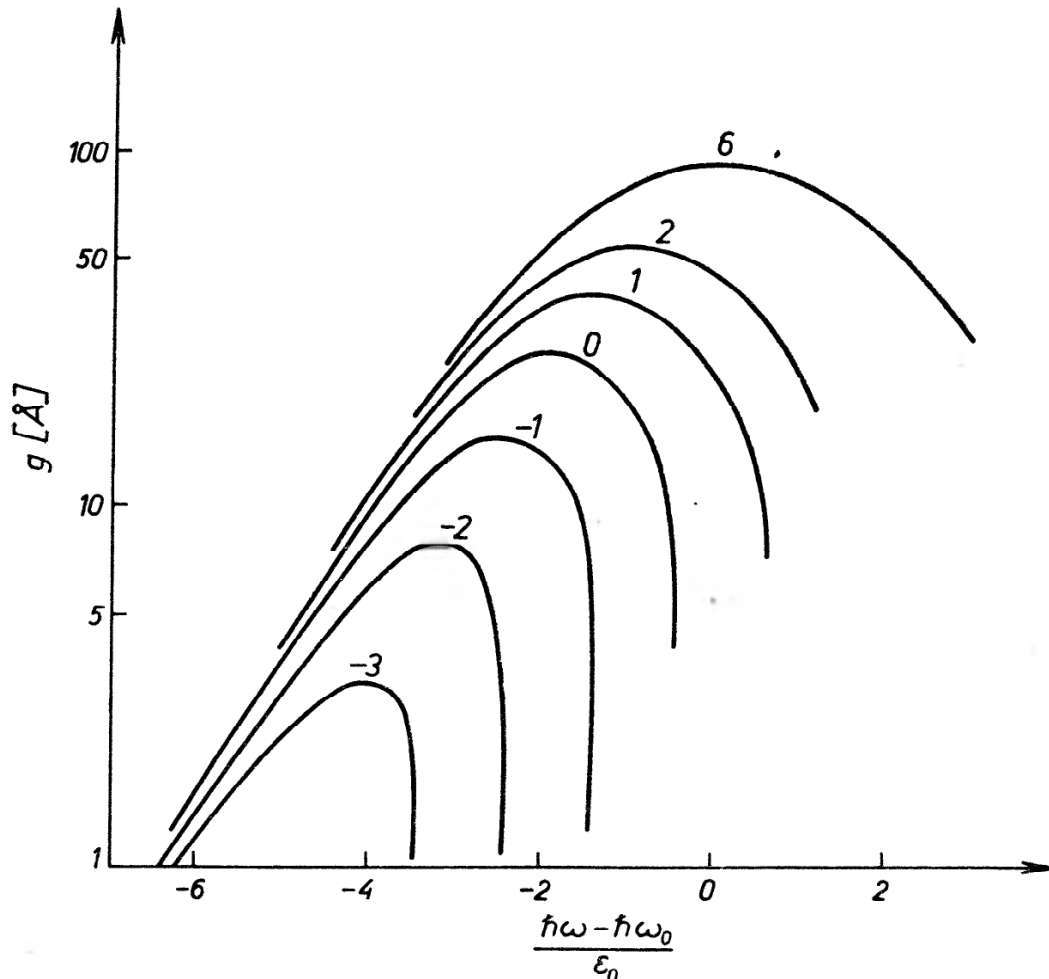
1 — 2,3 A	5 — 4,7 A	9 — 6,2 A
2 — 3,0 A	6 — 5,2 A	10 — 6,4 A
3 — 3,5 A	7 — 5,5 A	11 — 6,5 A
4 — 4,1 A	8 — 6,0 A	

funkcja eksponencjalna przechodząca w funkcję Gaussa w pobliżu brzegu nominalnego pasma (w przybliżeniu przy 0,1 eV poniżej brzegu). W niskich temperaturach zasadniczą rolę odgrywa eksponencjalna część widma, która pokrywa się z kształtem linii promieniowania spontanicznego z wyjątkiem punktu $T = 0$ (T — temperatura).

W rachunkach trzeba uwzględnić niestosowalność prawa zachowania quasi-impędu przy przejściach między stanami w ogonach pasm albo w pasmach domieszkowanych [2]. Przykład takiego obliczenia daje rys. 2.

Należy zwrócić uwagę na następujące osobliwości pasma wzmacniania:
 a. wzmocnienie na ustalonej częstotliwości przy wzroście natężenia prądu dąży do nasycenia,

b. wzmocnienie rośnie wraz ze wzrostem natężenia prądu. Wzrost ten jest zwykle zbliżony do liniowej funkcji natężenia, jeśli zapamiętają się tylko ogony gęstości stanów,

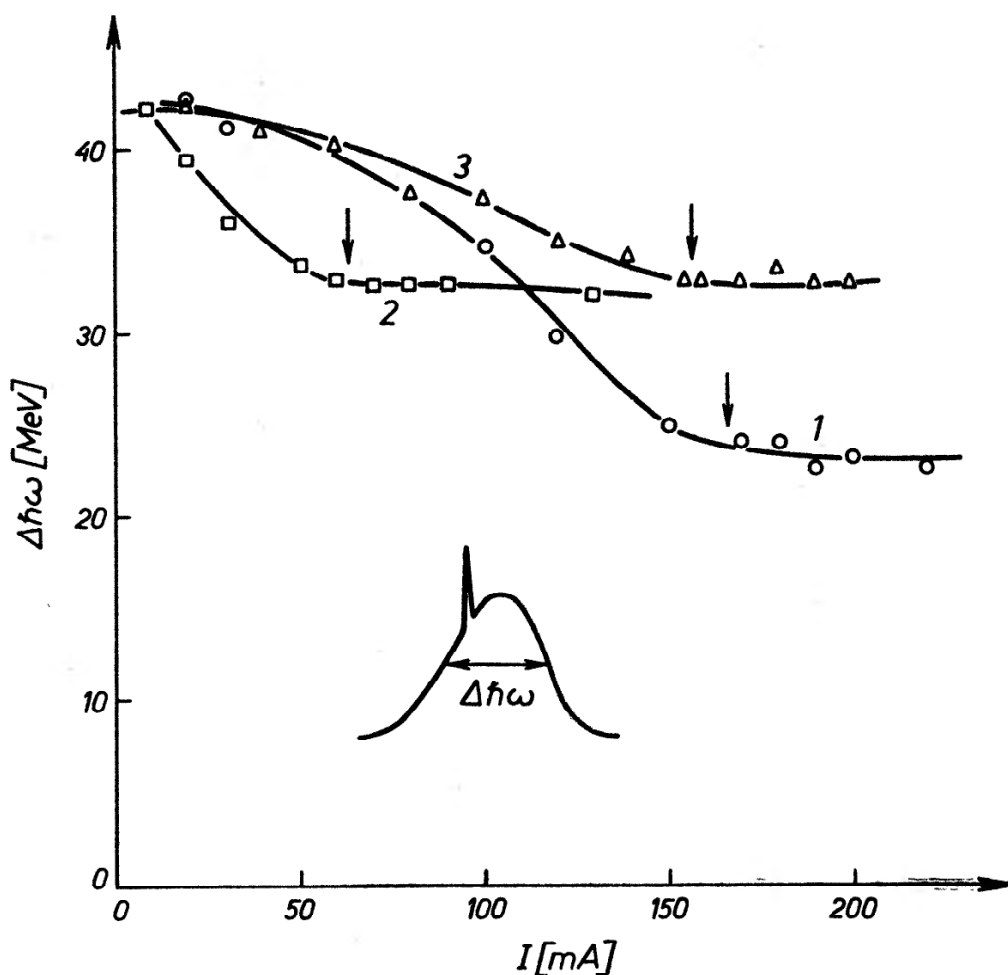


Rys. 2. Widmo współczynnika wzmacnienia w modelu uwzględniającym eksponencjalne i gausowskie udziały widma energetycznego nośników (elektronów). ϵ_0 jest parametrem energetycznym części eksponencjalnej. Parametrem zespołu krzywych jest $(F_n - F_p - \hbar\omega_0)/\epsilon_0$, gdzie F_n i F_p są quasipoziomami Fermiego dla elektronów i dziur, $\hbar\omega_0$ jest energią przejścia między centrami, a dolnymi stanami energetycznymi

c. różnica między położeniem maksimum współczynnika wzmacnienia i maksimum promieniowania spontanicznego jest zwykle tym większa im wyższa jest temperatura; w ogólności może maleć przy wzroście natężenia prądu.

Rozważmy zagadnienie jednorodności linii promieniowania diod półprzewodnikowych. Rozpatrzmy niektóre dane doświadczalne. Szczegółowe badania charakterystyk laserów pokazują, że w większości wypadków przy przejściu przez próg generacji, nieliniowość elektryczna cechująca diodę znika, a jej oporność dynamiczna określona jest jedynie szeregowymi opornościami kryształu i kontaktów. Świadczy to o tym, że różnica potencjałów przyłożona na przejście $p-n$ ustala się na progowej wartości i przy dalszym wzroście natężenia prądu nie zależy od niego. Jest oczywiste, że współczynnik wzmacnienia

na częstości generacji winien ustalić się na wartości progowej, w przeciwnym przypadku amplituda pola będzie rosnać do nieskończoności. Problem polega na tym czy będzie przy tym ustalać się wzmacnienie na wszystkich innych częstościach, gdyż wypełnienie wszystkich poziomów zależy zarówno od charakteru przejść, jak i od procesów relaksacji nośników. Ustalenie różnicy obsadzeń quasipoziomów Fermiego na ich progowej wartości (i zewnętrznej różnicy potencjałów) obserwowane doświadczalnie oznacza, że dalsze wypełnianie stanów



Rys. 3. Zależność szerokości pasma promieniowania spontanicznego od natężenia prądu dla trzech diod w GaAs. Pomiary przeprowadzono prądem stałym w temperaturze 77°K .

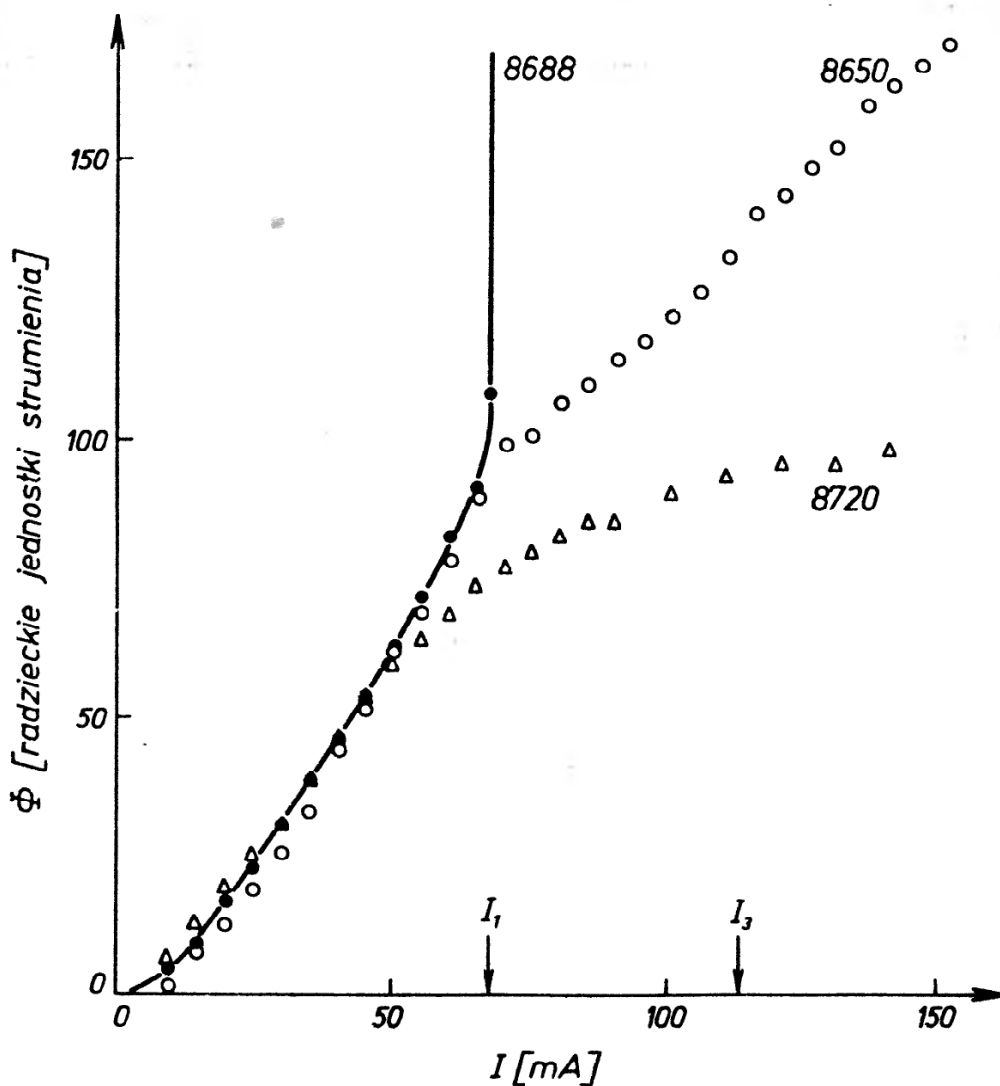
1	— $S = 8,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$	$I_{th} = 155 \text{ mA}$
2	— $S = 8,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$	$I_{th} = 60,5 \text{ mA}$
3	— $S = 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$	$I_{th} = 155 \text{ mA}$

Strzałki wskazują próg generacji. Dodatkowy rysunek objaśnia pomiar $\Delta\hbar\omega$ przy generacji

kończy się po osiągnięciu progu, a koncentracja nośników pozostaje stała przy dalszym wzroście natężenia prądu.

Wzrost natężenia prądu wynika z obniżania efektywnego czasu życia i wzrostu prawdopodobieństwa przejść wymuszonych. Tendencja do ustalenia się progowych wartości wzmacnienia i obsadzenia stanów energetycznych przejawia się także w zakończeniu zwięzania się widma w modach typu Fabry-Perot, gdy pojawia się generacja w lepszych, niekierunkowych modach. Świadczą o tym krzywe na rys. 3.

Obserwacje te pokazują, że linię promieniowania lasera półprzewodnikowego można rozpatrywać jako jednorodnie poszerzoną. Taki wynik można uzyskać z teorii przejść optycznych w półprzewodnikach, jeśli uwzględni się, że przejścia możliwe są między dwoma dowolnymi poziomami w wyższym i niższym pasmie zapełnionych stanów w wyniku zdjęcia reguł wyboru dla quasipędu, o czym wspomniano wyżej. Daje to dla jednorodnej szerokości wielkość równą np. sze-



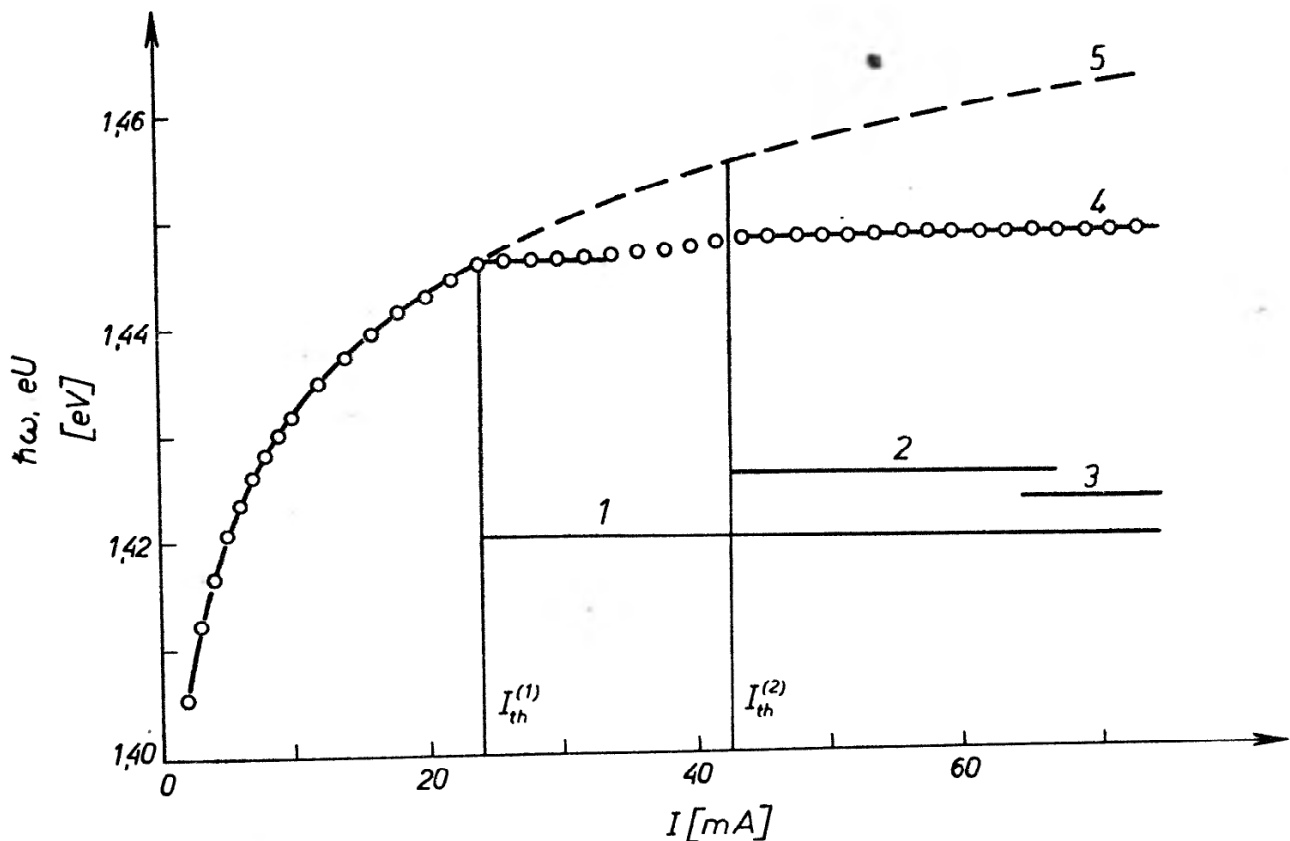
Rys. 4. Zależność gęstości spektralnej promieniowania od natężenia prądu na złączu $p-n$ przy 77°K . ● — na długości fali generacji, ○ — na długości fali krótszej od fali generowanej, △ — na długości fali dłuższej od fali generowanej. Próg I_1 — $67,5\text{ mA}$. Przy I_2 równym 115 mA pojawiają się mody o krótszych falach

rokości największego z dwu pasm energetycznych, zapełnionych nośnikami, tj. wielkość jedynie nieznacznie mniejszą od szerokości linii spektralnej.

Rozważania o jednorodności spektralnej nie powinny jednakże prowadzić do sprzeczności z ogólnie znanym faktem łatwego wzbudzenia wielomodowej generacji w półprzewodnikach. Prócz tego obserwacje wzrostu natężenia promieniowania spontanicznego w skrzydłach linii po osiągnięciu progu (patrz rys. 4) świadczą o odstępstwach od jednorodności (patrz także [3]).

Odstępstwa te wiążą się przede wszystkim z przestrzennymi niejednorodnościami, choć możliwy jest również udział innych mechanizmów zmieniających kształt pasma promieniowania.

Powstawanie nowych modów prześlędzono dla szeregu laserów pracujących w sposób ciągły z progami do 100 mA. W zakresie natężeń prądów, dla których wpływ rozgrzania jest mały, ustalono około 70 przypadków pojawienia się nowych modów podczas generacji. Częstość pojawiania się nowych modów okazuje się w przybliżeniu taka sama dla energii fotonów większych lub mniejszych od najbliższej wzbudzonej mody. Stwierdzono, że w połowie przypadków odległość spektralna między nową i najbliższą wzbudzoną modą była mniejsza niż 1 MeV. W przypadku znacznego rozwoju widma promieniowania spójnego

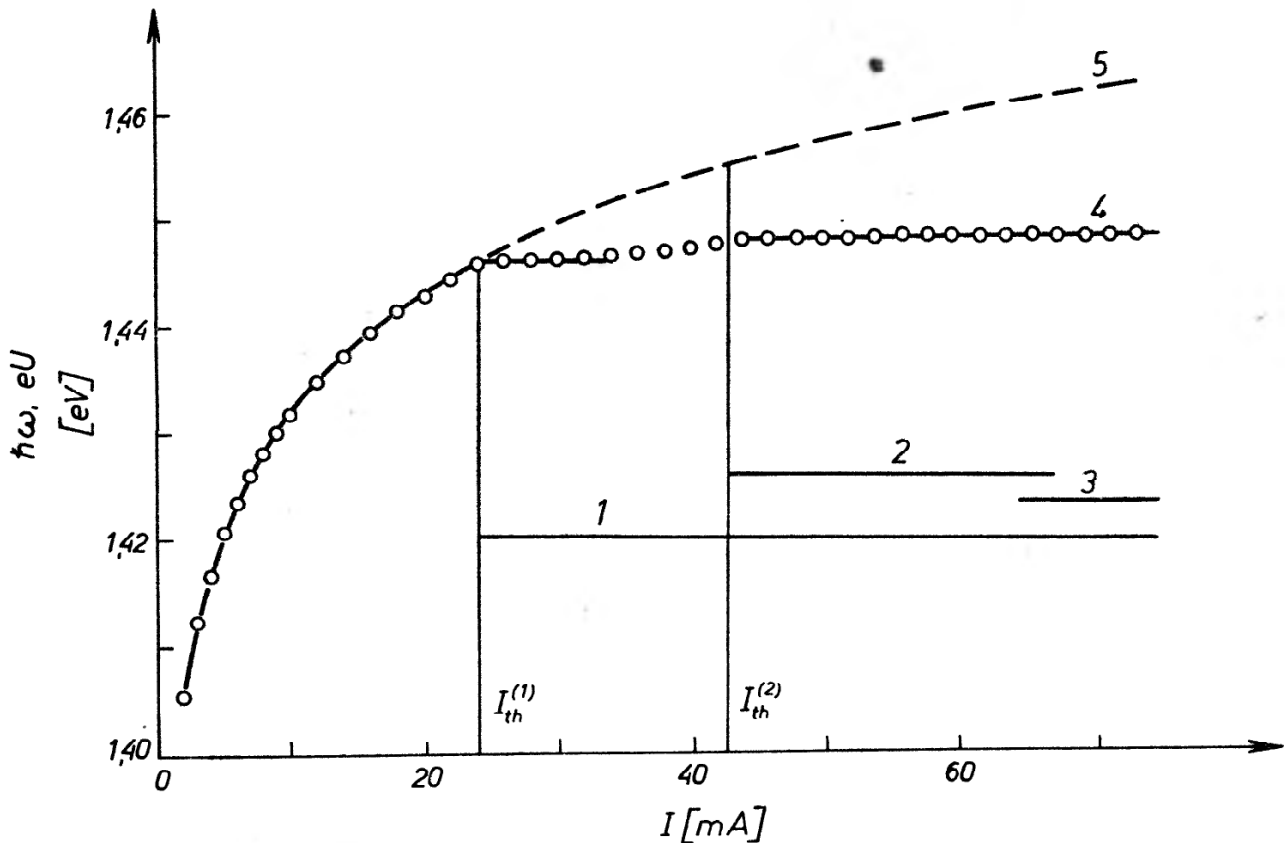


Rys. 5. Energia fotonu promieniowania spójnego (krzywe 1, 2, 3) i zewnętrzna różnica potencjałów złącza *p-n* po wyliczeniu spadku napięcia na opornościach szeregowych (krzywa 4) w zależności od natężenia prądu płynącego przez diodę. $I_{th}^{(1)}$ — próg generacji w pierwszej modzie, 24 mA, $I_{th}^{(2)}$ — próg generacji w drugiej modzie, 42,5 mA. Krzywą 5 otrzymano przez ekstrapolację charakterystyki napięciowo-prądowej poniżej progu. Pomiary przeprowadzono prądem stałym przy 77° K. Powierzchnia przejścia *p-n* $5,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$, oporność szeregową $0,725 \Omega$

w zakresie dużych energii fotonów, różnica potencjałów na przejściu *p-n* nieco wzrasta po przekroczeniu progu dla pierwszej mody, w przeciwieństwie do przypadków, gdy widmo rozwija się symetrycznie w obie strony albo w stronę mniejszych energii fotonów. Ilustrują to krzywe na rys. 5.

Widać, że zachowana jest tendencja do ustalenia zewnętrznej różnicy potencjałów na poziomie progowym (w danej próbce próg wynosił 24 mA przy 77° K). Jednakże w obszarze między 35 a 42 mA obserwuje się niewielki wzrost różnicy potencjałów, spowodowany wzbudzeniem się nowego modu. Podkreślamy, że pojawienie się niejednorodności przestrzennych odpowiedzialnych za opisane

Powstawanie nowych modów prześladowano dla szeregu laserów pracujących w sposób ciągły z progami do 100 mA. W zakresie natężeń prądów, dla których wpływ rozgrzania jest mały, ustalono około 70 przypadków pojawienia się nowych modów podczas generacji. Częstość pojawiania się nowych modów okazuje się w przybliżeniu taka sama dla energii fotonów większych lub mniejszych od najbliższej wzbudzonej mody. Stwierdzono, że w połowie przypadków odległość spektralna między nową i najbliższą wzbudzoną modą była mniejsza niż 1 MeV. W przypadku znacznego rozwoju widma promieniowania spójnego



Rys. 5. Energia fotonu promieniowania spójnego (krzywe 1, 2, 3) i zewnętrzna różnica potencjałów złącza p - n po wyliczeniu spadku napięcia na opornościach szeregowych (krzywa 4) w zależności od natężenia prądu płynącego przez diodę. $I_{th}^{(1)}$ — próg generacji w pierwszej modzie, 24 mA, $I_{th}^{(2)}$ — próg generacji w drugiej modzie, 42,5 mA. Krzywą 5 otrzymano przez ekstrapolację charakterystyki napięciowo-prądowej poniżej progu. Pomiary przeprowadzono prądem stałym przy 77°K. Powierzchnia przejścia p - n $5,2 \cdot 10^{-5}$ cm², oporność szeregową 0,725 Ω

w zakresie dużych energii fotonów, różnica potencjałów na przejściu p - n nieco wzrasta po przekroczeniu progu dla pierwszej mody, w przeciwieństwie do przypadków, gdy widmo rozwija się symetrycznie w obie strony albo w stronę mniejszych energii fotonów. Ilustrują to krzywe na rys. 5.

Widać, że zachowana jest tendencja do ustalenia zewnętrznej różnicy potencjałów na poziomie progowym (w danej próbce próg wynosił 24 mA przy 77°K). Jednakże w obszarze między 35 a 42 mA obserwuje się niewielki wzrost różnicy potencjałów, spowodowany wzbudzeniem się nowego modu. Podkreślamy, że pojawienie się niejednorodności przestrzennych odpowiedzialnych za opisane

zjawisko umożliwia poprawne wyznaczenie różnicy potencjałów, przyłożonej do przejścia $p-n$. Tak więc linia spektralna półprzewodnikowych laserów z GaAs silnie starzonego wykazuje własności linii jednorodnie poszerzonej. Obserwacja wielkości czułych na kształt linii (jak np. liczba wzbudzonych modów) sugeruje istnienie odstępstwa od jednorodności mających, jak widać, przyczyny przestrzenne.

Tłumaczył A. Graja

Abstract: The properties of the radiation band of the semiconductor lasers of GaAs type and a contribution of the continuous energy spectrum levels to the induced optical transitions are considered. The homogenous properties of spectral line of aged GaAs specimen and possible reasons of inhomogenities are discussed.

Literatura

- [1] W. P. Dumke, *Optical Masers*, Polytechnic Press, Brooklyn N.Y. 1963; *Radiative Recombination in Semiconductors*, Dunod, Paris 1965.
- [2] G. Lasher, F. Stern, *Phys. Rev.*, **133**, A 553 (1964).
- [3] G. Burns, M. I. Nathan, *Proc. IEEE*, **51**, 471 (1963).

*E. A. Winogradow, N. A. Irisowa, T. C. Mandelsztam,
A. M. Prochorow, T. A. Szmaonow*

AN ZSRR, Moskwa

Absorpcja rezonansowa pewnych jonów w temperaturze ciekłego helu w pasmie fal o długości 1—2,6 mm *

Ion Resonant Absorption in the 1—2.6 mm Waveband at Liquid Helium Temperature

Uzyskanie lamp z falą wsteczną (LOW¹) generujących w szerokim pasmie fal milimetrowych i submilimetrowych oraz osiągających moc wyjściową rzędu kilku mW [1] pozwoliło na budowę spektrometru mającego wiele zalet w porównaniu z spektrometrami pracującymi w tym samym pasmie częstości, ale wykorzystującymi cieplne źródła promieniowania. Przedstawiany przyrząd jest spektrometrem typu transmisyjnego bez rezonatora, mającym zastosowanie w zasadzie przy poszukiwaniach i badaniach absorpcyjnych linii rezonansowych w pasmie 2,5—5 mm w temperaturze ciekłego helu.

Cztery lampy zapewniają pokrycie całego pasma częstości roboczych. W celu otrzymania koniecznej stałości częstości wykorzystano stabilizowane źródło zasilania ze stabilnością nie gorszą od 0,1% przy pracy ciągłej i pulsacjach nie większych od 1 V. Nachylenie częstotliwościowej charakterystyki LOW — 70 MHz/V, co odpowiada niestabilności w punkcie pracy $f = 300$ GHz nie większej niż 100 MHz. Zdolność rozdzielcza przyrządu $\lambda/\Delta\lambda$ wynosi 2500 i jest limitowana niestabilnością częstości generowanej przez LOW. Wielkość ta może być zwiększona przy pomocy wprowadzenia dodatkowej stabilizacji częstości.

Konieczną do pomiarów wiązkę spolaryzowaną otrzymywano za pomocą elementu z siatką i kombinacji soczewek, wykonanych z kwarcu i teflonu (rys. 1).

Wiązka po przejściu przez dysk modulatora odbijała się od lustra i przechodziła przez okienko teflonowe w pokrywce, trafiając do szklanego helowego kriostatu. Wewnątrz kriostatu na drodze wiązki kolejno umieszczono: kryształ

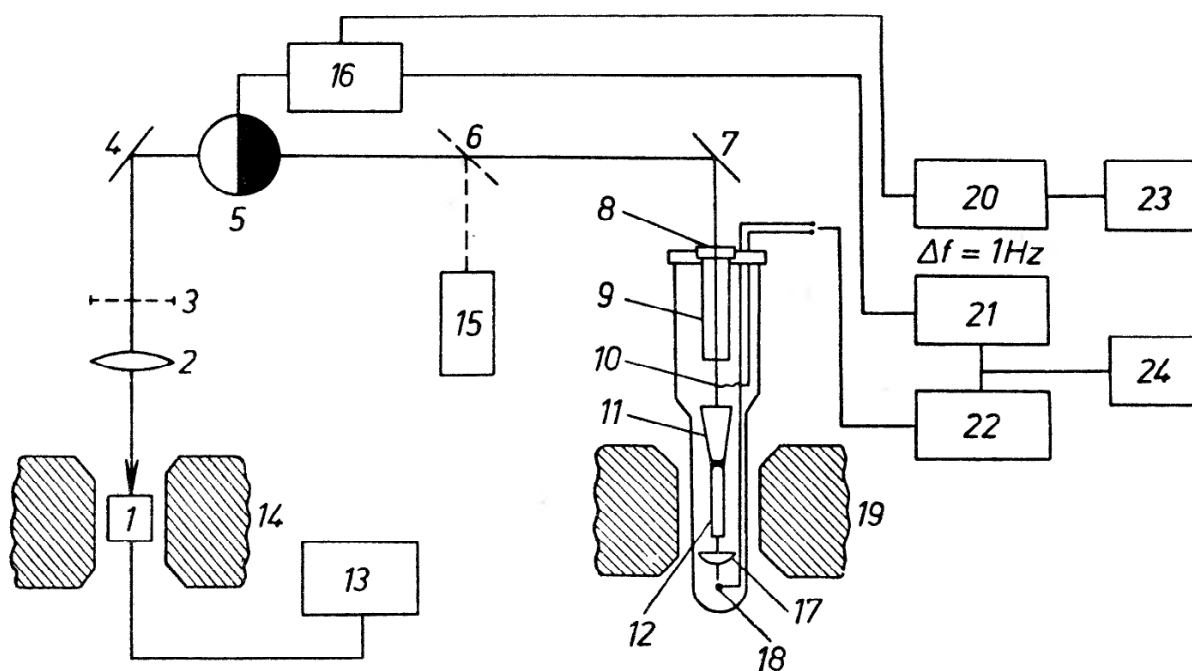
* Referat wygłoszony na III Ogólnopolskiej Konferencji *Radiospektroskopia i Elektronika Kwantowa*, Poznań 1968.

¹ Skrót handlowy lamp radzieckich (lampa obratnoj wołny).

detekcyjny InSb, stożek mosiężny, badaną próbkę i drugi detektor InSb. Kriostat umieszczano między nabiegunnikami elektromagnesu pozwalającego otrzymywać regulowane natężenie pola magnetycznego od 0 do 5 kOe.

W przyrządzie został wykorzystany normalny modulacyjny układ rejestracji.

W celu dokładnego pomiaru częstości generatora LOW stosowano falomierz interferencyjny typu Fabry-Perot z metalowymi elementami siatkowymi [2]. Dokładność pomiarów wynosiła 0,1% i była uwarunkowana pulsacją napięcia



Rys. 1. Schemat spektrometru: 1 — lampa fali odwrotnej, 2 — soczewka, 3 — siatka-polaryzator, 4, 6, 7 — zwierciadła, 5 — modulator, 8 — okienka teflonowe, 9 — rura montażowa, 10, 18 — kryształy InSb, 11 — stożek mosiężny, 12 — próbka, 13 — zasilanie lampy fali odwrotnej, 14, 19 — elektromagnesy, 15 — falomierz interferometryczny, 16 — detektor synchroniczny, 17 — soczewka teflonowa, 20 — integrator, 21 — wzmacniacz wąskopasmowy, 22 — wzmacniacz szerokopasmowy, 23 — EPP-09, 24 — oscylograf

zasilającego anodę LOW. Omawiany przyrząd (spektrometr) umożliwia wykonywanie dwóch rodzajów pomiarów:

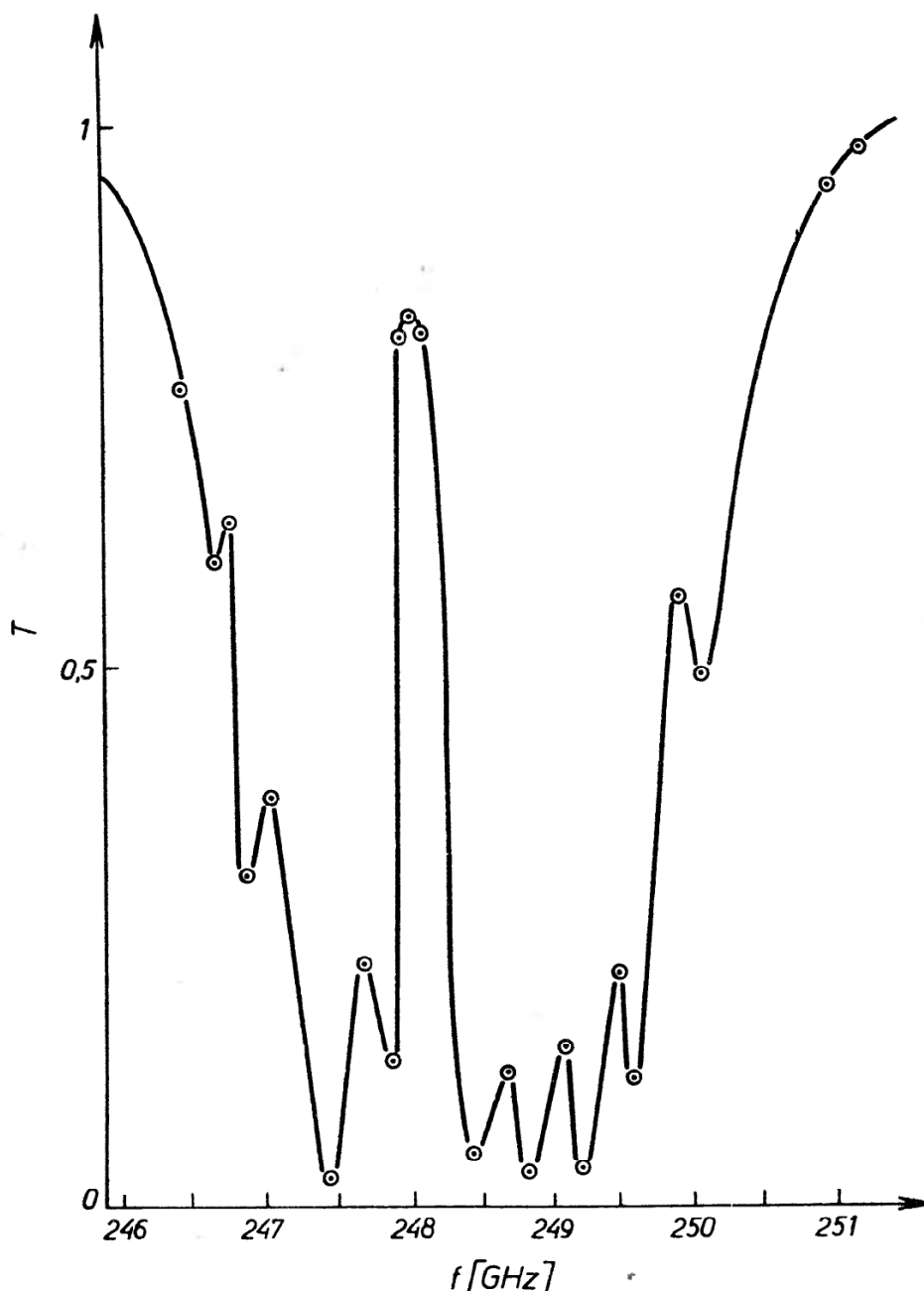
1. badania zależności absorpcji próbek w funkcji częstości w stałym polu magnetycznym, przy czym natężenie tego pola może być zmieniane w granicach od 0—5 kOe,

2. określanie zależności absorpcji od natężenia pola magnetycznego przy ustalonej częstości.

Za pomocą tego spektrometru zbadano absorpcję rezonansową jonu V^{3+} w korundzie (Al_2O_3) i jonu Dy^{2+} we fluorku wapnia CaF_2 . Absorpcję jonu V^{3+} obserwowano przy długości fali $\lambda \approx 1,21$ mm, co odpowiadało przejściu z niższego poziomu singletowego na poziom wyżej położonego dubletu. Znane dotąd dane określające wielkość rozszczepienia D pomiędzy singletem i dubletem w zerowym polu magnetycznym były uzyskiwane na podstawie badań podatności magnetycznej, elektronowego rezonansu paramagnetycznego i optycznego widma fluorescencji.

Badana próbka miała koncentrację jonów $V^{3+} \approx 0,1\%$ i kształt pręta o średnicy 15 mm i długości 150 mm.

Oś optyczna kryształu znajdowała się w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku rozchodzenia się promieniowania. Przeprowadzone w zerowym polu magnetycznym pomiary pozwoliły na wyznaczenie wielkości rozszczepienia pomiędzy singletem i dubletem, a także po raz pierwszy na zaobserwowanie



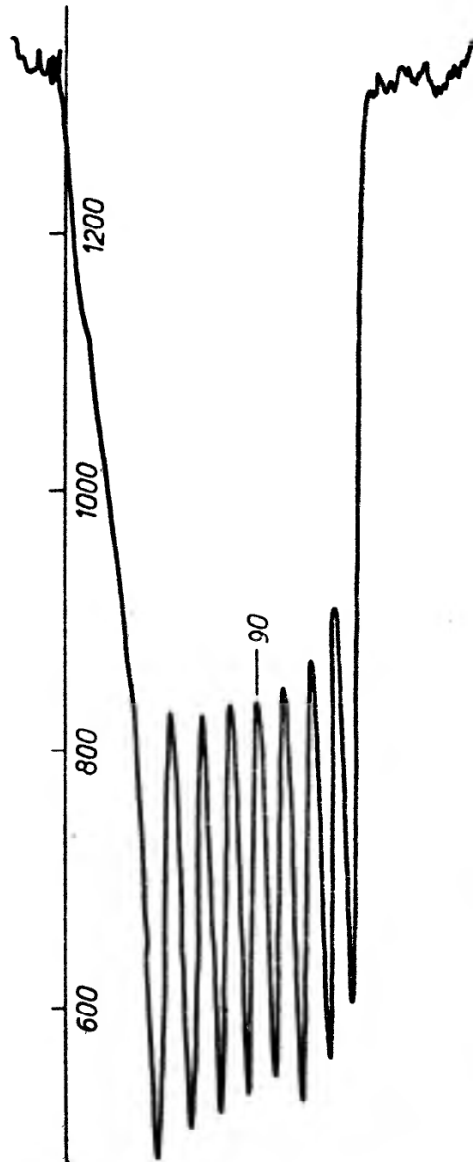
Rys. 2. Krzywa absorpcji jonu V^{3+} w korundzie w zerowym polu magnetycznym

i zmierzenie wielkości rozszczepienia pomiędzy poziomami wewnątrz dubletu (rys. 2). Rozszczepienie to jest wywołane obecnością w kryształach $Al_2O_3 : V^{3+}$ składowej pola elektrycznego o symetrii niższego rzędu. W ten sposób określone częstotliwości przejścia z niższego poziomu na każdy z poziomów dubletu wynoszą

$$D_1 = (247,3 \pm 0,3) \text{ GHz} \quad \text{i} \quad D_2 = (248,9 \pm 0,3) \text{ GHz}, \quad 2E = (1,6 \pm 0,6) \text{ GHz}.$$

Krzywa absorpcji w polu magnetycznym składała się z 8 składowych o nad-subtelnej strukturze (rys. 3). Obliczony współczynnik absorpcji rezonansowej V^{3+} w korundzie wynosił $\alpha \geq 0,3 \text{ cm}^{-1}$. Obecnie prowadzone są badania teoretyczne i doświadczalne nad kryształami fluorku wapnia CaF_2 aktywowanych jonami dwuwartościowego dysprozu Dy^{2+} ($\text{CaF}_2 : \text{Dy}^{2+}$).

Kryształy CaF_2 domieszkowane jonami Dy^{2+} były ostatnio przedmiotem intensywnych badań, ponieważ stanowią one perspektywicznie materiał ma-



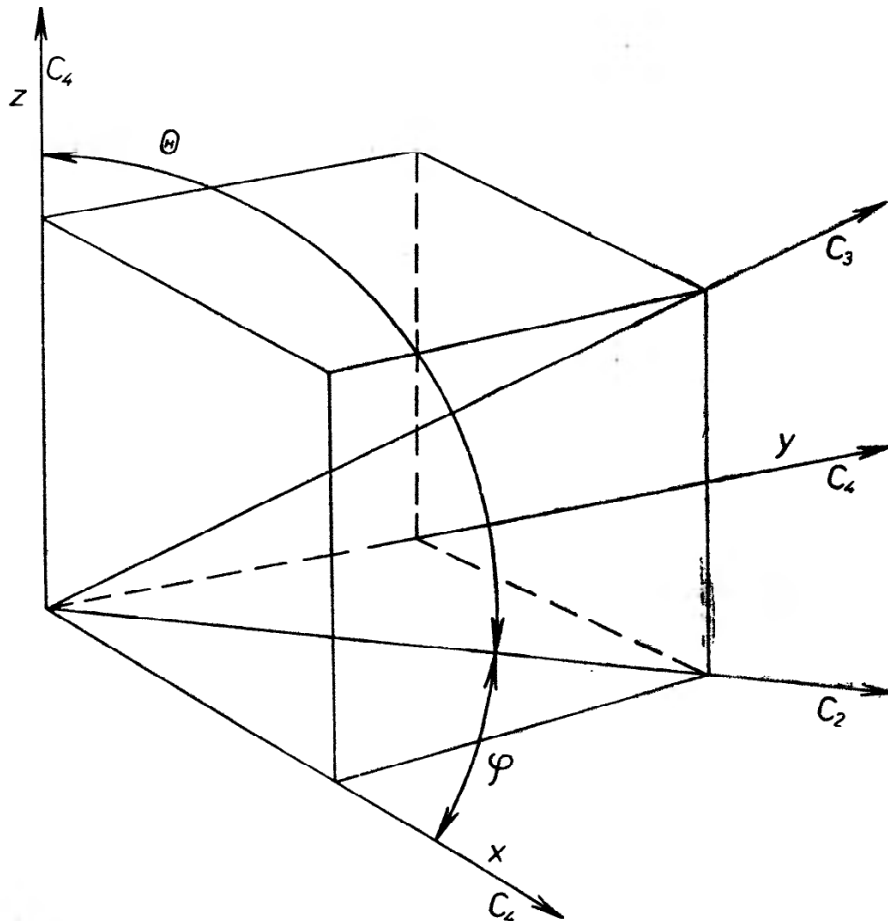
Rys. 3. Krzywa absorpcji jonu V^{3+} w korundzie w zewnętrznym polu magnetycznym

serowy. Większość prac obejmowała jednak badania właściwości przejść optycznych i widma EPR w pasmie o długości fal 1,2 cm i 3 cm. Dopiero w ostatnim okresie ukazał się artykuł amerykańskich naukowców [6], przedstawiający wyniki badań $\text{CaF}_2 : \text{Dy}^{2+}$ w pasmie 2,71—2,03 mm. W pracy tej podano wyniki eksperymentalne przejść dla $\text{HoII}(110)$ i $\text{HoII}(001)$ oraz zależność pola magnetycznego od kąta θ (przy stałej częstotliwości) dwóch przejść w płaszczyźnie (110). Przeprowadzono również porównanie otrzymanych doświadczalnych wyników z teorią.

Jak stąd wynika, przejścia przy bardziej wysokich częstościach nie zostały zbadane.

W naszym laboratorium są przeprowadzane badania w polach magnetycznych do 5 kOe i pasmie długości fal $\lambda = 1,6\text{--}2,6$ mm.

Wykorzystując funkcje falowe, podane w pracy Kissa [5], przeprowadzono za pomocą maszyny elektronicznej obliczenia teoretyczne zależności poziomów energetycznych i częstości przejść od wielkości i kierunku (względem osi kry-



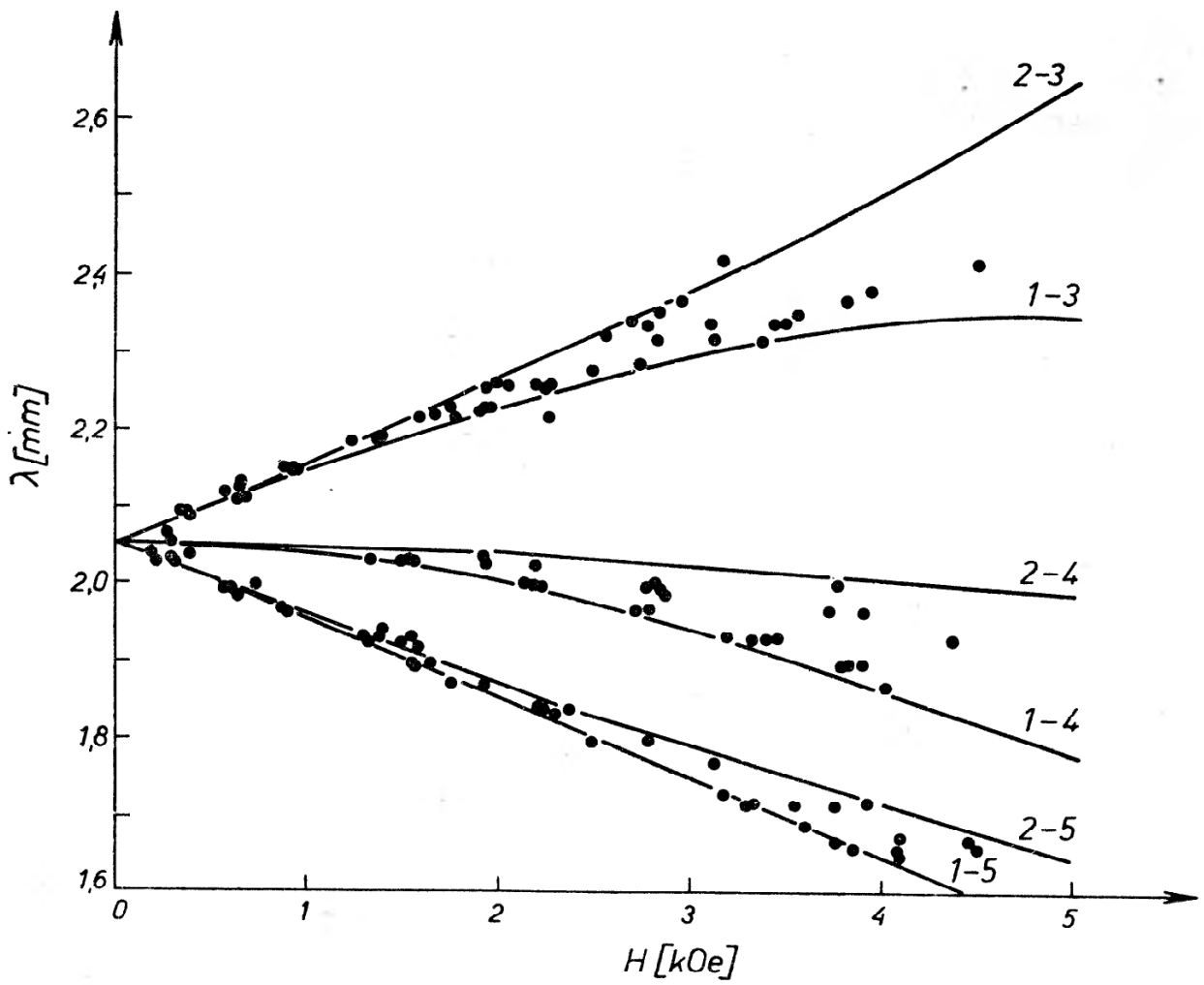
Rys. 4. Orientacja zewnętrznego pola magnetycznego w odniesieniu do osi krystalicznych $\text{CaF}_2 : \text{Dy}^{2+}$

stalicznych próbek) stałego pola magnetycznego. Kierunek pola magnetycznego był określany za pomocą kątów θ i φ , $0 \leq \theta \leq 90^\circ$, $0 \leq \varphi \leq 45^\circ$ (rys. 4).

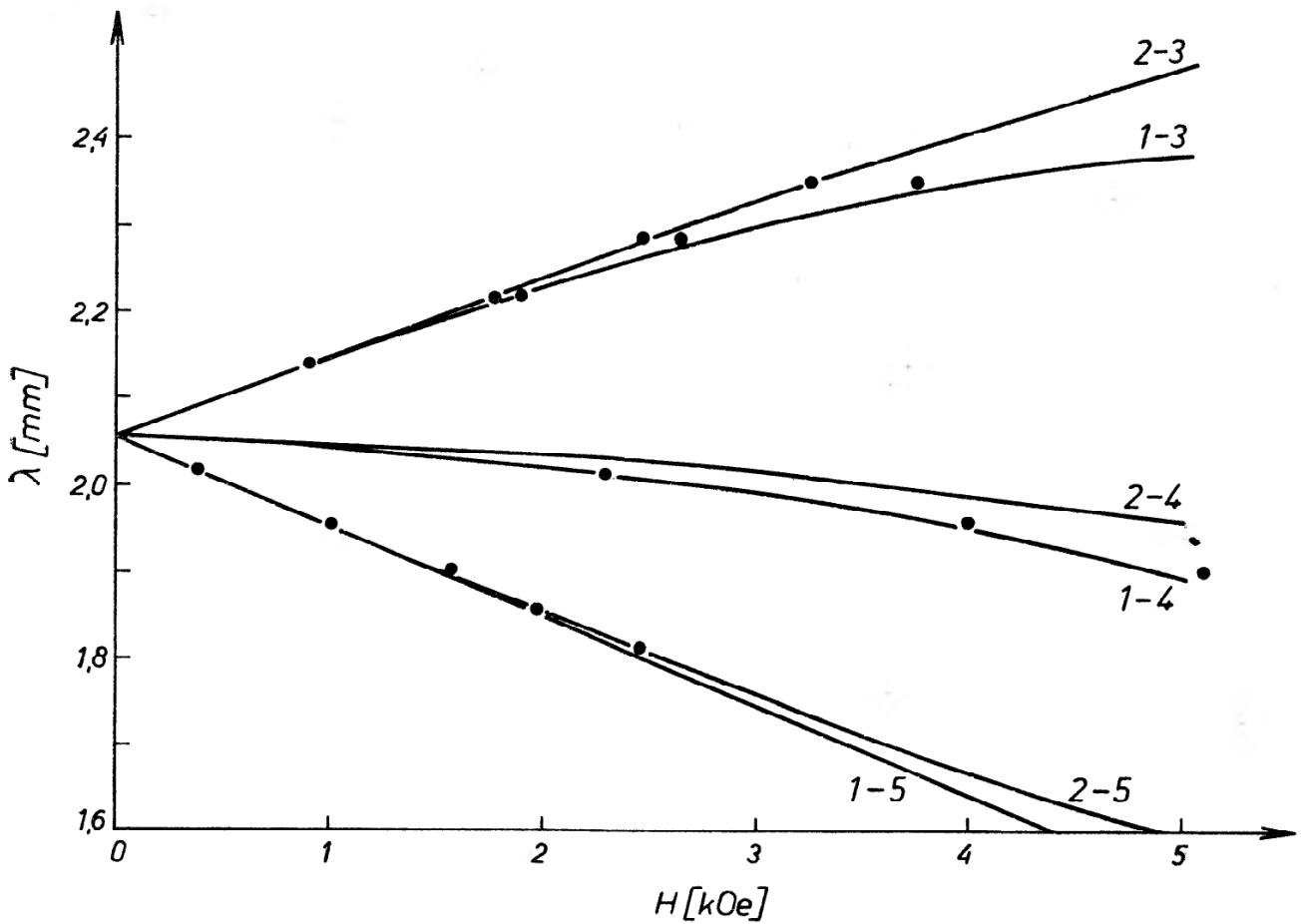
Przeprowadzono badania próbki, składającej się z kilku odcinków kryształów, o różnej orientacji poszczególnych odcinków względem siebie. Następnie przebadano osobno poszczególne części składowe.

W pierwszym przypadku otrzymano wyniki uśrednione. Częstość przejść otrzymana doświadczalnie mieściła się w przedziale obliczonym dla tych warunków teoretycznie. Interesujący jest fakt, że w słabych polach magnetycznych obserwowano jedną linię, która w miarę wzrostu pola początkowo poszerzała się, a następnie rozszczepiała na kilka linii. W pewnych przypadkach otrzymywano nawet 4 linie (rys. 5).

W drugim przypadku obserwowano przejścia dla (110) II Ho (rys. 6). Próbki były orientowane za pomocą metody rentgenowskiej z dokładnością



Rys. 5. Zależność długości fali absorpcji Dy^{2+} w CaF_2 od pola magnetycznego (wartości uśrednione w funkcji orientacji)



Rys. 6. Zależność długości fali absorpcji Dy^{2+} w CaF_2 od pola magnetycznego (H_0 II [110])

$\pm 5^\circ$. Powyżej natężenia pola 1600 Oe obserwowano wyraźne przejścia z obu poziomów dubletu na górny poziom trypletu.

W odróżnieniu od wyników uzyskanych przez naukowców amerykańskich wykryto w naszym laboratorium przejście na środkowy poziom trypletu.

Otrzymane przez nas wyniki eksperymentalne w pełni pokrywają się z wynikami teoretycznymi otrzymanymi przez Zwieriewą.

W najbliższej przyszłości przewidywane są badania 2 innych orientacji kryształów (100) II Ho i (111) II Ho.

Tłumaczyła H. Bielska-Lewandowska

Abstract: A study of the resonant absorption of V^{3+} ion in the Al_2O_3 crystal and Dy^{2+} in the CaF_2 is described.

Literatura

- [1] M. B. Golant, P. W. Wilenska, E. A. Ziulina, Z. F. Kapłun, *PTE.*, **4**, 136 (1965).
- [2] E. A. Winogradow, H. A. Irisowa, *Referat na Międzynarodowym Coll.*, Budapeszt 1966.
- [3] I. M. Zwieriew, A. M. Prochorow, *ŽETF.*, **38**, 449 (1960).
- [4] M. Sausade, I. Pontnau, P. Lesas, D. Silhouette, *Phys. Lett.*, **19**, 617 (1966).
- [5] Z. I. Kiss, C. H. Anderson, R. Orbach, *Phys. Rev.*, **137**, 6A, 1761 (1965).
- [6] D. Margerian, J. H. Harrop, M. P. Stompler, K. S. Krikorian, *Phys. Rev.*, **153**, 2A, 349 (1967).

N. A. Irisowa

AN ZSRR
Moskwa

Spektroskopia w pasmie częstotliwości submilimetrycznych *

Submillimetre Waveband Spectroscopy

W ciągu ostatnich lat obserwuje się wzrost zainteresowania badaniami w zakresie częstotliwości submilimetrycznych. Przyjął się pogląd, że pasmo fal submilimetrycznych obejmuje obszar widma fal elektromagnetycznych, zawarty pomiędzy falami ultrakrótkimi a podczerwonymi i odpowiada zmianom długości fali od 3 mm do 0,3 mm. Zmiana energii kwantów w tym pasmie wynosi od $6,610^{-16}$ erg do $6,610^{-15}$ erg, co odpowiada zmianom temperatury ($h\nu = kT$) od 4,8 do 48 stopni Kelvina.

Zainteresowanie pasmem fal submilimetrycznych jest zrozumiałe ze względu na to, że pasmo to do chwili obecnej jest najslabiej zbadanym wycinkiem widma fal elektromagnetycznych — „białą plamą“. Z naukowego punktu widzenia; taka sytuacja jest przykra, gdyż rozwiązanie szeregu interesujących zagadnień z dziedziny fizyki, chemii, biologii i techniki związane jest z opracowaniem obszaru fal submilimetrycznych.

Poniżej przedstawione zostaną przykładowo pewne problemy, których rozwiązanie jest możliwe wyłącznie na drodze badań w pasmie fal milimetrycznych i submilimetrycznych.

Fizyka — badania plazmy, badania przerwy energetycznej w nadprzewodnikach oraz pomiar jej szerokości w różnych metalach; badania wzbudzeń kolektywnych w uporządkowanych polach magnetycznych (miedzy innymi badania antyferromagnetyków); badania absorpcji rezonansowej domieszek w kryształach, szczególnie laserowych; badania półprzewodników; pomiary charakterystyk makroskopowych ciał stałych, w tym segnetoelektryków; spektroskopia gazów, fizyka atmosfery, badania radioastronomiczne na Ziemi i w Kosmosie.

Chemia — badania związków kompleksowych i związków ze słabymi wiązaniami; badania związków polarnych, sterowanie reakcjami chemicznymi, badanie sił Van-der Waalsa.

* Referat wygłoszony na III Ogólnopolskiej Konferencji *Radiospektroskopia i Elektronika Kwantowa*, Poznań 1968.

Biologia — badania skomplikowanych struktur biologicznych, badania wpływu promieniowania na organizmy żywe.

Technika — radiokomunikacja na Ziemi i w Kosmosie, radiolokacja, badania rozchodzenia się fal w atmosferze ziemskiej, obserwacja ciał w Kosmosie, pomiary stopnia czystości i struktury półprzewodników, dielektryków, cienkich warstw itp.

Do chwili obecnej szerokie badania w tej dziedzinie były ograniczone w wyniku niedostatecznego opanowania metodyki i techniki pomiarowej w zakresie fal submilimetrowych.

Dane pasmo częstości przyjęto uważać za opanowane technicznie, jeżeli są spełnione następujące warunki:

1. Zbudowane są niezawodne źródła energii w tym pasmie.
2. Istnieją czułe odbiorniki.
3. Zbudowana jest aparatura pomiarowa i opracowane metody pomiarowe.

Z wyżej wymienionych warunków decydujące było opanowanie generacji fal submilimetrowych.

Dopóki nie został rozwiązany problem generatorów na pasmo fal submilimetrowych, nie można było przeprowadzać dokładnych badań fizycznych z taką dokładnością i czułością jaką osiąga się w pasmach podczerwieni i mikrofalowym.

Do niedawna jako podstawowych źródeł generacji fal submilimetrowych używano lamp o promieniowaniu cieplnym, a więc analogicznych do źródeł podczerwieni.

Ponieważ natężenie promieniowania cieplnego jest odwrotnie proporcjonalne do λ^4 , to natężenie promieniowania w pasmie submilimetrowym gwałtownie malało.

Oprócz tego skomplikowanym problemem było tu wytłumienie promieniowania o mniejszych długościach fal i znacznie większym natężeniu, obecność których mogła prowadzić do poważnych błędów pomiarowych. Jako przykład może służyć fakt, że przy zwykle stosowanych cieplnych źródłach energii o temperaturze rzędu 2000° natężenie promieniowania fal $\lambda = 1$ mm stanowi zaledwie 10^{-10} maksymalnego promieniowania przypadającego na długość fali $\lambda = 1,4 \mu$. Tak małe natężenie promieniowania cieplnego ogranicza możliwość zawężania pasma filtracji, co z kolei powoduje ograniczenie zdolności rozdzielczej i czułości aparatury, a zatem zmniejsza ilość otrzymywanych informacji.

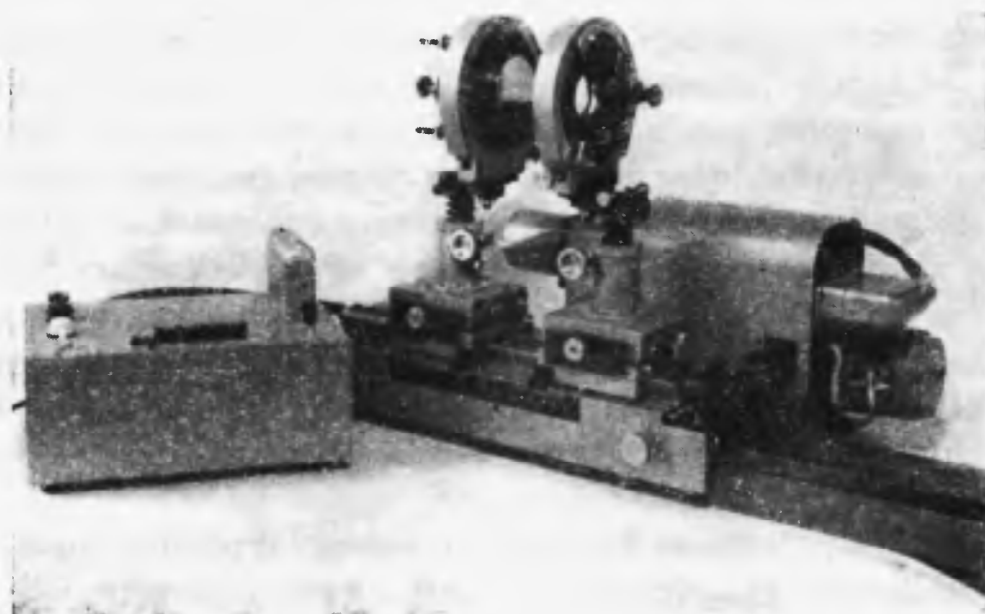
Należy zaznaczyć, że już w końcu ubiegłego stulecia podejmowane były owocne próby uzyskania fal mm i submilimetrowych przy pomocy generatorów iskrowych. P. N. Lebedew w 1895 r. otrzymał drgania o długości fali 6 mm i 3 mm, a Nichols i Tir w 1920 r. nawet fale o długości 0,22 mm.

Jednak przy ówczesnym stanie techniki metody te nie mogły się rozwinąć.

W latach 60. rozwój radiofizyki, elektroniki i mechaniki precyzyjnej pozwolił na rozszerzenie częstości generowanych przez monochromatyczne elektronowe źródła z pasma mikrofalowego do pasma submilimetrowego. Tego typu gene-

ratory elektronowe oparte na zasadzie lampy z falą wsteczną zostały skonstruowane w ZSRR i we Francji. W ZSRR pod kierownictwem prof. M. B. Galanta w 1966 r. uzyskano całkowite pokrycie pasma fal submilimetrowych za pomocą serii takich generatorów elektronowych.

Została więc stworzona baza do opanowania pasma submilimetrowego. W tym czasie opracowano już konstrukcje wystarczająco czułych odbiorników na to pasmo. Są to optyczno akustyczne odbiorniki (komórka Gollaya) mające graniczną czułość rzędu 10^{-9} — 10^{-10} , odznaczające się stałą czułością widmową w bardzo szerokim zakresie, ale wykazujące jako główną wadę dużą bezwładność ($\tau \approx 10^{-2}$ s) oraz pracę w temperaturze ciekłego helu. Odbiornik wykonany



Otwarty rezonator z elementami siatkowymi, przeznaczony do pracy w całym pasmie fal submilimetrowych. W całym pasmie dokładność pomiaru długości fali wynosi $\sim 5 \cdot 10^{-5}$. W wypadku zamiany jednego elementu siatkowego na zwierciadło sferyczne osiąga się dobroć rzędu 100 tys. ($Q > 100\,000$)

z InSb posiada czułość o dwa rzędy wielkości większą i bezwładność rzędu $\tau \approx 10^{-7}$ s.

Mając do dyspozycji monochromatyczne generatory oraz dostatecznie czułe odbiorniki można było spodziewać się owocnego rozwiązania szeregu problemów naukowych współczesnej fizyki.

W Instytucie Fizyki AN ZSRR, w zakładzie prof. A. M. Prochorowa, kilka lat temu rozpoczęto prace, które miały na celu zbadanie wzajemnego oddziaływania ciała stałego z promieniowaniem submilimetrowym.

Najbardziej interesującym zagadnieniem były analizy widmowe, a szczególnie badania absorpcji rezonansowej w niskich temperaturach, których nie można było obserwować w urządzeniach z cieplnymi źródłami energii z powodu ich małej zdolności rozdzielczej.

Jednak, jak już wspomniano, posiadanie generatorów i odbiorników nie zapewnia owocnego przeprowadzenia doświadczeń, gdyż potrzebne są również: precyzyjna aparatura i opracowanie odpowiednich metod pomiarowych. Wy-

korzystanie metod pomiarowych z innych pasm częstotliwości do pasma submilimetrowego okazało się niemożliwe. W pasmie mikrofalowym stosowana jest technika falowodowa. Na falach krótszych od 2 mm falowody metalowe i dielektryczne nie mogą być stosowane ze względu na wzrastające straty i zbyt duże wymagania dotyczące precyzji wykonania mechanicznego. Stosowanie falowodów o większych przekrojach celem zmniejszenia strat jest niemożliwe ze względu na pobudzanie dużej liczby ubocznych rodzajów drgań.

Dlatego w pasmie submilimetrowym celowe jest stosowanie wiązki promieniowania swobodnie rozchodzącej się w przestrzeni (jak w urządzeniach dla podczerwieni). Jednak automatyczne przenoszenie urządzeń z pasma podczerwieni, wykorzystywanych przy pracy z wiązką swobodnie rozchodzącą się w przestrzeni okazało się praktycznie niemożliwe ze względu na małą dokładność pomiarów (np. pomiaru częstotliwości) oraz z powodu gwałtownego wzrostu strat $\text{tg}\delta$ w większości dielektryków (stosowanie pryzmatów, klinów itp.). Z techniki optycznej znalazły zastosowanie wyłącznie soczewki dielektryczne.

W naszym laboratorium przeprowadzono szereg doświadczalnych i teoretycznych prac nad przygotowaniem aparatury na pasmo submilimetrów, przeznaczonej do pracy z monochromatyczną wiązką o polaryzacji płaskiej. Zaproponowana metoda pomiarowa opierała się na wykorzystaniu jako podstawowego elementu aparatury pomiarowej płaskich metalowych jednokierunkowych siatek (z cienkich drucików) o odległości między drutami l znacznie mniejszej od długości fali λ . Właściwości tych siatek zależą bardzo od kierunku polaryzacji padającej wiązki.

Jeżeli wektor \mathbf{E} ma ten sam kierunek co naciąg drucików — siatka zachowuje się jak doskonale zwierciadło (np. siatka wykonana z połączonych drucików o średnicy $8\ \mu$ i długości między drucikami $l = 40\ \mu$ posiada dla fali $\lambda = 2\ \text{mm}$ współczynnik odbicia lepszy niż $R = 0,997$). W przypadku gdy wektor \mathbf{E} jest prostopadły do drucików, to przy spełnieniu warunku $\lambda > l$ wiązka przechodzi przez siatkę prawie bez zmian.

Właściwości siatek zbadano dokładnie doświadczalnie, zaś za pomocą elektronowych maszyn liczących obliczono wartości współczynnika odbicia, transmisji i absorpcji siatek w zależności od kierunku polaryzacji, długości fali i parametrów siatek.

Potem wykorzystując w/w siatki opracowano i zbudowano aparaturę umożliwiającą przeprowadzanie szeregu pomiarów, jak dokładne pomiary częstotliwości, tłumienia, polaryzacji; rozgałęziania wiązki w dowolnym kierunku o określonym współczynniku podziału; wykonywanie zwierciadeł o określonym współczynniku transmisji.

Najbardziej interesującym urządzeniem w tej aparaturze jest regulowany, otwarty rezonator typu Fabry-Perot wykorzystujący jako lustro druciane siatki (fotografia). Na skutek szczególnych warunków wzbudzenia otwarty rezonator ma określone widmo drgań. Dobroć rezonatora z 2 siatkami osiąga wartość 10 000, a przy wykorzystaniu zamiast jednej siatki zwierciadła sferycznego rzędu 100 000.

Dokładność pomiarów częstości przy pomocy tego rezonatora jest rzędu 5×10^{-5} (przy powtarzalności wyników), przy czym ograniczenie dokładności było limitowane niestabilnością częstości generatora, spowodowaną niewystarczającą stabilnością napięcia zasilania. Przy zastosowaniu specjalnej stabilizacji częstości prawdopodobnie można zwiększyć dokładność o rząd wielkości. Cechą wyróżniającą aparaturę z siatkami jest jej szerokopasmowość. Jeden zestaw aparatury umożliwia pomiary w całym pasmie submilimetrów. Górna granica w kierunku dłuższych fal jest określona stratami dyfrakcyjnymi, wynikającymi z wymiaru siatek, a w kierunku krótszych fal warunkiem $\lambda > l$, gdzie l — odległość pomiędzy drucikami.

Należy zaznaczyć, że różne kombinacje elementów siatkowych umożliwiają w zasadzie otrzymywanie dowolnych zestawów analogicznych do falowodowych. Osiągana dokładność pomiarów jest tego samego rzędu jak w pasmie mikrofalowym.

Zestaw powyższych elementów może stanowić bazę do budowy spektrometru na pasmo fal submilimetrycznych.

Wyniki uzyskane w naszym laboratorium w dziedzinie badań absorpcji rezonansowej w kryształach w pasmie fal submilimetrycznych w temperaturze ciekłego helu zostaną przedstawione w osobnym referacie na konferencji.

W spektrometrach z ciepłymi źródłami energii zdolność rozdzielcza była ograniczona przez małe natężenie promieniowania roboczego i określona przez szerokość wycinka widma, który dało się wydzielić.

W dobrych spektrometrach seryjnej produkcji (np. spektroskop FJS — 21 — japońskiej firmy Hitachi) w pasmie $\lambda = 1$ mm osiągnięto zdolność rozdzielczą λ/λ_0 rzędu 10.

Przy laboratoryjnym wykonaniu spektrometrów osiągnano zdolność rozdzielczą rzędu 100—200.

W spektrometrach z generatorem typu LPW jak dotychczas nie udało się osiągnąć zdolności rozdzielczej tego samego rzędu jak w pasmie mikrofalowym, gdzie np. w radiospektrometrach gazowych zdolność rozdzielcza jest określona szerokością linii absorpcyjnej danego gazu. W urządzeniach na pasmo fal submilimetrycznych zdolność rozdzielcza jest ograniczona przez niestabilność częstości generatora. Jednak nawet bez zastosowania dodatkowej stabilizacji zdolność rozdzielcza osiąga wartość kilku tysięcy. W przypadku zastosowania stabilizacji częstości (np. sprzężenie LOW z otwartym rezonatorem o dużej dobroci) zdolność rozdzielcza wzrasta do wielkości 10^5 — 10^6 .

A więc obecnie są spełnione wszystkie warunki umożliwiające przeprowadzanie badań spektralnych w całym zakresie fal submilimetrycznych z dużą zdolnością rozdzielczą przy precyzyjnym wyznaczaniu częstości.

Tłumaczyła H. Bielska-Lewandowska

Abstract: A general description of a new generator of monochromatic, linearly polarized beam in the submillimetre wave-band is given.

Literatura

- [1] *Hitachi model FIS-21*, Materiały z wystawy japońskiej w Moskwie, 1966.
- [2] M. B. Golant, *PTE*, **4**, 136 (1965).
- [3] *Les carcinotrons millimetriques*, Paris 1966.
- [4] M. B. Golant, *Radiotechnika i Elektronika*, **9**, No 7, 1322 (1966).
- [5] E. A. Winogradow, E. M. Dianow, H. A. Irisowa, *Listy ŽETF*, **2**, No 7, 323 (1965).
- [6] A. A. Wainsztein, *Elektronika wielkich mocy*, t. 2, Moskwa, Wydawnictwo AN ZSRR 1963.
- [7] N. A. Irisowa, E. A. Winogradow, *O zastosowaniach elementów siatkowych w zakresie fal milimetrycznych i submilimetrycznych*, referat na III Coll., Budapest 1966.
- [8] E. A. Winogradow, N. A. Irisowa, T. C. Mandelsztam, A. M. Prochorow, T. A. Szmaonow, *Listy ŽETF*, **4**, No 9, 373 (1966).
- [9] E. A. Winogradow, E. M. Duanow, N. A. Irisowa, *ŽTF*, **35**, 1319 (1966).
- [10] E. A. Winogradow, N. A. Irisowa, T. C. Mandelsztam, T. A. Szmaonow, *PTE*, Nr 5, 192 (1967).

Herman Klejman

Komitet Nauki i Techniki

Stan i perspektywy zastosowania laserów ***Laser Applications. Present State and Prospects**

Pomimo krótkiego okresu istnienia technika laserowa osiągnęła wysokie tempo zaawansowania badań naukowo-technicznych i prac konstrukcyjno-technologicznych, szczególnie w Stanach Zjednoczonych AP i w Związku Radzieckim, absorbując duże środki finansowe oraz liczne kadry naukowe i techniczne. W USA, na przykład, w omawianej dziedzinie zaangażowanych jest parę tysięcy badaczy, na prace których przeznaczają się kilkadziesiąt milionów dolarów w skali rocznej, a liczba firm zajmujących się konstrukcją i produkcją urządzeń laserowych sięga kilkuset. W ZSRR elektronika kwantowa stanowi jedną z czołowych pozycji w planach badań naukowo-technicznych, jak również rozwija się w ostatnich latach intensywnie seryjna produkcja laserów, zwłaszcza gazowych, oraz urządzeń laserowych, szczególnie do celów technologicznych. W rozwoju światowej techniki laserowej dotrzymują także kroku takie państwa, jak Francja, Anglia, NRF i Japonia. Dużo uwagi i wysiłków poświęca się tej dziedzinie w NRD (zorganizowano specjalny instytut laserowy), w ČSRS i u nas w kraju.

Według ostatnich danych amerykańskich [1] aż około 800 placówek zajmuje się obecnie — bezpośrednio lub pośrednio — laserami na świecie, podczas gdy w 1965 roku było ich mniej niż 300. Liczby te obejmują zarówno firmy przemysłowe i handlowe, jak i placówki naukowo-badawcze i techniczne, z wyższymi uczelniami włącznie. Te same źródła podają, że rynek laserowy — w szerokim tego słowa znaczeniu, tj. obejmujący wszelkie elementy i urządzenia laserowe, usługi i badania, zarówno cywilne, jak i wojskowe — osiągnął w 1967 roku wartość 300 milionów dolarów, a niektóre horoskopy na 1970 r. opiewają na ogromną sumę 500 mln \$.

* Referat wygłoszony na III Ogólnopolskiej Konferencji *Radiospektroskopia i Elektronika Kwantowa*, Poznań 1968 r.

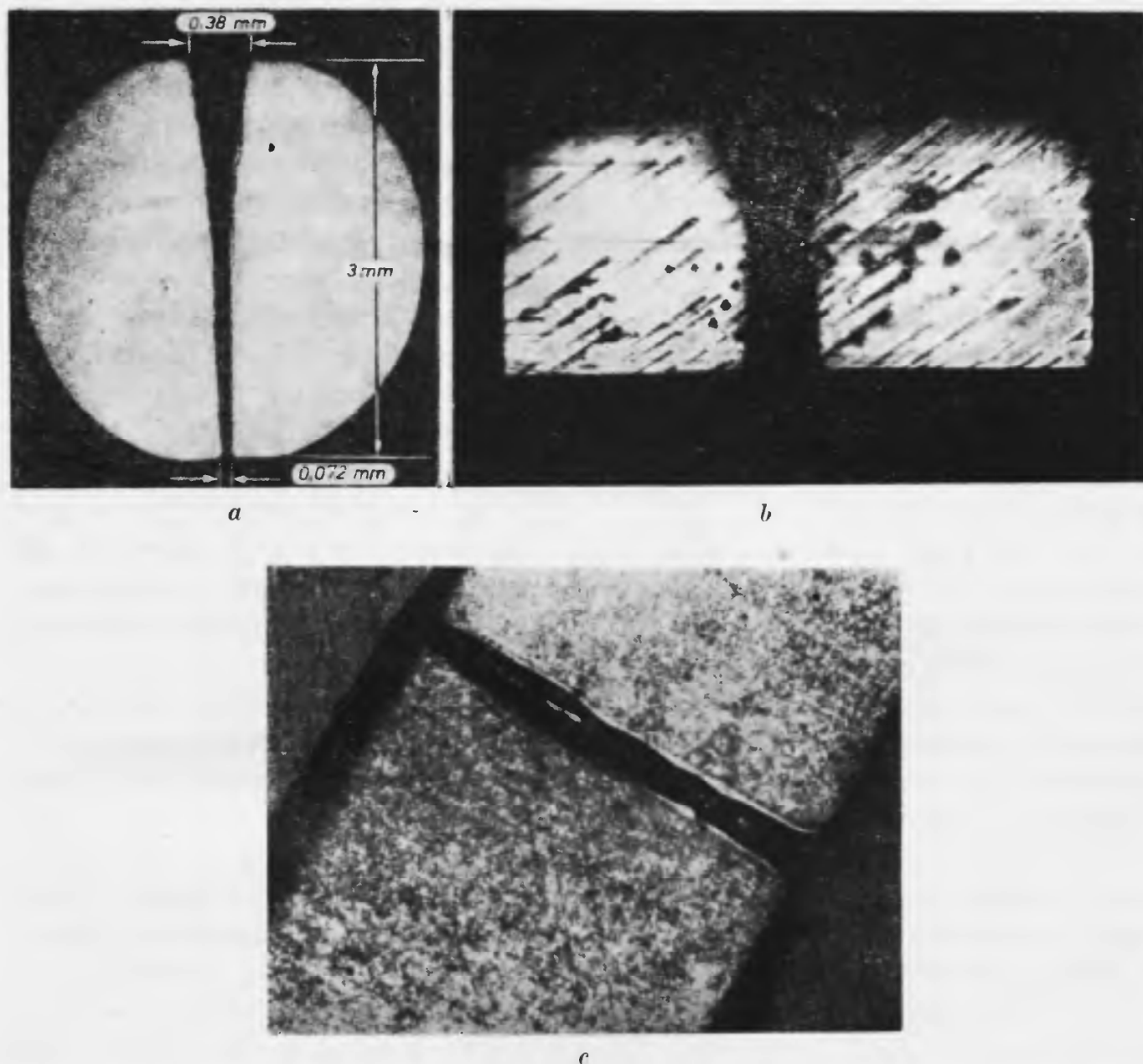
Tak intensywny rozwój omawianej gałęzi nauki i techniki wiąże się z coraz szerszymi zastosowaniami laserów. Referat mój ma na celu dokonanie przeglądu tych zastosowań w skali światowej, głównie w aspekcie ich rozwoju w ciągu ostatnich dwóch lat dzielących nas od Konferencji REK II.

1. Technologiczne zastosowania lasera

Podstawą technologicznych zastosowań lasera, o których tu będzie mowa (drażnienie otworów, cięcie, zgrzewanie, spawanie i in.), jest silne termiczne działanie promieniowania laserowego. Wynika ono ze znanej, bardzo ważnej i pożytecznej, cechy wiązki światła laserowego, polegającej na możliwości jej ostrego zogniskowania za pomocą skupiającego układu optycznego. Pozwala to na skoncentrowanie emitowanej energii elektromagnetycznej na bardzo małym obszarze, w wyniku czego można na nim osiągnąć — nawet przy nie-dużej wartości tej energii — olbrzymie gęstości mocy, szczególnie w przypadku krótkotrwałych błysków wytwarzanych przez laser impulsowy. Determinuje to wyzyskanie światła laserowego do celów obróbki materiałów, zwłaszcza twardych i trudnotopliwych.

Stopień pochłaniania promieniowania przez ciało poddane naświetleniu oraz uzyskany przy tym lokalny wzrost temperatury zależą od wielu czynników, odnoszących się zarówno do parametrów wiązki świetlnej, jak i właściwości samego ciała. Wchodzą tu w grę następujące wielkości: energia i czas trwania błysku, przekrój plamki świetlnej, długość fali, rodzaj powierzchni napromieniowanej (sposób wykończenia, kolor), współczynnik załamania światła materiału, jego właściwości termiczne (ciepło właściwe, temperatura i ciepło topnienia, przewodność cieplna) i inne. Wpływ poszczególnych czynników jest skomplikowany — stanowi on zresztą przedmiot szczegółowych badań. Dla przykładu: w tych samych warunkach napromieniowania stal absorbuje 10-krotnie więcej energii niż srebro, a wzrost temperatury jest 30-krotnie większy.

Jednym z ważnych rodzajów obróbki laserowej (zwanej często obróbką fotonową) jest drażnienie otworów. Najlepiej nadają się do tego celu impulsy o czasie trwania rzędu milisekundy, wywołujące mikrolokalny wzrost temperatury o kilka tysięcy stopni ($5000 \div 10\,000^\circ\text{K}$). W wyniku gwałtownego wzrostu temperatury następuje błyskawiczne odparowanie materiału w miejscu poddanym działaniu zogniskowanej wiązki światła laserowego. Materiał zostaje wyrzucony na zewnątrz w postaci pary oraz kropel i drobnych rozżarzonych odprysków (odpryski te, nawiasem mówiąc, zanieczyszczają obiektyw, co zmusza do chronienia go za pomocą wymiennych nasadek szklanych lub stosowania innych środków zaradczych). Proces powyższy odbywa się bardzo szybko (adiabatycznie), a przy odpowiednio dużej gęstości mocy zogniskowanej wiązki, rzędu dziesiątek MW/cm^2 , ma charakter eksplozyjny. Zjawiska te są złożone, bowiem wchodzi tu w grę gwałtowne nagrzanie, stopienie, częściowe wyparowanie, krzepnięcie i ochłodzenie zaatakowanego obszaru.



Rys. 1. Zdjęcia otworów wydrążonych obrabiarką laserową: *a*, *b* — zdjęcia przekrojów, wykonane w ZSRR; *c* — przekrój otworu o średnicy 0.15 ± 0.2 mm, wykonanego w płycie stalowej (stal hartowana XC6) o grubości 1.5 mm (zdjęcie wykonane w Instytucie Obróbki Skrawaniem)

Średnica i długość otworu, jak również jego jakość (owalność, stożkowatość), zależą od szeregu czynników, wśród których — obok wartości energii i czasu trwania impulsu oraz właściwości materiału — duże znaczenie mają: stopień równomierności rozkładu gęstości energii w wiązce (w jej przekroju), sposób zogniskowania promieniowania oraz ilości błysków skierowanych na obrabiane miejsce. Doświadczenia wykazały na przykład, że lepsze na ogół wyniki uzyskuje się przy stosowaniu większej liczby impulsów o małej energii, niż jednego impulsu o dużej energii. Na rys. 1*a* pokazano przekrój otworu wykonanego w metalu za pomocą 8 impulsów po 2,2 J [2]. Stożkowatość jest w tym przypadku duża, co stanowi w ogóle wadę obróbki fotonowej. Znacznie lepsze wyniki prezentują pod tym względem rys. 1*b* i 1*c*, jednak pozostaje we wszystkich przypadkach charakterystyczny „lejek“ od strony padania wiązki laserowej.

Poza możliwością obróbki dowolnie twardych materiałów mikrodrażarka fotonowa ma jeszcze dodatkowe zalety. Są to: skuteczne działanie w miejscach niedostępnych dla tradycyjnych narzędzi obróbkowych; precyzyjna lokalizacja obrabianego obszaru; błyskawiczny efekt cieplny, zapewniający m. in. ochronę przed termicznym uszkodzeniem struktury bezpośredniego otoczenia; obróbka przedmiotów znajdujących się (w naczyniu przezroczystym) w specjalnych warunkach, np. w próżni, pod wysokim ciśnieniem, w atmosferze dowolnych gazów itd.

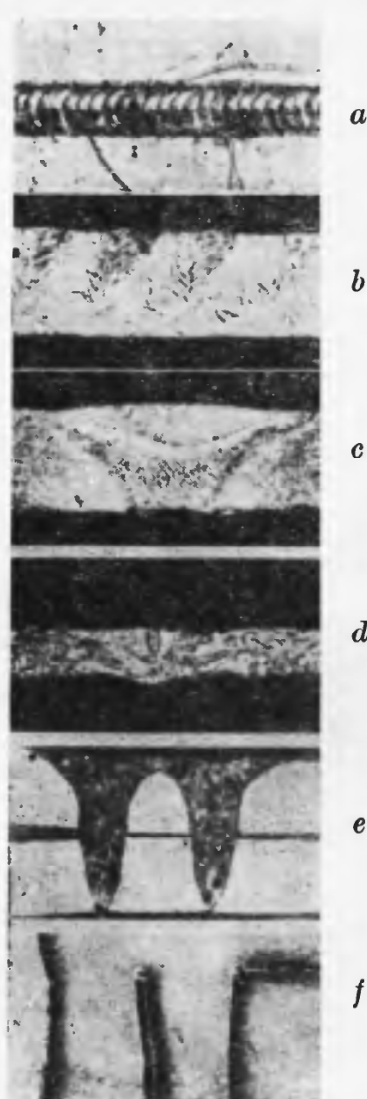
Zastosowania mikroobrabiarki fotonowej są liczne i różnorodne. Na przykład: drażnienie otworów w filierach (niekiedy na jednej płytce trzeba wykonać kilkaset mikroskopijnych otworów w twardym materiale, koniecznym dla zapewnienia dostatecznie dużej trwałości filiiery) lub w przeciagadłach diamentowych (według danych amerykańskiej firmy „Western Electric“ zrobienie takiego otworu drażarką laserową trwa 2 minuty, podczas gdy metoda tradycyjna — przy użyciu stalowych szpilek i proszku diamentowego — wymaga prawie 2 dni roboczych); obróbka rubinu lub korundu przy produkcji łożysk do zegarków, względnie do innych precyzyjnych mechanizmów; wykonywanie dysz olejowych do obrabiarek i przesłon do urządzeń hydraulicznych; drażnienie otworów w korpusach rozpylaczy do silników wysokoprężnych; produkcja dysz do zapalniczek gazowych; precyzyjne drażnienie różnych elementów przy produkcji przyrządów półprzewodnikowych lub układów mikroelektronicznych (maski), lamp elektronowych i innych, zwłaszcza miniaturowych, podzespołów elektronicznych.

Do cennych zastosowań technologicznych wiązki laserowej należy też zaliczyć zgrzewanie. Również w tym przypadku optymalne parametry wiązki zależą od kształtu i powierzchni detali oraz od fizycznych właściwości materiału. Natężenie promieniowania musi być dobrane tak, aby pracować poniżej punktu wyparowania materiału. W przypadku zgrzewania dwóch blach w zakładkę, średnica użytej wiązki powinna być dwa razy większa od grubości tych blach (jest to stosunek optymalny). Szerokość impulsu powinna wynosić 3÷10 ms, a więc błysk powinien trwać dłużej niż w przypadku drażnienia otworów, co jest zrozumiałe. Jako przykład można podać, że impulsem laserowym o energii 4 J, trwającym 10 ms, można złączyć punktowo 2 płytki aluminiowe o grubości po 0,6 mm.

Zaletę zgrzewania za pomocą lasera stanowi to, że wytwarzaną w nim wiązkę promieni można skierować na precyzyjnie kontrolowany mikroskopijny obszar w przeciągu określonego, bardzo małego odcinka czasu, co ogranicza mocno sferę działania wytwarzanego ciepła. Ma to szczególne znaczenie np. w przemyśle elektronicznym, zwłaszcza w produkcji przyrządów półprzewodnikowych i układów mikroelektronicznych, gdzie obowiązuje bardzo duża dokładność przy łączeniu nadzwyczaj cienkich wyprowadzeń — drucików o średnicy kilkunastu, a niekiedy nawet kilku mikronów. Bardzo ważne jest przy tym uniknięcie niebezpieczeństwa termicznego uszkodzenia struktury elementu w bezpośrednim sąsiedztwie zgrzeiny.

Obok zastosowań, gdzie wymagane jest precyzyjne zlokalizowanie po-

wierzchni zgrzewanej, laser stanowi poważną konkurencję dla dotychczas stosowanych metod zgrzewania (lub spawania) w odniesieniu do materiałów najtrudniej topliwych lub łatwo oksydujących w atmosferze powietrza, bądź też w przypadku braku dostępu do części łączonych. Wymagana energia błysku



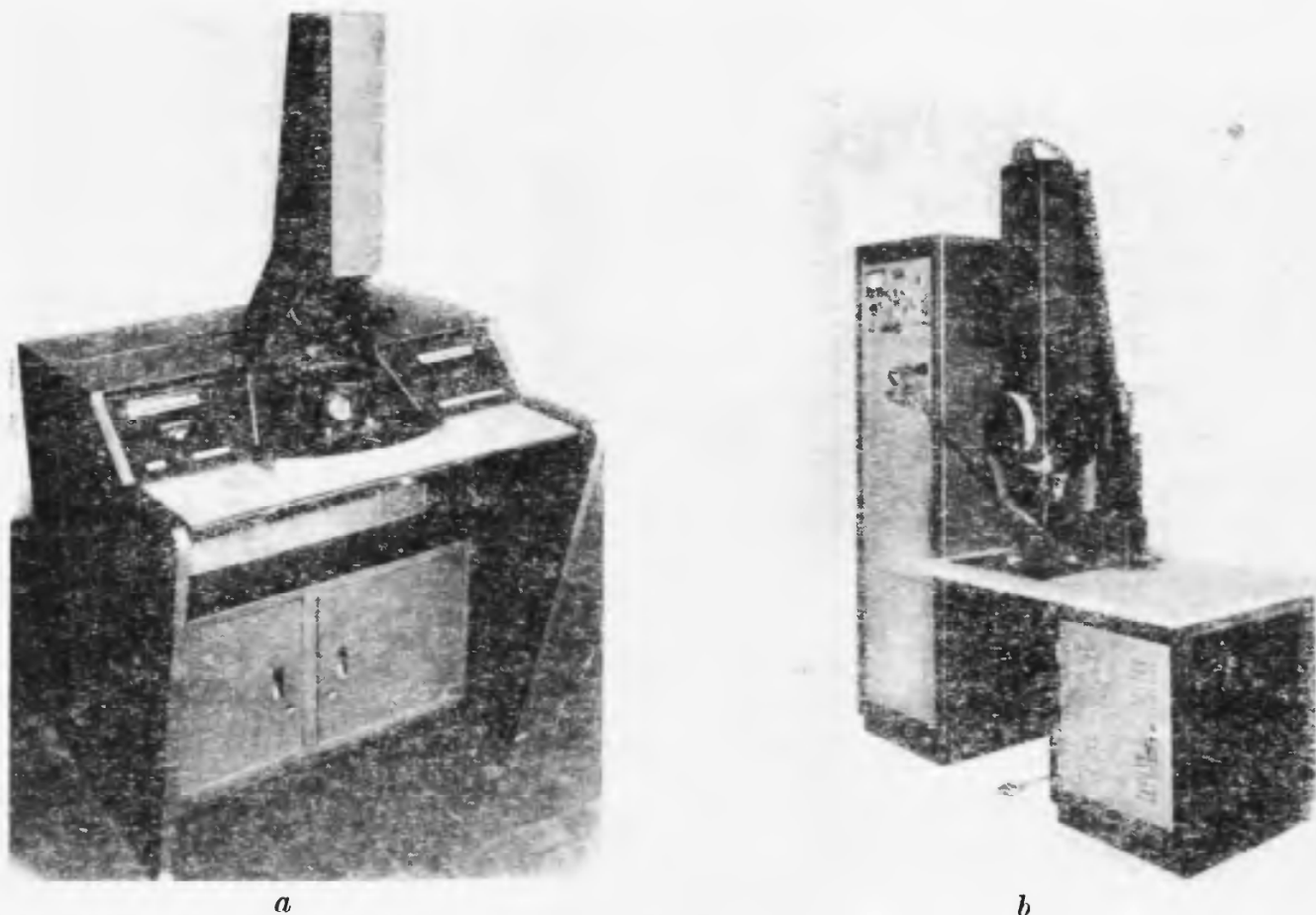
Rys. 2. Mikrofotografie zgrzein wykonanych za pomocą zgrzewarki laserowej: *a* — zgrzewanie szczelne na styk dwóch płytek ze stali nierdzewnej (17% Cr) o grubości 0,4 mm (powiększenie 12 : 1); *b* — przekrój podłużny (75 : 1); *c* — przekrój poprzeczny (75 : 1); *d* — zgrzewanie na styk płytek z niobu o grubości 0,15 mm — przekrój poprzeczny (100 : 1); *e* — zgrzewanie w zakładkę dwóch płytek (ze stopu INCONEL) o grubości po 0,4 mm (75 : 1); *f* — zgrzewanie drutów platynowych o średnicy 0,3 mm

bywa tu znacznie większa, sięgając niekiedy setek (i więcej) dżuli. Im większa jest energia i szerokość impulsu, tym grubsze blachy można zgrzewać.

Rys. 2 przedstawia próbki i przekroje zgrzewania blach i drutów, wykonanego przez francuską firmę SAF (La Soudure Autogène Française) za pomocą zgrzewarki typu LASAL 10 o energii wyjściowej regulowanej od 2 do 10 dżuli, szerokości impulsu kilku milisekund i częstotliwości impulsów 20 na minutę.

Na rys. 3 pokazano zdjęcie dwóch mikrodrażarek laserowych, spełniających jednocześnie funkcje zgrzewania. Rys. 3a prezentuje urządzenie typu K-3M produkcji radzieckiej. Wiązkę świetlną wytwarza tu laser rubinowy lub szklany. Maksymalna energia promieniowania wynosi 2 J, szerokość impulsu: 0,5; 2,5;

5 i 8 ms. Częstotliwość repetycji wynosi 3 imp/min. Za pomocą aparatu K-3M uzyskuje się szczytową gęstość mocy w ognisku rzędu 10^8 W/cm². Średnice wydrążonych otworów wahają się w granicach od kilku do 200 μ m, przy stosunku długości otworu do jego średnicy nie większym od 20. Maksymalna grubość drążonego materiału wynosi 1÷2 mm w zależności od jego właściwości cieplnych. Rys. 3b przedstawia produkcyjną drążarkę-zgrzewarkę amerykańskiej firmy Spacerays, Inc., o energii impulsu 20÷50 J i szerokości do 4 ms



Rys. 3. Mikrodrążarki (mikrozgrzewarki) laserowe: *a* — typu K-3M produkcji radzieckiej; *b* — firmy amerykańskiej Spacerays Inc.

(regulowanej skokowo w 6 pozycjach), o dużej częstotliwości repetycji, dochodzącej do 1 imp/s, oraz powtarzalności wartości energii i czasu trwania impulsu w granicach do 5%. Lokalizacja plamki świetlnej odbywa się z dokładnością do 5 μ m.

W dziedzinie obróbki fotonowej jest jeszcze wiele trudnych zagadnień stanowiących przedmiot intensywnych badań i prób, mających na celu udoskonalenie nowej metody. Na czoło tych zagadnień wysuwa się sprawa uzyskania odpowiednio ostrych tolerancji wymiarowych otworów, co często decyduje o przydatności lasera w danym procesie technologicznym. Szersze produkcyjne stosowanie obrabiarek i zgrzewarek laserowych wymaga też zwiększenia częstotliwości repetycji błysków, dobrej powtarzalności (stabilności) parametrów wiązki laserowej oraz lepszej sprawności energetycznej lasera impulsowego. Dotychczas osiągnięte rezultaty pozwalają spodziewać się uzyskania wysokiej

jakości operacji obróbczych realizowanych za pomocą lasera oraz korzystnych wskaźników ekonomicznych stosowania nowej metody na racjonalnie wybranych odcinkach działalności produkcyjnej.

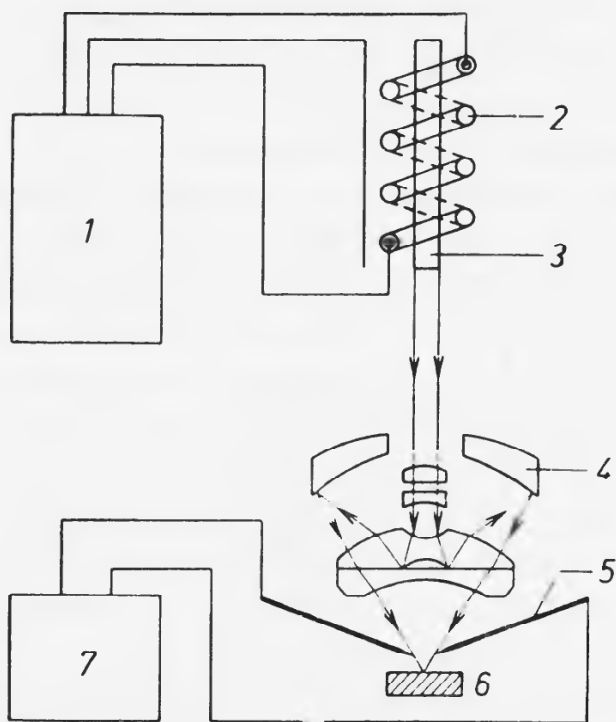
Termiczne działanie wiązki laserowej wykorzystuje się również do wykonywania mikroanaliz spektralnych, stanowiących niekiedy dużą pomoc w pracy technologa. Jedno z takich urządzeń pokazuje rys. 4. Składa się ono z głowicy laserowej (w górnej części przyrządu), mikroskopu, którego stolik z umieszczoną na nim próbką jest zamontowany na ławie optycznej spektrografu, oraz iskiernika z elektrodami ostrzowymi, w którym powstaje wyładowanie na skutek wyparowania badanej substancji pod wpływem impulsu laserowego [3]. Zaletą tej metody jest minimalne zużycie materiału (średnio 1 mikrogram), precyzyjny wybór mikroskopijnego obszaru próbki (powstający na niej krater ma średnicę ok. $50 \mu\text{m}$) i oszczędność czasu (nie ma potrzeby przygotowywania próbki). Przeprowadzenie szeregu punktowych mikroanaliz w różnych miejscach badanej próbki pozwala sprawdzić jej jednorodność. Laserowe urządzenia służące do tego rodzaju „szybkościowych“ mikroprób są bardzo wygodne, zwłaszcza w laboratoriach przemysłowych.

W ostatnich latach w omawianym zakresie zastosowań technologicznych powstały nowe możliwości, związane z gwałtownym rozwojem gazowego lasera molekularnego (z dwutlenkiem węgla). Wytwarza on ciągłą wiązkę podczerwoną o długości fali $10,59 \mu\text{m}$ i dużej mocy wyjściowej, od kilkudziesięciu do kilkuset watów, przy wysokiej sprawności energetycznej, od kilku do kilkunastu procent. Przykładem takiego szczególnie potężnego urządzenia jest, pokazany na rys. 5, laser molekularny¹ firmy Raytheon (USA), o mocy 1200 W i sprawności 17%.

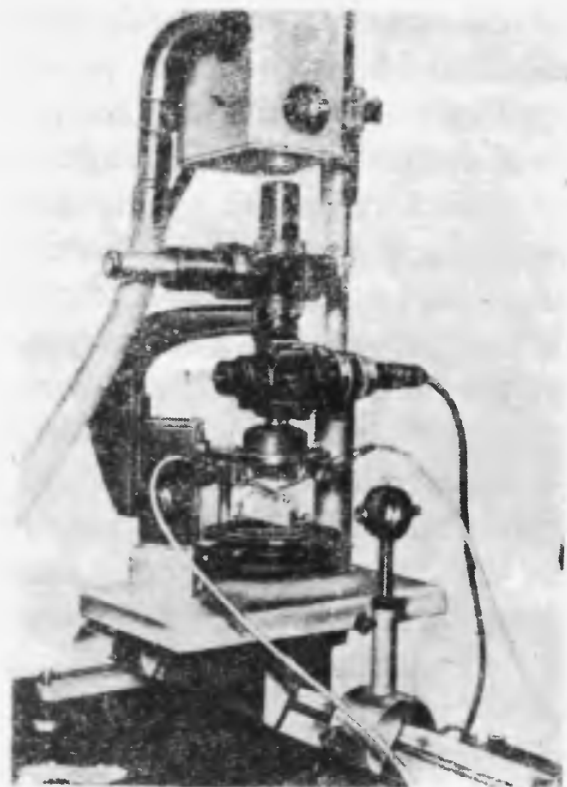
Duża moc lasera molekularnego pozwala uzyskać odpowiednio silne efekty termiczne w analogiczny sposób, jak przy użyciu lasera impulsowego, tj. przez skupienie wiązki na małym obszarze. Stwarza to możliwości takich zastosowań, jak obróbka (cięcie materiału lub drążenie i frezowanie profili kształtowych) oraz łączenie (zgrzewanie lub spawanie ciągłe) części z materiałów trudnoobrabialnych oraz trudnospawalnych. Dotyczy to w szczególności operacji cięcia i zgrzewania ciągłego, których wykonanie metodą impulsową jest niepraktyczne i nieracjonalne pod względem ekonomicznym [4].

Odnośnie do cięcia — chodzi tu przede wszystkim o takie materiały, jak szkło, kwarc, ceramika, papier, tektura, azbest, plastik i in. [5]. Jeśli idzie o metale, absorpcja początkowa promieniowania zależy od stanu powierzchni, a efekt cięcia jest zależny w dużym stopniu od grubości materiału i jego przewodności cieplnej. Obserwuje się przy tym pewne trudności związane z krzepnięciem stopionego metalu na linii cięcia, co powoduje powstawanie chropowatości. Większość materiałów jest nieprzeźroczysta dla fali o długości $10,6 \mu\text{m}$, absorbuje ją dobrze, w wyniku czego obserwuje się poważne zainteresowanie

¹ Rekordowy pod tym względem jest eksperymentalny laser z CO_2 , wykonany przez Autonetics Division of North American Aviation, osiągający moc wyjściową 4000 W. Urządzenie składa się z generatora z rurą o długości ok. 9 m i wzmacniacza z rurą 4 razy dłuższą. Średnica obu rur wynosi 7,5 cm.

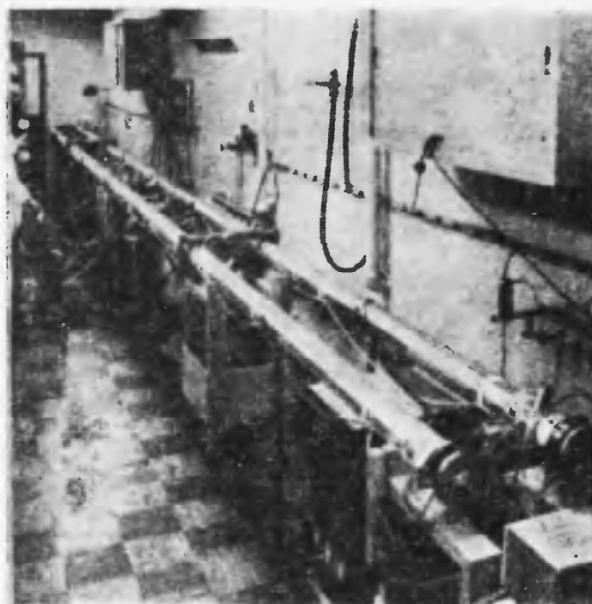


a



b

Rys. 4. Laserowy mikroanalizator spektralny typu LMA1 firmy Carl Zeiss (NRD), współpracujący ze spektrografem PGS2: *a* — schemat blokowy urządzenia: 1 — zasilacz lasera, 2 — lampa błyskowa, 3 — pręt laserowy, 4 — obiektyw, 5 — elektrody, 6 — próbka, 7 — zasilacz elektrod. *b* — zdjęcie wnętrza aparatu (widać część głowicy laserowej, mikroskop, elektrody ostrzowe i stolik z próbką)



Rys. 5. Laser molekularny o mocy wyjściowej 1200 W z dwoma rurami o długości po 10 m, sprzężonymi optycznie (efektywna długość wynosi 20 m)

wykorzystaniem lasera molekularnego do obróbki i zgrzewania, szczególnie w odniesieniu do niemetalowych tworzyw trudnotopliwych, jak również do wykonywania tak ważnych, np. w elektronice, złącz ceramika—metal. Poza tym lasera tego można użyć do spektrografii emisyjnej i spektrofotometrii.

Fotonowa obróbka materiałów i zgrzewanie (spawanie) za pomocą lasera stwarzają nowe technologiczne możliwości w zakresie miniaturyzacji i mikro-miniaturyzacji podzespołów i sprzętu elektronicznego oraz niektórych innych wyrobów przemysłu precyzyjnego², jak również ułatwiają techniczne wykorzystanie materiałów specjalnych, zwłaszcza bardzo trudnotopliwych, wprowadzanych ostatnio coraz szerzej do nowoczesnej techniki (w szczególności w lotnictwie, np. tytan).

2. Pomiarowo-kontrolne zastosowania lasera

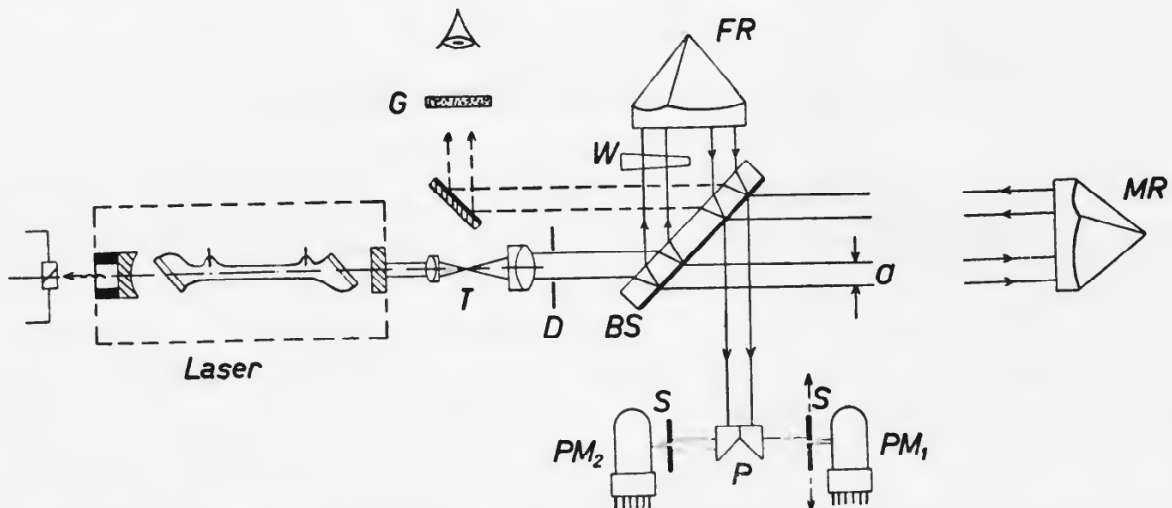
Chodzi tu przede wszystkim o precyzyjne pomiary liniowe (odległości, długości, grubości), zwłaszcza do celów metrologii przemysłowej, dokonywane metodą interferometryczną. Metoda ta była od dawna znana jako najdokładniejsza w zastosowaniu do omawianych pomiarów, jednak przemysłowe wykorzystanie jej było wielce utrudnione ze względu na ograniczony czas koherencji i bardzo małą moc wiązek świetlnych o wybranej linii spektralnej, emitowanych przez konwencjonalne źródła (np. z izotopem kryptonu 86). Zastąpienie takiego źródła laserem gazowym, pracującym w zakresie widzialnym i wytwarzającym niemal spójną i monochromatyczną wiązkę światła, umożliwia znaczne polepszenie czułości i dokładności pomiaru oraz ogromne zwiększenie jego zakresu. Tak więc można w praktyce uzyskać wyraźne efekty interferencyjne przy różnicy długości dróg optycznych dochodzących do 200 m i więcej [6].

Specjalnie skonstruowane układy, tzw. interferometryczne kalibratory laserowe, pozwalają na dokonywanie pomiarów długości w sposób zautomatyzowany, z dużą dokładnością rzędu $10^{-7} + 0,1 \mu\text{m}$ przy długościach dochodzących do kilkudziesięciu metrów. Układy takie stosuje się do celów regulacyjnych i pomiarowo-kontrolnych w odniesieniu do przyrządów i wyrobów o najwyższej precyzji wykonania, względnie w pomiarach weryfikacyjnych wzorców długości lub grubości. Jako przykłady takich zastosowań można podać: kontrolę jakości szlifowania elementów optycznych, zwłaszcza dużych, kontrolę precyzyjnych gwintów, produkcję i kontrolę skal pomiarowych, precyzyjne nastawianie i regulację przyrządów laboratoryjnych, weryfikację sprawdzianów o wysokiej klasie dokładności, produkcję układów mikroelektronicznych i wreszcie bardzo dokładne ustawianie i kontrolę pracy obrabiarki). Trudne i pracochłonne operacje można wykonać omawianą metodą w ciągu kilku minut, nie przerywając przy tym pracy urządzenia lub obróbki mierzonego zespołu. Nic dziwnego więc, że interferometryczne kalibratory laserowe robią karierę w przemyśle; instaluje się je w laboratoriach pomiarowych, jak również w narzędziowniach i niektórych halach produkcyjnych, gdzie służą głównie do kontroli pracy precyzyjnych obrabiarek (koordynatki laserowe).

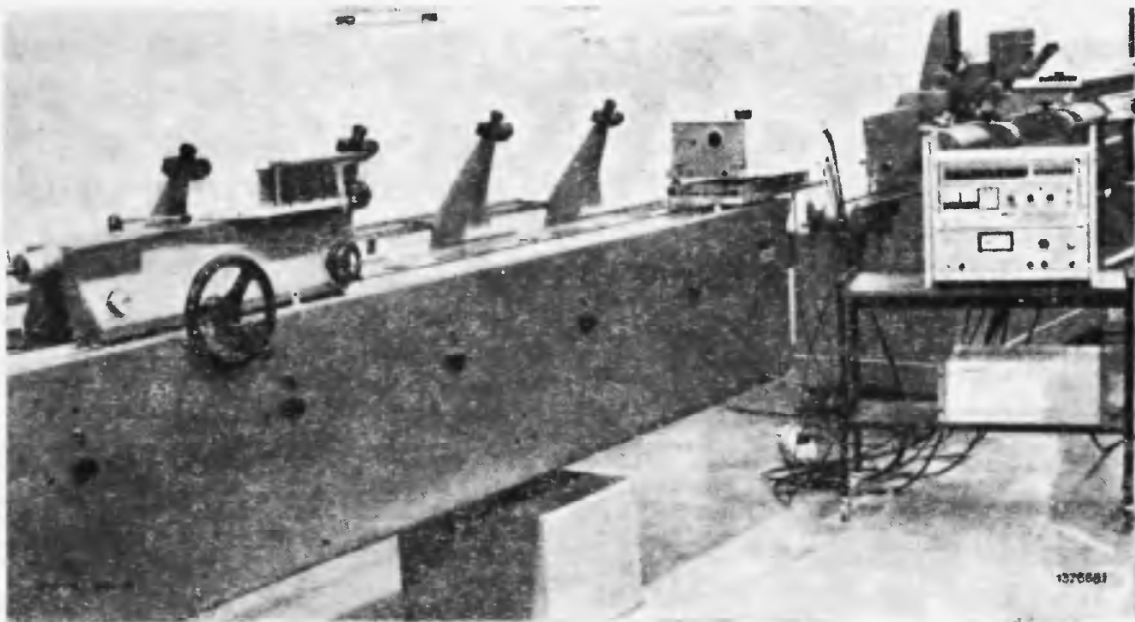
² Konkurentem lasera w zakresie precyzyjnej mikroobróbki i mikrozgrzewania jest metoda wiązki elektronowej. Obróbka elektronowa daje również dobre rezultaty, lecz technika ta wymaga próżni, co jest wielce kłopotliwe, a często wręcz niemożliwe do zrealizowania.

Układ interferometrycznego kalibratora laserowego można podzielić na 3 główne zespoły:

- tzw. sensor, zawierający optyczne elementy interferometru, laserowe źródło światła i fotodetektory;
- odbłyśnik (reflektor), wykonany w postaci pryzmatu trójsięnnego, odbijającego promienie laserowe ściśle równoległe do wiązki padającej;



Rys. 6a. Interferometr laserowy typu NC 560 (Brown Boveri), schemat blokowy: *BS* — zwierciadło półprzepuszczalne; *D* — przesłona; *T* — teleskop; *a* — średnica wiązki (6 mm); *FR* — stały reflektor; *MR* — ruchomy reflektor; *G* — szkło opalizowane do obserwacji prążków; *W* — płytka o płaszczyznach nierównoległych; *P* — pryzmat dzielący; *S* — przesłona szczelinowa; *PM₁*, *PM₂* — fotopowielacze



Rys. 6b. Urządzenie zmontowane na maszynie pomiarowej mikrometrycznej (SIP, model MUL — 4000). Zespół pomiarowy i blok zasilania lasera znajdują się na wózku, nadajnik-odbiornik (sensor) mieści się na prawym końcu maszyny, a reflektor jest umocowany do części przesuwanej

- zespół pomiarowy, zawierający licznik rewersyjny prążków, przetwornik cyfrowy (computer) oraz układy kompensacji wpływu zmian temperatury i ciśnienia atmosferycznego.

W koordynatce laserowej sensor montuje się na stacjonarnej części (ramie) obrabiarki, a reflektor — na jej części ruchomej (stole), której położenie stanowi przedmiot kalibrowania. Prążki interferencyjne, powstające podczas ruchu stołu, wykrywają fotodetektory oraz zlicza je i przelicza na wymiar długości mała elektroniczna maszyna cyfrowa, dająca na wyjściu bezpośredni odczyt wyniku pomiaru. Stosowany w układzie laser He—Ne na światło widzialne ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$) powinien zapewnić pracę jednomodową i stałość częstotliwości rzędu 10^{-8} [7].

Na rys. 6a podano schemat blokowy interferometru laserowego typu NC560 firmy szwajcarskiej Brown Boveri, a na rys. 6b pokazano przykładowo zamontowanie układu na precyzyjnej maszynie pomiarowej. Urządzenie to może mierzyć długości do 50 m z dokładnością 10^{-7} .

Innym zasługującym na omówienie pomiarowym zastosowaniem wiązki laserowej jest ustawianie elementów z zachowaniem dokładnej liniowości oraz pomiary odchyłeń od linii prostej. Ma to szczególne znaczenie przy tyczeniu odpowiedzialnych tras w budownictwie, montażu wielkich agregatów (np. turbo-generatorów), przy pomiarach pionowości (np. szybów kopalnianych), przebijaniu tuneli (utrzymanie właściwego kierunku posuwania się maszyny wiertniczej), przy pomiarach odkształceń (np. ustawienia łożysk ciężkich maszyn, zmieniającego się na skutek powolnego procesu osadzania fundamentów) itp.

Źródłem wiązki jest tu laser He—Ne na światło widzialne o pracy jednomodowej, a do wyznaczania linii prostej służy specjalny detektor centrujący, zaopatrzony w układ fotokomórek, przesyłający sygnały do elektronicznego zespołu pomiarowego. Zaletą takiego układu jest większa dokładność justowania, w porównaniu z konwencjonalnymi metodami optycznymi, oraz szybkość i prostota operacji, jak również duży zasięg działania. W jednym z tego rodzaju urządzeń, produkcji wspomnianej już przedtem firmy Perkin-Elmer [8], zasięg wynosi 75 m, a dokładność centrowania $0,8 \text{ \mu m}$ na jeden metr odległości od źródła (moc wyjściowa lasera wynosi 1,3 mW, średnica wiązki 10 mm, jej rozbieżność $0,2 \text{ mrad}$, a stabilność $0,2 \text{ sekundy}$ kątowej na godzinę).

W przypadkach bardziej złożonych, na przykład jeśli chodzi o sterowanie i kontrolę prawidłowego posuwania się potężnej maszyny do kopania tuneli, odbywa się to w następujący sposób. Wiązka laserowa pada na dwa czujniki, zawierające każdy mozaikę złożoną z ok. 400 drobnych fotokomórek. Jeden czujnik mieści się z przodu, a drugi — z tyłu maszyny. Minimalne odchylenie maszyny z prawidłowej linii prostej powoduje względne przesunięcie plamek świetlnych w czujnikach, co sygnalizują kierowcy światelka na specjalnym ekranie. Korekta ruchu maszyny może następować ewentualnie w sposób automatyczny.

Interesujący jest też laserowy układ justujący, zastosowany przy budowie liniowego akceleratora elektronowego o długości 3 km w Stanford University (USA). Przez zastosowanie odpowiednich układów optycznych udało się uzyskać bardzo dobrą dokładność centrowania rzędu $2,5 \text{ \mu m}$ [8].

3. Laser w medycynie i biologii

Jednym z najwcześniejszych praktycznych zastosowań lasera było użycie go do celów mikrochirurgii ocznej. Laser rubinowy zastąpił z powodzeniem konwencjonalne źródło światła w fotokoagulatorze, służącym głównie do leczenia rozdarć i odwarstwień siatkówki od sąsiedniej tkanki gałki ocznej (naczyniówki). Koagulator laserowy zyskał już stałe prawo obywatelstwa w klinikach oftalmologicznych, m. in. w kilku placówkach krajowych z Kliniką Chorób Oczu Akademii Medycznej w Warszawie na czele.

Okuliści pierwsi zainteresowali się wynalazkiem lasera, co jest zresztą w pełni zrozumiałe. Tym niemniej technika laserowa znajduje również inne, poza okulistyką, zastosowania medyczne. W pierwszym rzędzie należy tu wymienić niszczenie tkanek nowotworowych. Wymagane do ich naświetlenia energie są znaczne (200—1500 J), a gęstości energii wynoszą od 2 do 20 kJ/cm². Do tych celów stosuje się lasery rubinowe lub szklane (neodymowe). Większość leczonych przypadków dotyczy narośli powierzchniowych w miejscach dostępnych na ciele człowieka, gdzie sąsiadującą tkankę można ochronić. Bardzo trudnym natomiast problemem jest dotarcie do nowotworu umiejscowionego wewnątrz organizmu i napromieniowanie go z wystarczająco dużą gęstością energii. Tym niemniej udało się przenieść z lasera do organów wewnętrznych energię kilkudziesięciu dżuli i otrzymać gęstość rzędu 1000 J/cm² za pośrednictwem specjalnego pręta kwarcowego. Wysiłki w kierunku zaatakowania laserem raka organów wewnętrznych są kontynuowane. Wiadomo np. o pewnych sukcesach w tym względzie — w odniesieniu do królików doświadczalnych — dotyczących głównie leczenia raka wątroby i innych narządów w jamie brzusznej.

Poglądy na temat zakresu i skuteczności laserowej terapii nowotworów są podzielone. Są głosy wskazujące na to, że chirurgia laserowa daje sobie już w zasadzie radę z wczesnym leczeniem niektórych odmian nowotworów dostępnych. Głosy te powołują się na przypadki zdecydowanej poprawy — w wyniku zabiegów laserowych — stanu zdrowia pacjentów cierpiących na określone odmiany raka. Rezultaty eksperymentów ocenia się w tych kołach na ogół jako zachęcające. Głosi się i inne poglądy, że brak jest dotychczas uzasadnionych podstaw do przewidywań optymistycznych, jak również istnieją obawy przed ubocznym szkodliwym wpływem naświetleń laserowych na zdrowe tkanki organizmu ludzkiego. Badania i doświadczenia trwają i tylko ich wyniki zadecydują o stopniu przydatności lasera w energicznej batalii, jaką toczy medycyna z rakiem.

Przy małych gęstościach energii naświetleń (od 5 do 150 J/cm²) zachodzi zjawisko selektywnej absorpcji promieniowania laserowego, prowadzące głównie do destrukcji wysoce pigmentowych komórek. Dla zwiększenia efektów oddziaływania stosuje się niekiedy sztuczne barwienie tkanek. Na skutek selektywnego oddziaływania może zachodzić wybielanie ciemnych komórek lub

wyparowanie obcych pigmentów, co można wykorzystać do usuwania przyrodzonych znamion lub tatuażu [9].

Interesujące są próby użycia ostrej wiązki promieni laserowych w charakterze lancetu w zastosowaniu do zabiegów chirurgicznych. Jak wynika z przeprowadzonych próbnych operacji, laser może tu oddać cenne usługi, zwłaszcza jako bezkontaktowe (w odróżnieniu od noża elektrycznego) narzędzie bezkrwawej chirurgii. Do wytworzenia szybkiego procesu wyparowania z koagulacją, którego wynikiem jest bezkrwawe cięcie, niezbędne są gęstości mocy rzędu 200—1000 W/cm² przy średnicy zogniskowanego strumienia ok. 0,5 mm



Rys. 7. Biolaser firmy TRG

Szczególnie predysponowany jest do tego celu jonowy laser argonowy. Reakcja komórek na powyższe promieniowanie jest wysoce selektywna. Zielone światło o długości fali $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ wytwarza niemal zupełnie bezkrwawe cięcie, natomiast przy świetle niebieskim $\lambda = 4880 \text{ \AA}$ występuje krwawienie jedynie w wysoce unaczynionych tkankach.

Stwierdzono, że do celów chirurgicznych można też wykorzystać laser molekularny z CO₂. Przeprowadzone badania wykazały, że oddziaływanie nie jest selektywne i przy umiarkowanych gęstościach mocy rzędu 3000 W/cm² nie jest całkowicie bezkrwawe. Brak jednak na razie danych dotyczących większych gęstości mocy, z łatwością uzyskiwanych z laserów molekularnych.

W dziedzinie badań biologicznych, związanych zresztą często z potrzebami medycyny, laser jest dla eksperymentatora doskonałym instrumentem, pozwalającym na penetrację w głąb żywej komórki i dokonywanie w niej niezwykle delikatnych operacji mikrochirurgicznych. Do tego potrzebne jest uzyskanie skrajnie małej plamki świetlnej o średnicy rzędu mikrona. Firma amerykańska TRG reklamuje ostatnio aparat nazwany biolaserem (rys. 7), którego charakterystyka techniczna odpowiada temu wymaganiu. Użyto w nim lasera

rubinowego emitującego impulsy o szerokości 150 μ s z częstotliwością 1 imp/min. W razie potrzeby zmiany długości fali można też zastosować inny pręt laserujący.

Duże zainteresowanie laserem wykazują przede wszystkim badacze-genetycy. Za pomocą wiązki laserowej potrafią oni, na przykład, zlokalizować i zidentyfikować komórki ludzkiej krwi, znajdujące się w stanie tzw. mitozy³, kiedy widoczne są chromosomy. Informacje o tych ważnych elementach dziedziczności są bardzo cenne dla genetyki [10].

4. Zastosowanie laserów do celów telekomunikacyjnych

Występujące od zarania praktycznego wykorzystywania fal radiowych tendencje opanowywania coraz wyższych zakresów częstotliwości znajdują w laserze najbardziej jaskrawy wyraz. Są one podyktowane w głównej mierze dążeniem do zwiększenia pojemności informacyjnej i kierunkowości łączy telekomunikacyjnych, jak również potrzebą doskonalenia urządzeń radiolokacyjnych, radionawigacyjnych, telestrujących itp. W przypadku lasera skok częstotliwościowy znacznie przewyższa ten, który został dokonany przed 30 laty w wyniku uzyskania generacji fal centymetrowych i który wyraził się relacją rzędu 100 razy, w odniesieniu do stosowanych ówczas w praktyce częstotliwości. Obecnie mamy do czynienia z krotnością rzędu 10000 w stosunku do mikrofal: elektronika sięgnęła do częstotliwości fal świetlnych i została — za pośrednictwem techniki laserowej — „skojarzona“ z optyką.

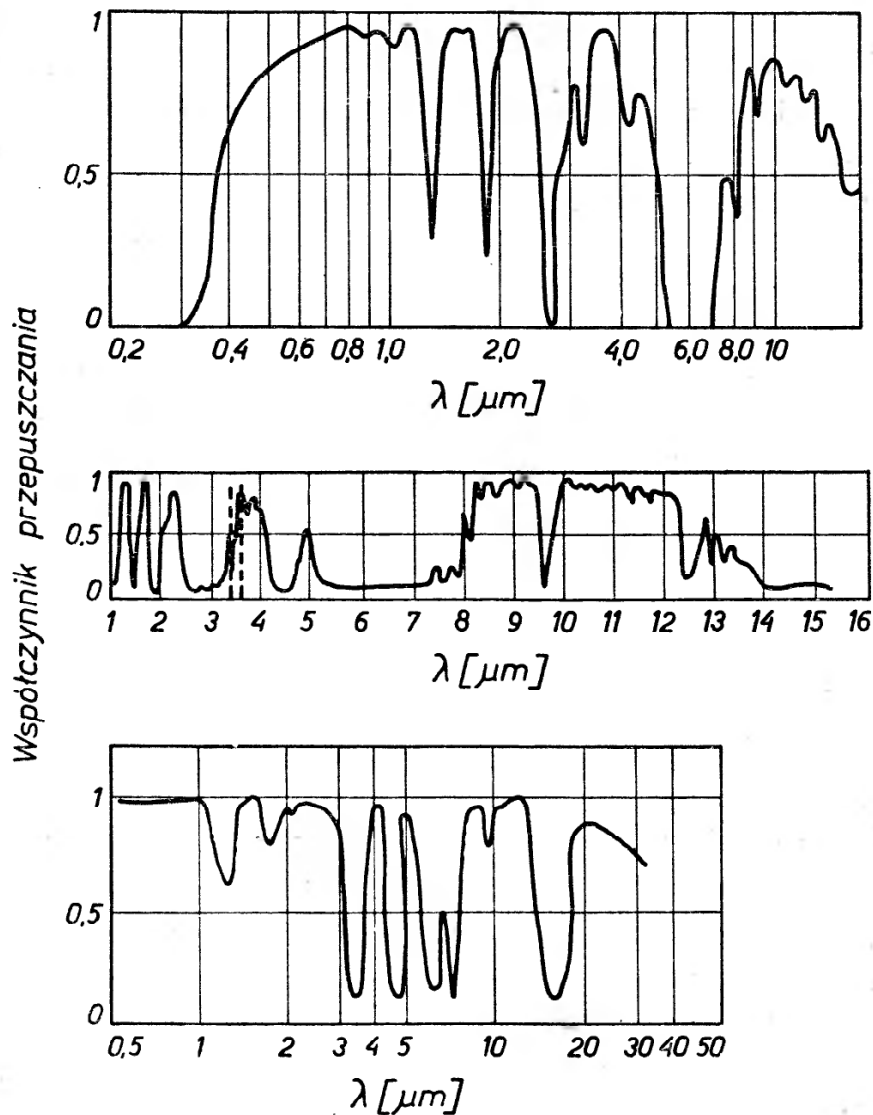
Ten gigantyczny przeskok od mikrofal do fal świetlnych, możliwy do realizacji dzięki zdolności lasera do emisji światła koherentnego, otworzył dla telekomunikacji zupełnie nowy, niewspółmiernie szeroki w stosunku do dotychczasowych osiągnięć, zakres częstotliwości. Sprawa to dużej wagi, zwłaszcza w perspektywie, gdyż wiąże się z tym poważne zwiększenie ilości przekazywanych informacji, co jest istotne dla niektórych zastosowań już obecnie lub będzie ważne w przyszłości, np. dla łączności satelitarnej i kosmicznej, do celów transmisji danych w elektronicznej technice obliczeniowej lub dla potrzeb łączności „wideotelefonicznej“ (tj. połączenia telefonu z telewizją). Ponadto dysponowana w łączności laserowej bardzo szeroka wstęga modulacyjna eliminuje konieczność używania złożonej aparatury, niezbędnej obecnie do maksymalnego wykorzystania ograniczonej szerokości wstęgi. Pozwala to na projektowanie urządzeń o większych tolerancjach, bez obawy wzajemnych zakłóceń między sąsiednimi kanałami, co usuwa część trudności technicznych.

Zasadniczą właściwością światła generowanego przez laser jest możliwość otrzymania niemal równoległej, zwartej wiązki promieni, o wyjątkowo małej rozbieżności, dzięki czemu gęstość wypromieniowanej energii ulega nieznacznemu zmniejszeniu, przy bardzo dużym nawet oddaleniu od źródła, oczywiście w warunkach rozchodzenia się promieni laserowych w przestrzeni poza atmosferą ziemską, gdzie nie zachodzi ich pochłanianie i rozpraszanie. Pozwala to

³ Mitozą nazywa się proces podziału jądra komórkowego, prowadzącego do wyodrębnienia się w nim ciała o właściwej danemu gatunkowi ilości i jakości chromosomów.

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.

W warunkach naziemnych łączność laserowa jest w ogóle mocno utrudniona na skutek pochłaniania, rozpraszania i załamania promieni świetlnych w atmosferze pod wpływem śniegu, deszczu, aerozoli (mgły, dymu), pyłów,



Rys. 8. Przykładowe wykresy przepuszczalności atmosfery dla promieni świetlnych

różnych gazów, zawirowań (turbulencji) powietrznych, falowania powietrza ciepłego itp. Nawet zupełnie czyste i idealnie spokojne powietrze pochłania znaczną część promieni świetlnych, w stopniu zależnym od długości fali. Na przykład — przepuszczalność na drodze promienia świetlnego o długości 10 mil przy wilgotności powietrza 48% wynosi dla emisji niektórych laserów: dla fali 0,69 μm (laser rubinowy) — 22%, dla fali 0,84 μm (laser złączowy z arsenkiem galu) — 29%, dla fali 1,06 μm (laser neodymowy) — 37%.

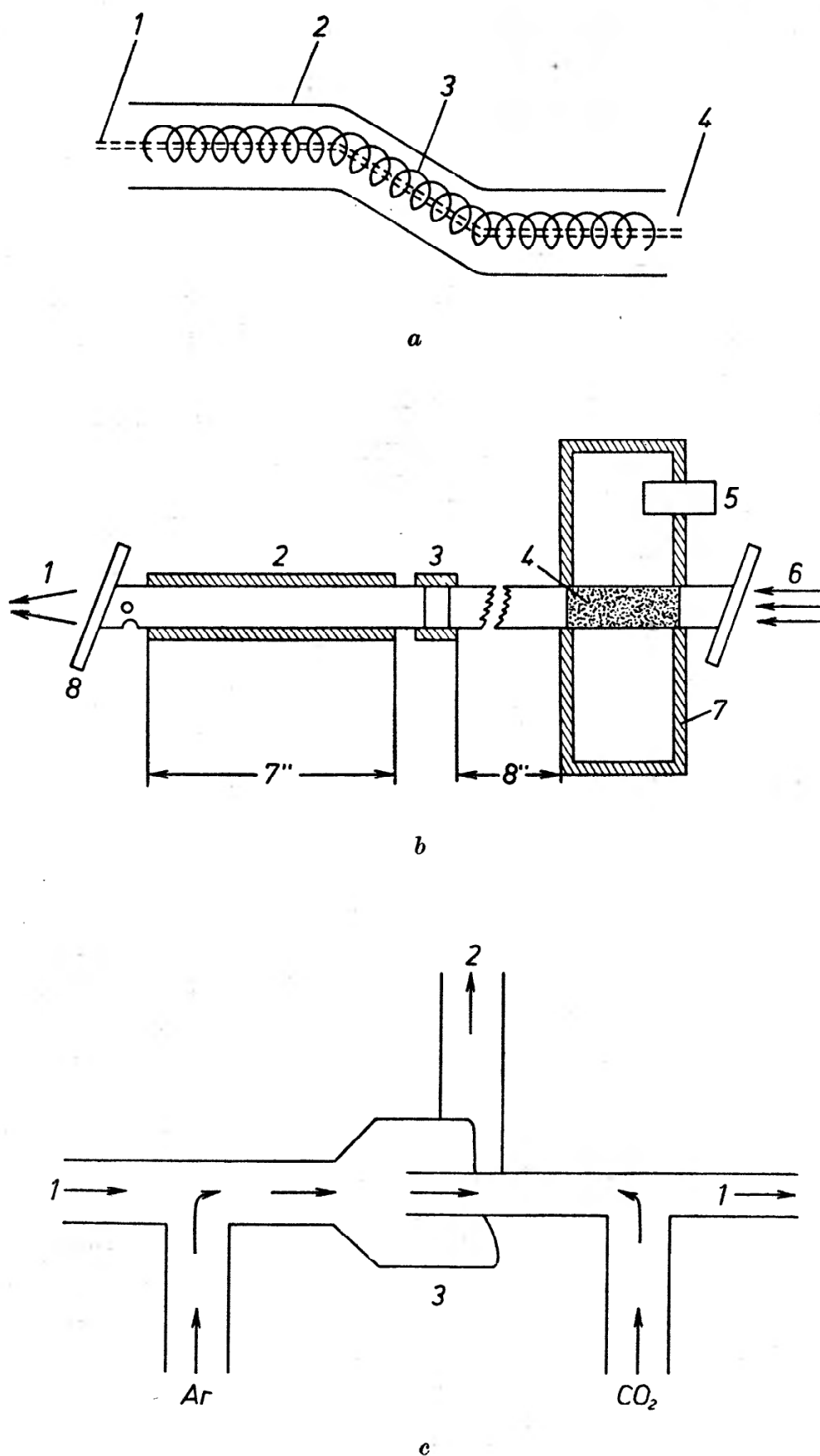
Rys. 8 przedstawia 3 przykładowe wykresy [11, 12] stopnia przezroczystości atmosfery przyziemnej dla zakresu optycznego w zależności od długości fal

światlnych. Jak widać, zależność ta jest bardzo silna: krzywe są nieregularne, mają wiele „szczytów“ odpowiadających tzw. „oknom“ przepuszczania atmosfery i głębokich „dolin“, w których tłumienie światła jest szczególnie duże. Dolna warstwa atmosfery jest dla promieniowania optycznego filtrem selektywnym o działaniu bardzo skomplikowanym, zależnym od wielu czynników zmiennych w czasie i przestrzeni. Można jednak wyodrębnić szereg pasm falowych, w których powietrze przepuszcza promienie światłne znacznie lepiej niż w pozostałych odcinkach widma optycznego. Są to na przykład: $0,5 \div 1 \mu\text{m}$; $1,2 \div 1,3 \mu\text{m}$; $1,6 \div 1,75 \mu\text{m}$; $2,1 \div 2,4 \mu\text{m}$; $3,4 \div 4,2 \mu\text{m}$ oraz $8 \div 12 \mu\text{m}$. Wraz ze wzrostem wysokości tłumienie światła w atmosferze, rzecz jasna, maleje i na wysokościach rzędu 60—70 km praktycznie można go już nie uwzględniać.

Poza stratami w atmosferze, spowodowanymi absorpcją i dyspersją wiązki laserowej, poważnym utrudnieniem dla optycznej łączności naziemnej jest również refrakcja promieni światlnych, wywołana gradientem temperaturowym powietrza (zafalowania, wiry itp.). Nawet nieznaczne załamanie promieni może naruszyć łączność, jeśli rozbieżność wiązki jest tak mała, jak to ma miejsce w przypadku emisji lasera. Turbulencje powietrzne wpływają też na światło laserowe w stopniu silniejszym niż na zwykle światło niespójne, powodując naruszenie fazowej jednolitości czoła fali światłnej oraz niepożądane zmiany poziomu sygnału (dodatkową modulację i, co za tym idzie, zakłócenia małej częstotliwości).

Opisane wyżej zjawiska występujące w atmosferze stanowią poważną przeszkodę w wielu naziemnych zastosowaniach lasera, szczególnie w telekomunikacji. Z tych względów, dla wykorzystania nęcących możliwości komunikacji na „liniach światlnych“ należy się liczyć — w ekonomicznie uzasadnionych przypadkach — z budową tzw. światłowodów (światłoduktów), tj. specjalnych przewodów, prowadzących wiązkę promieni laserowych od nadajnika do punktów odbiorczych i ochraniających ją od wpływów atmosferycznych. Najlepsze właściwości mają światłowody z soczewkami, zwłaszcza pod względem stratności i stabilności. Przy ustawieniu soczewek w odległości co 100 m i ich adjustacji z dokładnością $\pm 0,1$ mm można uzyskać stratność światłowodu około $0,5$ dB/km [13].

Obie funkcje, tj. skupianie wiązki kompensujące jej naturalną rozbieżność, oraz zakrzywianie toru promieni, może pełnić tzw. soczewka gazowa, która ponadto ma tę zaletę, że powoduje mniej strat niż klasyczne soczewki ze szkła optycznego. Szkic na rys. 9a przedstawia budowę soczewki gazowej. W rurze znajduje się grzejnik, który podwyższa temperaturę gazu w swoim pobliżu w stosunku do temperatury panującej blisko osi rury. Różnica temperatur powoduje odpowiednią różnicę gęstości gazu, co z kolei wywołuje efekt koncentracji wiązki światłnej wzdłuż osi światłowodu. Przykładowy wariant wykonania opisanej soczewki gazowej pokazano na rys. 9b; stosuje się w niej azot lub dwutlenek węgla. Analogiczne funkcje spełnia soczewka gazowa otrzymana w wyniku przeciwnego przepływu dwóch gazów o różnych współczynnikach załamania światła, jak przedstawia schematycznie rys. 9c [14].



Rys. 9. Soczewka gazowa: *a* — budowa urządzenia: 1 — wiązka świetlna, 2 — rura, 3 — spirala grzejna, 4 — gaz; *b* — wariant wykonawczy: 1 — wiązka zogniskowana, 2 — grzejnik, 3 — izolator cieplny, 4 — rura porowata, 5 — wlot gazu, 6 — wiązka świetlna, 7 — komora z gazem, 8 — płytka kwarcowa; *c* — soczewka z przeciwnym przepływem dwóch gazów (argonu i dwutlenku węgla): 1 — wiązka świetlna, 2 — wylot, 3 — strefa ogniskowania

Opisane systemy światłowodów nadają się (pod względem ekonomicznym) do transmisji jedynie przy bardzo dużej liczbie kanałów łączności, gdyż są one wielce kosztowne. Wydaje się, że pomimo zalet technicznych (stosunkowo małe tłumienie) rozwiązanie to nie znajdzie chyba rozpowszechnienia w bliskiej przyszłości. Aby móc skutecznie konkutować z łącznością mikrofalową (liniami radiowymi), transmisja laserowa musi się wykazać korzystniejszymi wskaźnikami ekonomicznymi. Naziemna łączność laserowa przy odległościach od kilku do kilkudziesięciu kilometrów będzie się prawdopodobnie rozwijała raczej w oparciu o „napowietrzne“ linie świetlne. To samo dotyczy, rzecz jasna, łączności z obiektami latającymi (samolotami, raketami, satelitami). W tych przypadkach celowe jest wykorzystanie promieni o długościach fal leżących we wspomnianych uprzednio „oknach“ przepuszczania atmosfery, dla których warunki propagacyjne są względnie dobre.

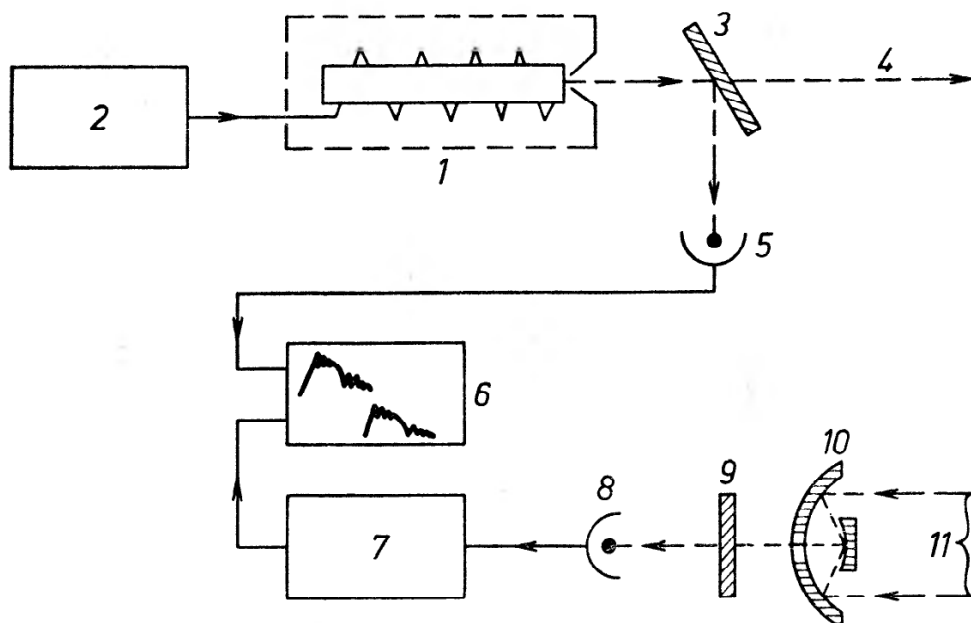
Fale takie wytwarzają różne lasery. Na podkreślenie zasługuje tu, zwłaszcza w aspekcie perspektywicznym, wspomniany uprzednio laser molekularny, który emituje falę szczególnie korzystną do celów telekomunikacji, gdyż jej energia jest względnie mało absorbowana i rozpraszana w atmosferze. Trudność w realizacji łączności za pomocą tego lasera polega głównie w doborze odpowiednich elementów niezbędnych do budowy łącza laserowego; dotyczy to szczególnie fotodetektora, który w obecnej wersji jest chłodzony ciekłym helem (miedź domieszkowana germanem).

Interesujący z punktu widzenia zastosowania w łączności świetlnej jest też laser stały z granatem itrowo-aluminiowym, który może wytwarzać promieniowanie ciągle o mocy do kilkudziesięciu watów na fali $1,06 \mu\text{m}$. Wygodny (szczególnie do modulacji) jest laser półprzewodnikowy, zwłaszcza, jeśli uda się osiągnąć jego pracę ciągłą w temperaturze pokojowej z odpowiednią sprawnością — w wyniku prowadzonych od kilku lat w tym kierunku intensywnych prac [15]. Z kolei lasery emitujące światło zielone (np. laser z argonem zjonizowanym lub druga harmoniczna z lasera neodymowego) mogą oddać poważne usługi łączności podwodnej, gdyż woda morska stosunkowo dobrze przepuszcza promienie koloru zielonego. Istnieją już optyczne łącza eksperymentalne o zasięgu dochodzącym do kilkunastu kilometrów, stosowane w komunikacji między łodziami podwodnymi.

Prace badawcze, doświadczalne i konstrukcyjne w zakresie zastosowania lasera w telekomunikacji nie znalazły jeszcze konkretnego wyrazu w praktyce. Nie rozwiązano dotąd w sposób zadowalający szeregu trudnych problemów, w szczególności w dziedzinie przewodniczących optycznych. Istotnego ulepszenia i usprawnienia wymagają również podstawowe elementy łącza laserowego, a mianowicie układy modulacji, zwłaszcza szerokopasmowej, detekcji oraz wzmacniania. Tym niemniej telekomunikacja na liniach świetlnych ma szerokie perspektywy rozwoju, nie tylko w Kosmosie, lecz również na Ziemi, czemu sprzyja m. in. szybki wzrost ciągłej mocy wyjściowej laserów i ich sprawności, uzyskany na przestrzeni ostatnich lat.

5. Zastosowanie laserów w lokacji

Zasada działania lokatora laserowego, zwanego w przypadku dalmierza kolidarem („colidar“ jest akronimem od: **C**oherent **L**igt **D**etection and **R**anging), jest w istocie rzeczy taka sama jak radaru (por. schemat blokowy na rys. 10).



Rys. 10. Schemat blokowy kolidaru: 1 — laser rubinowy; 2 — zasilacz; 3 — zwierciadło częściowo przepuszczalne; 4 — wiązka skierowana na cel; 5 — fotodetektor; 6 — urządzenie pomiarowe ze wskaźnikiem; 7 — wzmacniacz; 8 — fotodetektor; 9 — filtr selektywny; 10 — układ zwierciadeł; 11 — wiązka odbita od celu

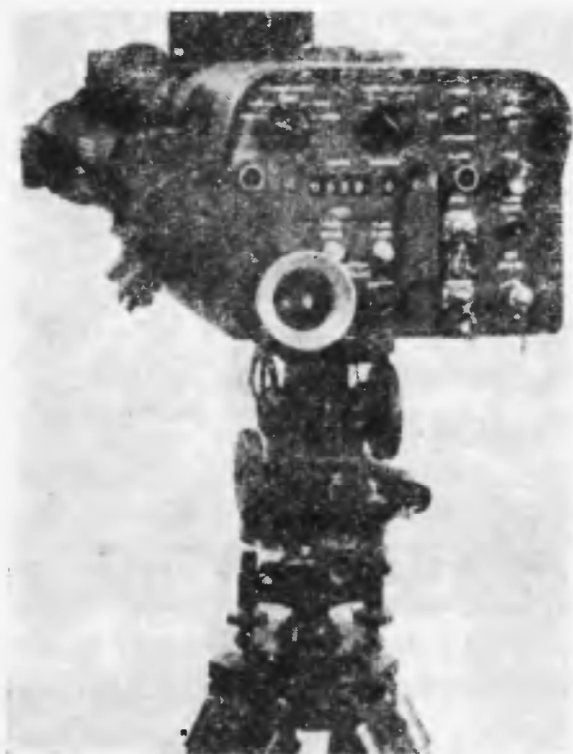
Podstawowe zalety kolidaru w porównaniu z radiolokatorem są następujące:

- mała rozbieżność wiązki laserowej, rzędu miliradiana, i wąska wiązka umożliwiają dużą selekcję namierzanych obiektów;
- krótszy impuls sondujący zapewnia większą dokładność pomiaru odległości oraz dużą rozróżnialność i separację wielokrotnych odbić;
- brak zakłóceń od ziemi, nawet przy kątach rzędu minut w stosunku do horyzontu;
- znacznie mniejsze wymiary, ciężar i pobór mocy urządzenia.

Wadą natomiast jest zależność zasięgu od warunków atmosferycznych. Wada ta nie jest jednak istotna wówczas, gdy prace są prowadzone w warunkach dobrej widoczności.

Zalety laserowej aparatury lokacyjnej występują najdobitniej w zastosowaniach kosmicznych ze względu na najlepsze warunki propagacji fal świetlnych. Tak więc uczeni francuscy ze słynnego obserwatorium w Saint-Michel de Provence zmierzili odległość od sztucznego satelity geodezyjnego GEOS-A, obłożonego lusterkami, z dokładnością do paru metrów. Mikrośniętyc pędził na wysokości przeszło 1300 km 9 razy szybciej niż kula karabinowa. W eksperymentach tych używano lasera z impulsem gigantycznym o mocy szczytowej 50 MW i czasie trwania 20 ns. W ciągu jednego tylko kwartału aparatura

odbiorcza stacji zarejestrowała około 600 ech świetlnych w wyniku odbicia wiązki laserowej od satelity. Ostatnio Amerykanie podejmują wysiłki w kierunku uzyskania jeszcze lepszych wyników, tj. dokonania pomiaru położenia satelity wyposażonego w zwierciadła z dokładnością do 1 metra (za pomocą błysków-gigantów o mocy 500 MW i czasie trwania 10 ns). Z kolei uczeni radzieccy, którzy od kilku już lat prowadzą badania orbity księżycowej oraz nierówności powierzchni Księżyca za pomocą lokacji laserowej, twierdzą, że gdyby umieścić na nim retroreflektory (co w naszej dobie nie należy wcale do fantazji), można by dokonać pomiarów odległości z błędem mniejszym od 200 m.



Rys. 11. Amerykański kolidar wojskowy

Nie tak dawno osiadły na Księżycu pojazd kosmiczny *Surveyor 7* pomyślnie sfotografował wiązkę laserową emitowaną z Ziemi (z Kalifornii). Dalszą próbą ma być eksperyment, w ramach planu *Apollo*, kiedy za pomocą umieszczonej na Księżycu laserowej aparatury lokacyjnej będzie się usiłowało zmierzyć ruch kontynentów na Ziemi [16].

Przenieśmy się teraz ze szlaków kosmicznych na powierzchnię naszej planety. W warunkach naziemnych lokatory laserowe nadają się przede wszystkim do lokacji bliskiego zasięgu, ze względu na pochłanianie i rozpraszanie promieni świetlnych w dolnych warstwach atmosfery. Z wiązką o kącie rozwarcia 1 min można przy ich pomocy rozróżnić przedmioty o wymiarach 1÷3 m z odległości 10 km (przy dobrej pogodzie). Taki lokator może współpracować z konwencjonalnym radarem dalekiego lub średniego zasięgu, jako przystawka do precyzyjnych pomiarów w mniejszym promieniu.

Rys. 11 przedstawia amerykański lokator laserowy typu wojskowego firmy RCA, skonstruowany w drugiej połowie 1967 r. (por. *Electronics* nr 22 z 30

października 1967 r.). Laser ma pręt YAG domieszkowany neodymem, tzn. emituje wiązkę niewidzialną ($\lambda = 1,06 \mu\text{m}$). Zaletą jest w tym przypadku (w porównaniu z laserem rubinowym) możliwość zmniejszenia wymiarów i ciężaru dzięki 5-krotnemu zmniejszeniu energii pompującej (ok. 40 J/imp) oraz mniejsze tłumienie w atmosferze. W danym przypadku zasięg jest stosunkowo mały: 3 km przy dobrej widoczności i 1,8 km we mgle; dokładność pomiaru odległości ± 3 m. Moc impulsu wynosi 750 kW, czas trwania 20 μs , częstotliwość repetycji 6 imp/min. Opisane urządzenie jest również zaopatrzone w laser półprzewodnikowy GaAs do celów łączności optycznej.

A oto dane techniczne przenośnego kolidaru radzieckiego, przeznaczonego głównie do celów geodezyjnych (z odczytem cyfrowym wyników pomiaru):

długość fali (laser rubinowy)	0,6943 μm
moc szczytowa w impulsie	1 MW
częstotliwość impulsów	5 imp/min
kąt rozwarcia wiązki	0,5 mrad
zasięg lokacji	5—11 km
dokładność pomiaru odległości	± 5 m
zdolność rozdzielcza	1,9—2,7 m — w odległości 10 km
ciężar aparatury	ok. 20 kg
czas pracy bez wymiany baterii	100 impulsów.

Amerykański dalmierz laserowy pokładowy, zamontowany na helikopterze, waży również ok. 20 kg. Mierzy on odległość od ziemi z dokładnością 5 m w zakresie od 200 do 5000 m. Jego laser (rubinowy lub szklany) emituje impulsy o mocy wyjściowej 5 MW w odstępach co sekundę, czyli ze stosunkowo dużą częstotliwością powtarzania. Przy niekorzystnej pogodzie zasięg takiego kolidaru zmniejsza się, praktycznie rzecz biorąc, do zasięgu bezpośredniej widoczności [17].

Czynione są próby zmierzające do wykorzystania kolidaru w pojazdach do celów antykolizyjnych. Takie zamiary (dla pociągów szybkobieżnych i samolotów) ujawnili np. Japończycy, którzy zbudowali w Uniwersytecie Tokijskim lokator laserowy o zasięgu 10 km, mocy w impulsie 20 MW i kącie rozwarcia wiązki poniżej 3 minut. W USA natomiast opracowano projekt „bezpiecznego samochodu“, w którym przewiduje się m. in. użycie dalmierza laserowego do ostrzegania kierowcy o niebezpiecznie szybkim zbliżaniu się do innego pojazdu lub jakiejś przeszkody; projektuje się także automatyczne uruchamianie hamulców w przypadku niebezpieczeństwa zderzenia się z innym samochodem lub przeszkodą na szosie.

Interesującą konstrukcję lokatora laserowego, służącego do śledzenia celów ruchomych (raket, pocisków), wykonała firma General Telephone and Electronics Corp. na zamówienie NASA. Jest to lokator z laserem gazowym helowo-neonowym, o dużej dokładności pomiaru (do 30 cm na wysokości 13 km), odznaczający się możliwością automatycznego „odnajdywania“ celu współ-

pracującego w przypadku chwilowego skrycia się go za chmurą. W momencie przerwania kontaktu ze śledzonym obiektem, tj. zniknięcia wiązki odbitej, uruchamia się samoczynnie układ 20 drgających zwierciadeł, które nadają wychodzącej z lokatora wiązce skomplikowany ruch zygzakowaty. Z chwilą wyjścia celu spoza chmury pierwszy odbity od niego promień świetlny wyłącza napęd zwierciadeł, a śledzenie i namierzanie obiektu są kontynuowane. Napęd ten pochodzi od pobudzanych napięciem zmiennym elementów piezoelektrycznych, z którymi zwierciadła są na stałe złączone. Zewnętrzny wygląd opisanego lokatora jest przedstawiony na rys. 12.



Rys. 12. Lokator laserowy do automatycznego śledzenia celu

Dobre wyniki daje zastosowanie laserów impulsowych dużej mocy do obserwacji bardzo odległych, wolno przesuwających się obiektów, jak chmury, balony, spaliny i zawiesiny z raket itp. Przy zastosowaniu błysków gigantycznych z lasera rubinowego o mocy 200 MW wykrywa się chmury znajdujące się w odległości przeszło 100 km.

Lokacja i nawigacja, zwłaszcza kosmiczna i lotnicza, stanowią ważny teren zastosowań laserowych. Jest on niewątpliwie bardziej rozległy niż naszkicowany w referacie, już chociażby ze względu na militarną stronę tych zastosowań, ukrytą w cieniu ze zrozumiałych powodów. W omawianej dziedzinie prowadzone są intensywne studia, badania i prace doświadczalno-konstrukcyjne, a różne laserowe urządzenia lokacyjne, szczególnie dalmierze, są już seryjnie produkowane, zarówno dla potrzeb wojskowych, jak i cywilnych.

Wspomniany już kilkakrotnie szybki rozwój lasera molekularnego rokuje duże nadzieje również w odniesieniu do lokacji optycznej. Głównie do tego celu jest przeznaczony model firmy *Autonetics* o mocy 4000 W, o którym była wzmianka przedtem. Spodziewane jest (por. *Electronics*, nr 24 z 27. XI. 1967 r.) uzyskanie w ten sposób ogromnych zasięgów działania, ponad 500 km, oraz rozdzielczości rzędu 1 m w odległości 50 km, jak również prowadzenie namierzania i śledzenia satelitów lub pojazdów kosmicznych, nie wyposażonych w specjalne zwierciadła. Urządzenie z laserem molekularnym może służyć także jako lokator dopplerowski do pomiarów prędkości namierzanych obiektów.

Inne zastosowania laserów

Omówione dotychczas dziedziny zastosowań lasera stanowią niewątpliwie bardzo poważną część problematyki techniki laserowej, jednak nie wyczerpują one bynajmniej całokształtu niezmiernie bogatych możliwości tej nowej gałęzi nauki i techniki. Ograniczę się z konieczności do dokonania skrótowego przeglądu, względnie zamarkowania szeregu interesujących pozycji aplikacyjnych.

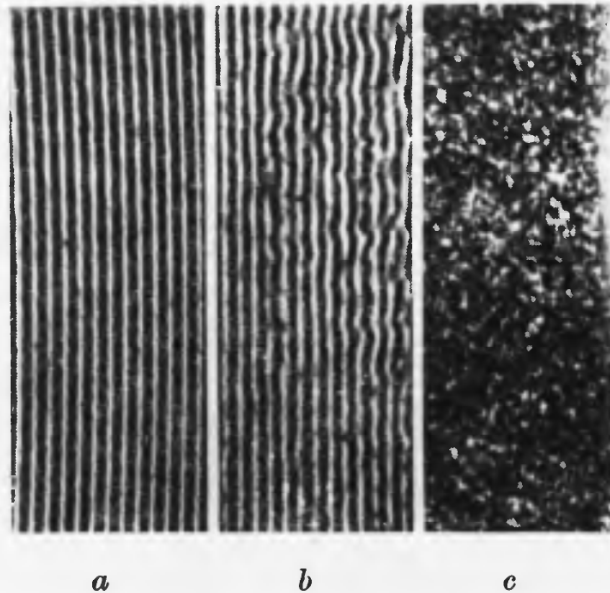
Holografia w obecnej postaci jest wprawdzie supernowoczesną metodą fotografii stereoskopowej, jednak korzeniami swymi sięga ona dość daleko w głąb historii optyki teoretycznej, bo 1920 roku. Możemy z dużą satysfakcją wspomnieć o tym, gdyż prekursorem tej nowej metody był znakomity polski fizyk, prof. dr Mieczysław Wolfke [18]. Świadczy o tym opublikowana przez niego w 1920 r. w czasopiśmie naukowym *Physikalische Zeitschrift* praca, w której podał on zasady holografii.



Rys. 13. Paralaksa obrazu holograficznego. Trzy zdjęcia fragmentu szachownicy z figurami wykonano z jednego hologramu przy trzech, nieco odmiennych, położeniach aparatu fotograficznego

Współczesna holografia — jedno z najbardziej fascynujących zastosowań światła laserowego — znacznie przewyższa wszystko, co dotąd osiągnięto w dziedzinie stereoskopowego odtwarzania obiektów lub scen przy użyciu techniki fotograficznej. Uzyskane za pomocą holografii efekty porażają niewiarygodną wprost wiernością przestrzennego odtwarzania. Oglądany przez odpowiednio uformowaną kliszę światłoczułą, zwaną hologramem, obraz stanowi plastyczną kopię, dającą pełnowartościową informację o sfotografowanym (ściślej — sholografowanym) oryginale, włącznie z efektem paralaksy (p. rys. 13). Wyniki te zawdzięcza się zastosowaniu metody rekonstrukcji czoła fali świetlnej za pomocą utrwalenia go sposobem interferencyjnym na hologramie

(por. rys. 14) i późniejszego odtworzenia w oparciu o zjawisko dyfrakcji. Czoło fali ugiętej jest sterowane przez interferencyjny obraz obiektu, przy czym sposób kształtowania wiązek świetlnych ugiętych przez hologram jest w istocie rzeczy ścisłym odwróceniem procesu formowania wzoru interferencyjnego na tym hologramie.



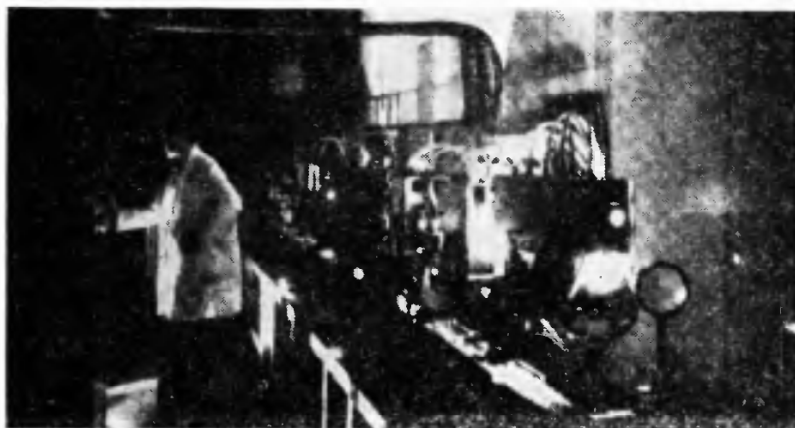
Rys. 14. Fragmenty hologramów, zdjęte pod mikroskopem: *a* — regularny wzór mikroprążków, powstający w wyniku interferencji dwóch płaskich fal świetlnych; *b* — zakodowanie prostego obiektu dwuwymiarowego — widać modulację wzoru podstawowego przez informację fazową (lekke wypaczenie kształtu prążków) oraz amplitudową (niewielkie zmiany kontrastu prążków); *c* — obraz interferencyjny skomplikowanej sceny trójwymiarowej — wzór jest w tym przypadku tak nieregularny na skutek obfitości informacji, że prążków nie można już zidentyfikować

Holografia laserowa sięga coraz śmielej po nowe udoskonalenia, rozszerzające zakres jej zastosowań. Chodzi mianowicie o odtwarzanie obrazów ruchomych (film holograficzny) i kolorowych (holografia barwna) z ewentualnym połączeniem obu tych procesów (holograficzny film barwny). Eksperymenty te znajdują się na razie w stadium początkowym, jednak są one godne odnotowania, gdyż mieszczą się w zasadzie w ramach możliwości zarówno techniki laserowej, jak i holograficznej. Jedne i drugie były już demonstrowane: obrazy ruchome — przy użyciu do sporządzenia ciągu hologramów lasera emitującego impulsy gigantyczne; obrazy kolorowe — przy użyciu trzech długości fal dostarczanych przez odpowiednie lasery (argonowy i helowo-neonowy). Sugerowane są także różne sposoby realizacji tych nowych technik, np. odtwarzanie w specjalny sposób wykonanych hologramów przez naświetlanie ich zwykłym światłem białym, zapis wielu niezależnych hologramów na jednej kliszy fotograficznej i in. [19].

Nie baczając na to, że wspomniane wyżej eksperymenty i koncepcje czynią w zasadzie możliwe przyszłe zastosowania holografii w stereoskopowej telewizji programowej (czarno-białej i kolorowej) lub fabularnym filmie stereoskopowym (także barwnym), nie ulega wątpliwości, że jest to muzyka odległej przyszłości;

bezsporne natomiast korzyści z holografii laserowej już mają i mieć będą w przyszłości badacze w wielu dziedzinach nauki i techniki. Na tym polu najprędzej można spodziewać się rewelacyjnych osiągnięć⁴.

Zastosowanie lasera w badaniach naukowych, ogólnie biorąc, polega na wykorzystaniu go jako narzędzia do prac eksperymentalnych. Jest to narzędzie o bardzo wysokiej precyzji, co pozwala na zwiększenie dokładności i czułości pomiarów niektórych podstawowych wielkości fizycznych o parę



Rys. 15. Laser z impulsem gigantycznym 50 GW, skonstruowany we francuskiej Compagnie Industrielle des Lasers. Składa się z generatora zaopatrzonego w modulator dobroci z komórką Kerr'a oraz z 5 wzmacniaczy. Pręty laserowe ze szkła neodymowego; rozbieżność wiązki 0,6 mrad; powtarzanie impulsu co 8 minut

rzędów wielkości (np. w pomiarach odległości i prędkości). Poza tym posiada ono ogromną siłę oddziaływania na ośrodek badany, co umożliwia przeprowadzanie 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 szerszej problematyki naukowo-doświadczałnej. Można do niej zaliczyć: metrologię wzorców (np. długości), optykę nieliniową [20], spektroskopię (szczególnie ramanowską), interferometrię i badania dyfrakcyjne, mikroskopię, fotografię ultraszybką [21], badania fizycznych własności materiałów, generację i badania plazmy, badania propagacyjne oraz wiele innych problemów i badań, zarówno podstawowych, jak i stosowanych.

Do celów naukowo-badawczych wykorzystuje się wszelkie rodzaje laserów. Rys. 15 przedstawia jeden z najnowszych i najpotężniejszych laserów z impulsem gigantycznym o mocy 50 GW i czasie trwania 6 ns. Służy on np. do wytwarzania i diagnostyki plazmy oraz do badań w zakresie optyki nieliniowej.

W chemii użycie wiązki laserowej zwiększa w sposób zasadniczy wydajność reakcji fotochemicznej dzięki możliwości uzyskania olbrzymich natężeń czynnej

⁴ Czynnikiem osłabiającym nadzieje na realizację telewizji trójwymiarowej jest m. in. szerokość pasma wymaganego do transmisji holograficznej. Ocenia się, że jeden holograficzny kanał telewizyjny zająłby taki spektrum częstotliwości, co setki zwykłych stacji TV. Czyni się wysiłki zmierzające do radykalnego zwięźnienia tego pasma.

chemicznie składowej światła o zdefiniowanej długości fali. Światło to może więc służyć jako selektywny fotokatalizator o bardzo dużej efektywności. Intensywność oddziaływania światła laserowego na materię może być tak duża, że może wywołać efekty mechaniczne, polegające na znacznym osłabieniu sił międzycząsteczkowych, względnie rozerwaniu wiązań chemicznych w bardzo małych obszarach wewnątrz napromieniowanego ciała, co może spowodować zmiany samej substancji.

W elektronicznej technice obliczeniowej [22] ogromną pojemność informacyjną generowanej przez laser wiązki świetlnej warto 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. Dużą rolę w odniesieniu do elektronicznej techniki cyfrowej mają do odegrania lasery półprzewodnikowe ze względu na ich miniaturowe wymiary i inne właściwości, predestynujące je do zastosowania jako elementy układów logicznych o bardzo dużej szybkości działania.

W meteorologii laser znalazł wykorzystanie do lokacji chmur i turbulencji oraz do badania mgły w atmosferze. Można za jego pomocą otrzymać odbicia od bardzo małych cząstek, tak drobnych, że są niewidzialne, i od powietrznych warstw turbulencyjnych lub termicznych inwersji (tzw. echa atmosferyczne). Ma to znaczenie dla meteorologii przy ustalaniu prognoz pogody oraz można to wykorzystać w lotnictwie dla unikania obszarów zaburzeń powietrznych. Zasięgi badań są przy tym rzędu kilkudziesięciu kilometrów.

W sejsmografii za pomocą lasera gazowego uzyskuje się niemal 100-krotne polepszenie czułości pomiarów w stosunku do przyrządów dotychczas używanych. Wykorzystuje się tu bardzo ścisłą zależność wahań częstotliwości lasera od minimalnych zmian długości rezonatora optycznego. Laserowy układ pomiarowy pozwala wykrywać nawet bardzo małe przesunięcia terenu lub rejestrować słabe ruchy ziemi w danym obszarze — na drodze precyzyjnego pomiaru odległości lub prędkości.

Do rozległego obszaru realizowanych, eksperymentowanych lub projektowanych zastosowań laserów można jeszcze zaliczyć wiele dalszych pozycji [23]. Liczba ich rośnie szybko wraz z intensywnym rozwojem techniki laserowej na świecie. Prace naukowo-badawcze i rozwojowe w tej dziedzinie są trudne i kosztowne, lecz duży wysiłek i poniesione nakłady zwracają się wydatnie w postaci wszechstronnych korzyści wynikających z dokonania poważnego skoku jakościowego w wielu dyscyplinach naukowych, gałęziach techniki oraz działach wytwórczości i eksploatacji.

Abstract: Technological, measurement and control, medical and biological, telecommunications engineering applications are reviewed.

Literatura

- [1] E. A. Haley, *Electronics World*, **3**, 27 (1968).
- [2] F. B. Fiodorow, *Opticzeskije kwantowyje gienieratory*, Energijska, Moskwa 1966.
- [3] H. Moenke, L. Moenke-Blankenburg, *Einführung in die Laser-Mikro-Emissions-spektralanalyse*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1966.
- [4] J. B. Thompson, *Electronic Equipment News*, **7** (1966).
- [5] D. R. Whitehouse, *Microwaves — Laser Technology*, **7**, A6 (1967).
- [6] R. B. Herrick, J. R. Meyer-Arendt, *Appl. Optics*, **5**, 981 (1966).
- [7] F. Glantschnig, M. Leroux, F. Mottier, F. K. Willisen, *Lasers et optique non conventionnelle*, **8**, 94 (1967).
- [8] S. Minkowitz, A. Haley, *Lasers et optique non conventionnelle*, **7**, 52 (1967).
- [9] L. Goldman, *Lasers et optique non conventionnelle*, **8**, 83 (1967).
- [10] J. B. Brinton Jr., *Microwaves*, **1**, 49 (1967).
- [11] H. H. Klinger, *Laser*, Franckh, Stuttgart 1965.
- [12] W. W. Kobziew, B. M. Milinkis, P. G. Jemielianow, *Primienienie opticzeskich kwantowych gienieratorow dla celej swiazi*, Swiaź, Moskwa 1965.
- [13] G. Gouban, *Electronics*, **10** (1966).
- [14] R. Brocard, *Toute l'Electronique*, **292** (1965).
- [15] M. F. Lamorte, *Electronics*, **1** (1966).
- [16] H. B. Hallock, *Electronics*, **6**, 106 (1968).
- [17] P. E. Seeley, R. Whistler, *Lasers et optique non conventionnelle*, **7**, 57 (1967).
- [18] S. Szczeniowski, *Problemy*, **2**, 115 (1967).
- [19] B. J. Pernick, *Electronics World*, **3**, 40 (1968).
- [20] A. Piekara, *Nowe oblicze optyki*, PWN, Warszawa 1968.
- [21] W. M. Apriszkin, *Optiko-miechan. Promyszl.*, **9**, 1 (1967).
- [22] Zbiór: *Opticzeskaja obrabotka informaczi*, Mir, Moskwa 1966.
- [23] H. Klejman, *Masery i lasery*, MON, Warszawa 1967.

S. Manczarski

Zakład Geofizyki PAN
Warszawa

Plazma elektronowa w środowisku biologicznym *

Electron Plasma in Biological Environment

Punktem wyjścia pracy jest stwierdzone w wielu krajach oddziaływanie pól elektromagnetycznych na żywe organizmy. Obserwacje te są wynikiem coraz szerzej rozpowszechniających się w przemyśle i lecznictwie urządzeń grzejnych, stosujących pola zmienne o różnych częstotliwościach.

Wzięto pod uwagę następujące badania:

1. Wpływ pól elektromagnetycznych na EEG (wg badań radzieckich)
 - a) pola szybkozmienne,
 - b) pola ultradźwiękowe (efekt piezoelektryczny),
 - c) stałe pola magnetyczne,
 - d) pola elektrostatyczne.
2. Niektóre wyniki badań polskich dotyczących pól w. cz. i n. cz.
3. Wpływ wolno- i szybkozmiennych pól elektromagnetycznych na *pH* skóry (wg badań niemieckich).

Dla wyjaśnienia mechanizmu działania pól elektromagnetycznych na żywe organizmy oparto się na zjawiskach fizycznych, zachodzących w elementach subkomórkowych, zwanych mitochondriami (siłownie komórkowe).

W mitochondriach zasadniczą rolę odgrywają elektrony π (elektrony nie zlokalizowane). Występują one w reakcjach chemicznych typu REDOX (redukcja i zarazem utlenianie), zachodzących w mitochondriach z udziałem biokatalizatorów (enzymów). Sprawami tymi zajmuje się od dawna grono uczonych amerykańskich, tworzących tzw. „Chicago Group“ (Free-Electron Theory of Conjugated Molecules).

W pracy poruszono zagadnienie pułapek elektronowych i promieniowania fal elektromagnetycznych z mitochondrii i komórek. Promieniowanie to odbywa się w różnych zakresach fal elektromagnetycznych, na falach ultrafioletowych

* Streszczenie referatu wygłoszonego na III Ogólnopolskiej Konferencji *Radiospektroskopia i Elektronika Kwantowa*, Poznań 1968 r.

i radiowych. Podano tu wyniki prac Volkera i Candiba (1960), jak również niektórych prac radzieckich i polskich (teoria konformacji).

W wyniku tych rozważań autor rozpatrzył różne znane dziś w fizyce rodzaje plazmy elektronowej i obliczył nowy rodzaj plazmy elektronowej, znajdującej się w mitochondriach. Wszystkie te rodzaje plazmy ułożono na uniwersalnym wykresie, ilustrującym parametry plazmy w funkcji temperatury i Debye'owskiej odległości ekranowania.

Praca zawiera własne rozważania matematyczne autora na temat prędkości dryfu swobodnych elektronów i ich przyspieszeń, wywołanych przez obecność zewnętrznego pola elektromagnetycznego.

Według tezy lansowanej w referowanej pracy zasadniczy wpływ pól elektromagnetycznych na żywe organizmy jest realizowany poprzez mitochondrie, ściśle biorąc poprzez oddziaływanie tych pól na zawarte w mitochondriach elektrony π .

Rola mitochondrii, które u człowieka stanowią mniej niż 1% jego wagi, ale których ilość wyraża się liczbą rzędu 10^{15} , jest niezmiernie doniosła. Decydują one o oddychaniu wewnątrzkomórkowym (tkankowym) i stanowią przetworniki energii chemicznej na inne rodzaje, w szczególności na energię mechaniczną. To przetwarzanie energii odbywa się ze sprawnością znacznie wyższą ($\eta > 50\%$) niż w naszych silnikach termomechanicznych. Oddychanie wewnątrzkomórkowe wyjaśnia mechanizm tzw. długu tlenowego, zimowej śpiączki zwierząt, letargu u ludzi i zwierząt itp.

Nauka o mitochondriach i ich roli — to dzieło naszego stulecia, ściśle biorąc ostatnich lat. Mogło się ono rozwinąć dopiero po wprowadzeniu w życie mikroskopu elektronowego. W terminologii elektroniki mitochondrie stanowią swego rodzaju siedlisko zimnej plazmy elektronowej o gęstości przeciętnie biorąc większej niż w jonosferze. Jest to niewątpliwie niespodziewana i zaskakująca informacja naukowa.

Gdy odbywająca się w mitochondriach regulacja automatyczna pH (czyli homeostaza) staje się niewystarczająca, to może to spowodować uszkodzenie lub zniszczenie części mitochondrii i w konsekwencji zaburzenia w procesie utleniania wewnątrzkomórkowego. W szczególności stosunkowo łatwo mogą być wywoływane zaburzenia funkcji podwzgórza (*Hypothalamus*).

Z tym mechanizmem związana jest specyfika objawów chorobowych pod wpływem fal elektromagnetycznych, jak również fakt bardzo różnej wrażliwości osobniczej człowieka i zwierząt.

Przedstawiona teoria tłumaczy zarówno reakcję na pola elektromagnetyczne sztuczne, jak i naturalne (np. atmosferyki). Zjawiska te były obserwowane w czasie organizowania przez Polską Akademię Nauk wypraw naukowych do Arktyki i Antarktyki.

Abstract: The interaction of electromagnetic fields (both high — frequency and permanent), ultrasonic field with, vived organism is briefly reviewed.

Literatura

A. Prace polskie

- [1] S. Manczarski, *Prace CIOP* (1953).
- [2] S. Manczarski, *Zdrowie Publiczne*, Nr 6, 1960.
- [3] S. Manczarski, *Acta Geophys. Polon.*, Nr 1—2, 1961.
- [4] S. Manczarski, *Nowe możliwości oddziaływania na zmysły i pamięć człowieka*. Sympozjum: *Problemy nowoczesnych systemów teletransmisyjnych*. PAN, Komitet Elektroniki i Telekomunikacji, SEP, Polskie Tow. Elektroniki Teoretycznej i Stosowanej — Warszawa, grudzień 1963.
- [5] S. Manczarski, *Zarubieżnaja radioelektronika*, No 7, 1964.
- [6] S. Manczarski, D. Mikke, *Prace Instytutu Łączności*, Zeszyt 1 (30), 1963.
- [7] Przemysłowy Instytut Telekomunikacyjny: *Higiena i bezpieczeństwo pracy w polu elektromagnetycznych mikrofal*, Warszawa 1964.
- [8] H. Kucia, *Wiadomości Centralnego Instytutu Ochrony Pracy*, 11, Nr 10/12, 1967.
- [9] L. Minecki, *Działanie biologiczne promieniowania elektromagnetycznego wielkiej częstotliwości* — Instytut Medycyny Pracy w Łodzi. Praca habilitacyjna, 1965.
- [10] L. Minecki, *Promieniowanie elektromagnetyczne wielkiej częstotliwości*, Warszawa 1967.
- [11] O. Lange, *Całość i rozwój w świetle cybernetyki*, Warszawa 1962.

B. Prace radzieckie, wschodnio-niemieckie i inne

- [1] A. S. Presman, J. I. Kamienski, N. A. Lewitina, *Uspiechi Sowriemiennoj Biologii*, 51, No 1, 1961.
- [2] A. S. Presman, *Uspiechi Fiz. Nauk*, 86, No 2, 1965.
- [3] G. M. Barenbojm, A. N. Domanski, K. K. Turowierow, *Luminescencja Biopoli-mierow i klietok*, 1966.
- [4] Akademia Nauk SSSR, *Mitochondrii, Biochemia i Morfologia*, Moskwa 1967.
- [5] Akademia Nauk SSSR, *Bionika*, Moskwa 1965.
- [6] Z. W. Gordon, *Woprosy gigieny truda i biologiczeskiego diejstwa elektromagnitnych poliej swierchwyżokich czastot*, Akademia Medycznych Nauk SSSR, 1966.
- [7] J. A. Chołodow, *Wlijanie elektromagnitnych i magnitnych poliej na centralnuju nierwnuju sistiemu*, Moskwa 1966.
- [8] S. N. Gorszkow, O. N. Gorbunow, G. A. Antropow, *Biologoczeskoje diejstwie ultra-zwuka*, 1965.
- [9] L. J. Popiłow, *Tiechnika bezopasnosti pri elektrofiziczeskoj i elektrochimiczeskoj obrabotkie materialow*, Moskwa—Leningrad 1966.
- [10] P. Liarski, *Sanitarnyje prawila pri rabotie s istocznikami elektromagnitnych poliej wysokoj i ultrawysokoj czastoty*, Moskwa 1966.
- [11] R. Reiter, *Meteorobiologie und Elektrostatik der Atmosphäre*, Leipzig 1960.
- [12] M. B. Sztark, *Uspiechi Sowriemiennoj Biologii*, 60, No 3 (6), 1965.
- [13] M. W. Wolkenstein, *Fizika fermentow*, Moskwa 1967.
- [14] S. A. Sarkasow, N. N. Bogoliewow, *Elektronnaja mikroskopia mozga*, Moskwa 1967.
- [15] Sympozjum: *Kolebatelnyje processy w biologiczeskich i chimiczeskich sistiemach*, Moskwa 1967.
- [16] G. M. Daniszewski, *Klimat i sierdieczno-sosudistaja patologja*, Leningrad 1965.

C. Prace zachodnie

- [1] Symposia of the Society for Experimental Biology: Number X, *Mitochondria and other cytoplasmic inclusions*, 1957.
- [2] B. Chance, *Proc. IRE*, 47, No 11, 1821 (1959).

- [3] H. P. Schwan, *Proc. IRE*, **47**, No 11, 1841 (1959).
- [4] D. Curie, *Luminiscence cristalline*, Paris 1960.
- [5] A Source Book: *Free-Electron Theory of Conjugated Molecules*, Papers of the Chicago Group, University of Chicago, 1949—1961.
- [6] The Body, Part III: Secrets of a Human Cell (Mitochondrion), *LIFE international*, May 6, 1963.
- [7] J. G. Linhart, *Plasma Physics*, CERN, Amsterdam 1961.
- [8] W. S. Fyfe, *Geochemistry of Solids: An Introduction*, Berkeley 1964.
- [9] A. L. Lehninger, *The Mitochondrion*, New York 1964.
- [10] E. E. Bittar, *Cell pH*, London 1964.
- [11] F. I. Boley, *Plasmas — Laboratory and Cosmic*, Princeton, N.J. 1966.
- [12] J. R. Pierce, *Quantum Electronics*, New York 1966.
- [13] H. Leonhardt, *Histologie und Zytologie des Menschen*, Stuttgart 1967.
- [14] Symposium: *Principles of Self-Organization*, USA 1962.
- [15] S. W. Tromp, *Medical Biometeorology* Elsevier Publication, 1963.
- [16] G. Picardi, *The Chemical Basis of Medical Climatology*, USA 1962.

Nagrody Państwowej Rady

W grudniu 1968 r. Państwowa Rada d/s Pokojowego Wykorzystania Energii Jądrowej przyznała w dziale nauki pięć indywidualnych i pięć zespołowych nagród. Nagrodę indywidualną I stopnia otrzymał prof. dr inż. J. Krona z Politechniki Łódzkiej za całokształt prac z zakresu chemii radiacyjnej, a w szczególności za prace nad radiacyjnie inicjowanymi reakcjami wymiany izotopowej. Nagrodę indywidualną II stopnia otrzymał doc. dr A. Oleś za prace nad strukturą magnetyczną ciał stałych prowadzone techniką dyfrakcji neutronów. Nagrody zespołowe II stopnia zostały przyznane następującym grupom naukowym: dr A. Bajorek, dr K. Parliński, mgr M. Sudnik-Hryniewicz, mgr I. Natkaniec — za prace nad badaniem dynamiki grup molekularnych w kryształach metodą niesprężystego rozpraszania neutronów z reaktora impulsowego, doc. dr S. Wajda, dr F. Pruchnik — za prace z dziedziny zastosowania izotopów w badaniach strukturalnych, prof. dr B. Kamiński, dr J. Pawełek, dr I. Kulawik, dr J. Mikulski, dr J. Kulawik — za prace nad zastosowaniem sondy ^{239}Pu , a w szczególności do wyznaczenia energii solwacji metodą pomiarów elektrycznych potencjału międzyfazowego na granicy faz olej — woda. Nagrody III stopnia otrzymali: dr J. Kwieciński — za prace dotyczące dyspersyjnych reguł sum w teorii silnych oddziaływań, dr S. Sterliński — za teoretyczne i eksperymentalne badania nad optymalizacją metod pomiaru małych aktywności w analizie aktywacyjnej, oraz dr A. Czachor — za prace teoretyczne z dziedziny dynamiki sieci krystalicznej o strukturze heksagonalnej. Przyznano również dwie nagrody zespołowe III stopnia: dr J. Turkiewicz, dr M. Jaskóła, mgr W. Osa-

kiewicz — za badania mechanizmu reakcji typu $(n\alpha)$ wywołanych przez prędkie neutrony w ciężkich jądrach, dr A. Marcinkowski, mgr W. Grochulski, mgr I. Śleodzińska — za prace dotyczące badania mechanizmu reakcji jądrowych wywołanych przez prędkie neutrony i promieniowanie γ poprzez pomiary stosunków izomerycznych.

Nominacje

Rada Państwa nadała tytuł naukowy profesora zwyczajnego nauk fizycznych Andrzejowi Zygmuntowi Hryniewiczowi — profesorowi nadzwyczajnemu Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie.

Szkoła Fizyki Teoretycznej

W dniach od 16 lutego do 1 marca 1969 r. odbyła się w Karpaczu VI Zimowa Szkoła Fizyki Teoretycznej, organizowana jak co roku przez Instytut Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu Wrocławskiego. W pracy Szkoły uczestniczyło około 65 osób. A oto tytuły wykładów: A. P. Cracknell, *Teoria grup i zjawiska magnetyczne w ciele stałym*; J. Czerwonko, *Warunki stabilności ferromagnetycznej cieczy Fermiego*; W. Garczyński, *Przybliżenie stochastyczne w mechanice kwantowej*; J. Kociński, K. Wentowska, *Krytyczne rozproszenie spolaryzowanych neutronów przez ferromagnetyk*; J. Morkowski, *Magnony w pasmowym modelu ferromagnetyka*; K. Olbrychski, *Klasyfikacja i nieredukowane reprezentacje grup przestrzennych*; A. Pawlikowski, *O formie równania dla kierunku magnetyzacji w różnych przybliżeniach*; E. G. Petrow, *Oddziaływanie niezlokalizowanych ekscytonów Wanniera z fluktuacjami gęstości namagnesowania w kryształach magnetycznych*; N. M. Plakida, *Teoria*

anharmonicznych kryształów; W. L. Pokrowski, *Magnetyczne przejścia fazowe*; W. Popow, *Sumowanie diagramów Feynmana i równanie kinetyczne nieidealnego gazu bozonów*; J. Przystawa, J. Stęślicki, *Analiza reprezentacji struktur magnetycznych*; H. Stachowiak, *Badanie za pomocą anihilacji pozytonów*; A. Stasch, *Wpływ korelacji elektronów na oddziaływanie zlokalizowanych momentów magnetycznych*; D. N. Zubarijew, *Metoda nierównowagowej macierzy gęstości i jej zastosowanie w teorii relaksacji magnetycznej*; M. J. Zuckermann, *Nadprzewodnictwo a koncepcja zlokalizowanych fluktuacji spinów w rozrzedzonych stopach niemagnetycznych*.

Zimowa Szkoła w Zakopanem

Współczesne modele struktury jądra atomowego — to temat VII Zimowej Szkoły Fizyki, która odbyła się w Zakopanem w dniach od 2 do 14 lutego 1969 roku. Organizatorami Szkoły były: II Zakład Instytutu Fizyki Jądrowej w Krakowie i Katedra Fizyki Jądrowej Instytutu Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego. W pracy Szkoły uczestniczyło około 70 osób, głównie z ośrodków krakowskiego i warszawskiego. W programie były wykłady obejmujące możliwie szeroko niektóre zagadnienia oraz bardziej specjalistyczne seminaria. Niżej podajemy tylko spis wykładów: Z. Bochnacki, *Przegląd głównych metod stosowanych w teorii jądra atomowego*; J. Grabowski, *Poziomy jednocząstkowe jądra w potencjale Saxona-Woodsa i Porównanie obliczeń dla potencjału Saxona-Woodsa z modelem Nilsona*; S. Ogaza, *Konfiguracje kilkucząstkowe i Sprzężenie cząstka-wibracja*; A. Sobiczewski, *Jednocząstkowy potencjał dla jąder zdeformowanych (model Nilsona), Metody obliczeń deformacji jąder położonych z dala od ścieżki stabilności*; Z. Szymański, *Teoria oscylacji oktupolowych, Nowe postępy w dziedzinie jąder ciężkich i Własności elektromagnetyczne jąder*; J. Żylicz, *Program ISOLDE w CERNie i Przegląd zagadnień wibracji oktupolowych*.

Materiały Szkoły ukażą się w jednym z następnych numerów „Postępów Fizyki“.

Nadprzewodzące magnesy dużej mocy

Przez wiele lat konstrukcja magnesów nadprzewodzących była ograniczona brakiem metali, w których można by podtrzymywać duże prądy w wysokim polu magnetycznym bez niszczenia własności nadprzewodzących. W 1959 roku znaleziono stop niob-tytan, który posiada zerowy opór elektryczny w polach do około 100 kG. Przystąpiono więc do budowy magnesów nadprzewodzących. Chociaż małe magnesy pracowały dobrze, w dużych jakichś procesy powodowały powstanie oporów elektrycznych i ich ogrzewanie się.

Zjawisko to zwane elektrotermiczną niestabilnością ciągle nie posiada zadowalającego wyjaśnienia. W praktyce ominięto tę trudność w ten sposób, że owinięto nadprzewodnik miedzią. Jeśli z jakiś powodów część nadprzewodzącego drutu ogrzeje się, to prąd może płynąć poprzez miedź, która ma znacznie niższy opór niż stop Nb-Ti w temperaturach powyżej krytycznej. W ten sposób znacznie ułatwiamy ponowne ochłodzenie się nadprzewodnika do stanu bezoporowego. Konstrukcja przewodnika z miedzią, stopem Nb-Ti i możliwością przepływu ciekłego helu jako chłodziwa nie jest prosta, ale została już uwieńczona sukcesem.

Duże magnesy nadprzewodzące mogą mieć zastosowanie w fizyce i przemyśle, np. jako magnesy dużych komór pęcherzykowych, statory prądnic (potrzebne pole rzędu 30—40 kG) i silników homopolarnych. Rozważa się również możliwości budowy magnesów nadprzewodzących dla synchronotronów z zadaniem wzrostem pola magnetycznego z częstością rzędu jednego cyklu na sekundę. Koszt magnesu nadprzewodzącego dla komory pęcherzykowej, średnicy 370 cm dającego pole 20 kG, jest mniej więcej taki sam jak koszt konwencjonalnego miedzianego magnesu, natomiast koszty eksploatacji są dziesięciokrotnie mniejsze.

Normalny metal nadprzewodnikiem

Metal w stanie nadprzewodzącym posiada zerowy opór elektryczny. Jeżeli natężenie prądu przekroczy pewną wartość krytyczną

w danej temperaturze, to własności nadprzewodzące znikają. Normalny metal nie będący nadprzewodnikiem może również posiadać własności nadprzewodzące, jeżeli umieścić cienką jego warstwę między dwoma nadprzewodnikami. Stwierdzono, że warstwa miedzi grubości 5000 Å umieszczona między warstwami ołowiu (który jest nadprzewodnikiem) wykazywała własności nadprzewodzące. Prąd płynie przez takie złącze przy niewykrywalnej różnicy potencjałów. Przy pewnym jednak krytycznym natężeniu prądu powstaje mierzalna różnica potencjałów i złącze traci własności nadprzewodzące. Krytyczna wartość natężenia prądu szybko wzrasta z spadkiem temperatury i spada eksponencjalnie z wzrostem grubości warstwy miedzi.

W polu magnetycznym złącze wykazuje ciekawą własność. Przy wzroście wartości pola magnetycznego prąd krytyczny maleje do zera. Przy dalszym wzroście pola prąd krytyczny na przemian wzrasta i maleje tworząc płaską tłumioną sinusoidę. Podobne własności wykazują również złącza nadprzewodnik — izolator — nadprzewodnik, jednak warstwa izolatora musi być znacznie cieńsza.

Czy na Księżycu jest pole magnetyczne?

Pierwsza próba detekcji pola magnetycznego Księżycu wprost została dokonana przez satelitę Łuna 2 w 1959 r., którego magnetometr funkcjonował aż do odległości 55 km od powierzchni Księżycu. Czułość magnetometru pozwoliła stwierdzić, że księżycowy moment magnetyczny nie jest większy niż 6×10^{21} gaussa \cdot cm³. (Magnetyczny moment dipolowy Ziemi jest równy 8×10^{25} gaussa \cdot cm³). W 1967 r. Explorer 35 został umieszczony na orbicie księżycowej. Na jego pokładzie znajdowały się dwa magnetometry. Jeden z nich pokazał, że Księżyc nie posiada pola magnetycznego tworzącego magnetosferę i stwierdził, że maksymalny moment magnetyczny jest nie większy niż 4×10^{20} gaussa \cdot cm³. Drugi magnetometr z kolei, będący pod patronatem innej firmy stwierdził, że maksymalny moment skiero-

wany jest zgodnie z osią obrotu Księżycu i równy jest 6×10^{20} gaussa \cdot cm³. Jednak dokładna analiza wielu danych przekazanych z Eksplorera 35, uwzględniająca lepiej poprawki wnoszone przez ziemskie pole magnetyczne dochodzące do Księżycu pozwala stwierdzić, że magnetyczny stały moment dipolowy Księżycu jest nie większy niż 1×10^{20} gaussa \cdot cm³.

Przyczyna wybuchów na Słońcu

Prawie wszystkie obserwatoria świata prowadzą ciągłą obserwację Słońca. Chyba najważniejszymi obserwacjami, są badania wybuchów na Słońcu, w czasie których w kilkadziesiąt minutach wydziela się ogromna energia rzędu 10^{32} erga. Wydziela się ona w formie przyspieszonych cząstek o energii dochodzącej do kilkadziesiąt GeV włącznie, a także w formie promieniowania radiowego, rentgenowskiego i optycznego. Wywołuje to na Ziemi cały szereg zjawisk geofizycznych takich jak burze magnetyczne, zakłócenia połączeń radiowych itp.

Wybuchy powstają w rejonie silnych pól magnetycznych plam słonecznych i obszarów aktywności nad fotosferą. Jedynie energia pola magnetycznego (ze znanych źródeł energii) może w czasie wybuchu przekazać tak dużą energię. Wybuchy są związane z liniami pola magnetycznego o zerowym natężeniu i rozwijają się wzdłuż tych linii. Prawdopodobieństwo ich powstania wzrasta ze wzrostem gradientu pola magnetycznego wokół zerowej linii. Wybuchy związane są ze zmianami położenia plam słonecznych, zmianą ich liczby i powierzchni. W czasie ich trwania obserwuje się wyrzucanie plazmy słonecznej. Towarzyszy im pojawienie się dużej liczby cząstek przyspieszonych. Obecnie nie ma wątpliwości, że w procesie wybuchu mamy do czynienia z wyswobodzeniem znacznej części energii magnetycznej plam słonecznych i obszarów aktywnych i przekształcenie jej w energię przyspieszonych cząstek.

Teoria tego zjawiska napotykała w pierwszym okresie na duże trudności. Pokazano

mianowicie, że dzięki dużemu przewodnictwu plazmy dowolna zmiana pola magnetycznego może być związana z ruchem plazmy praktycznie bez strat energii pola magnetycznego. Ten rezultat nie pozwala wyjaśnić natury wybuchów. Jest jednak jeden ważny wyjątek — zerowe linie pola. Ruch plazmy w ich otoczeniu posiada taką osobliwość, że nawet niewielkie zmiany pola magnetycznego daleko od zerowej linii prowadzą do efektu kumulacji, w wyniku którego w pobliżu zerowej linii prędkość materii jest duża, silnie deformuje się pole magnetyczne i powstaje cienka warstwa prądowa. W tej warstwie gęstość prądu jest większa od wartości krytycznej, powyżej której mają miejsce efekty charakterystyczne dla plazmy — rozwój niestabilności i zjawienie się przyspieszonych cząstek. W tym stanie przewodnictwo plazmy już nie jest istotne, energia pola magnetycznego tracona jest na turbulentne nagrzewanie plazmy i przyspieszenie cząstek.

Można mieć nadzieję, że systematyczne obserwacje wybuchów w pasmie optycznym, rentgenowskim i radiowym oraz jednocześnie pomiary słonecznych pól magnetycznych i obszarów aktywnych doprowadzą do całkowitego wyjaśnienia tego zjawiska, jego roli w astrofizyce i fizyce plazmy.

W pięciolecie śmierci Prof. S. Fryzego

W tym roku mija piąta rocznica śmierci prof. dr inż. Stanisława Fryzego, profesora elektrotechniki ogólnej na Politechnice Lwowskiej i profesora podstaw elektrotechniki na Politechnice Śląskiej w Gliwicach. Prof. S. Fryze zapoczątkował sposób fizykalnego ujmowania zagadnień elektrycznych. Zajmował się zwłaszcza teorią transfiguracji obwodów elektrycznych, teorią mocy czynnej, biernej i pozornej w obwodach o odkształconych przebiegach napięć i prądów. Wprowadził pojęcie zastępczej siły elektromotorycznej, a także metodę obliczeń za pomocą prądów cyklicznych i potencjałów węzłowych. Prof. S. Fryze jest autorem wielu podręczników, rozpraw i artykułów z zakresu podstaw elektrotechniki, teorii obwodów elektrycznych, definicji wielkości elektrycznych oraz racjonalizacji jednostek fizycznych i technicznych. Był członkiem rzeczywistym Polskiej Akademii Nauk, członkiem honorowym Polskiego Towarzystwa Elektrotechniki Teoretycznej i Stosowanej i członkiem Stowarzyszenia Elektryków Polskich. W 1953 roku otrzymał nagrodę państwową za całokształt działalności w dziedzinie elektrotechniki teoretycznej i jej zastosowań praktycznych.

POSTĘPY FIZYKI

(dwumiesięcznik)

Warunki prenumeraty czasopisma

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

Można również dokonywać wpłat na konto PKO nr 4-6-77. 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 zdeaktualizowanych 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.

TREŚĆ

G. A. Smolenskij, M. P. Pietrow — Jądrowy rezonans magnetyczny antyferromagnetyków w obszarze paramagnetycznym (<i>tłum. S. Hoffmann</i>)	263
Z. Kęcki — Przejawy wiązania wodorowego w protonowym rezonansie magnetycznym	277
J. Stankowski — Badanie ferroelektryków metodami radiospektroskopii	289
✓ R. S. Ingarden — Temperatury wyższych rzędów w pompowaniu optycznym	309
W. I. Karpman, E. M. Kruszkal — O falach modulowanych w nieliniowych ośrodkach dyspersyjnych (<i>tłum. S. Hoffmann</i>)	317
✓ P. G. Jelisiejew, M. A. Mańko — O właściwościach pasma promieniowania lasera półprzewodnikowego (<i>tłum. A. Graja</i>)	331
E. A. Winogradow, N. A. Irisowa, T. C. Mandelsztam, A. M. Prochorow, T. A. Szmaonow — Absorpcja rezonansowa pewnych jonów w temperaturze ciekłego helu w pasmie fal o długości 1—2,6 mm (<i>tłum. H. Bielska-Lewandowska</i>)	339
N. A. Irisowa — Spektroskopia w pasmie częstości submilimetrowych (<i>tłum. H. Bielska-Lewandowska</i>)	347
✓ H. Klejman — Stan i perspektywy zastosowania laserów	353
S. Manczarski — Plazma elektronowa w środowisku biologicznym	381

KRONIKA

CONTENTS

G. A. Smolenskij, M. P. Pietrow — Nuclear Magnetic Resonance in Antiferromagnetics in Paramagnetic Region	263
Z. Kęcki — Manifestation of the Hydrogen Bond in Proton Magnetic Resonance	277
J. Stankowski — Investigation of Ferroelectrics by Means of Radiospectroscopic Methods	289
R. S. Ingarden — Higher Order Temperatures in Optical Pumping	309
W. I. Karpman, E. M. Kruszkal — Modulated Waves in Nonlinear Dispersive Media	317
P. G. Jelisiejew, M. A. Mańko — Semiconductor Laser Radiation Properties	331
E. A. Winogradow, N. A. Irisowa, T. C. Mandelsztam, A. M. Prochorow, T. A. Szmaonow — Ion Resonant Absorption in the 1—2.6 mm Waveband at Liquid Helium Temperature	339
N. A. Irisowa Submillimetre Waveband Spectroscopy	347
H. Klejman — Laser Applications. Present State and Prospects	353
S. Manczarski — Electron Plasma in Biological Environment	381

CHRONICLE