

POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK
POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU
WIEDZY FIZYCZNEJ



TOM XXII

ZESZYT 2

1971

ZARZĄD

Przewodniczący

Prof. dr WOJCIECH RUBINOWICZ
czł. rzecz. PAN

Wiceprzewodniczący

Prof. dr ALEKSANDER JABŁOŃSKI
czł. rzecz. PAN

Sekretarz

Doc. dr HALINA CHEĆCIŃSKA

Skarbnik

Doc. dr KAZIMIERZ ROSIŃSKI

Członkowie Zarządu

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

PRZEWODNICZĄCY ODDZIAŁÓW TOWARZYSTWA

Doc. dr EMANUEL TREMBACZOWSKI (*Białystok*)
Prof. dr IGNACY ADAMCZEWSKI (*Gdańsk*)
Prof. dr WŁODZIMIERZ MOŚCICKI (*Gliwice*)
Doc. dr DANUTA KUNISZ (*Kraków*)
Doc. dr MAKSYMILIAN PIŁAT (*Lublin*)
Prof. dr MARIAN KRYSZEWSKI (*Łódź*)
Dr MIECZYSLAW PIRÓG (*Opole*)
Doc. dr ANTONI ŚLIWIŃSKI (*Poznań*)
Doc. dr WIKTOR NOWAK (*Szczecin*)
Doc. dr STANISŁAW PRUSKI (*Toruń*)
Doc. dr EDMUND IGRAS (*Warszawa*)
Doc. dr MIRON GAJ (*Wrocław*)

ADRES ZARZĄDU
WARSZAWA, ul. Hoża 69

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

POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU
WIEDZY FIZYCZNEJ

TOM XXII, ZESZYT 2

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE
1971

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. rzecz. 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 2440 + 95 egz. Ark. wyd. 9,25. Ark. druk. 7¹⁴/₁₆.
Papier ilustr. kl. III. 70 × 100, 90 g.
Oddano do składania w grudniu 1970
Podpisano do druku w marcu 1971
Druk ukończono w kwietniu 1971
Zam. 958/70. M-14. Cena zł 15.—

Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, Czapskich 4

Jerzy Bartke

Instytut Fizyki Jądrowej
Kraków

Kolektywna metoda przyspieszania cząstek

Collective Acceleration of Particles

Abstract: Physical principles of the collective acceleration of particles are presented and the present status of the development of the so-called electron ring accelerator (ERA) is reviewed. Future prospects of this method for the acceleration of heavy ions and construction of very high energy proton accelerators are discussed.

1. Wstęp

Wszystkie istniejące w chwili obecnej akceleratory-cyklotrony, betatrony czy synchrotrony można w pewnym sensie nazwać akceleratorami pojedynczych cząstek. Ich konstrukcja opiera się bowiem na zbadaniu orbit pojedynczych cząstek poruszających się w zewnętrznych polach: magnetycznym i elektrycznym, bez wzięcia pod uwagę, że same przyspieszane cząstki wytwarzają również pewne pole elektryczne i magnetyczne. Jest to dobre przybliżenie tak długo, jak pole wytwarzane przez cząstki nie zakłóca zewnętrznych pól używanych do sterowania i przyspieszania wiązki. Warunek, aby pola zewnętrzne nie były zakłócanie w większym stopniu niż około 10^{-4} ich wartości, ogranicza możliwe do osiągnięcia natężenie wiązki w synchrotronie do ok. 10^{11} — 10^{12} cząstek w impulsie. Zaproponowano jednak także metodę przyspieszania, która właśnie wykorzystuje pola wytwarzane przez same przyspieszane cząstki. Metoda ta nazywa się koherentną lub kolektywną ze względu na to, że opiera się na zjawiskach zachodzących w bardzo gęstych skupiskach cząstek. Akcelerator przyspieszający jony przy pomocy pierścieni elektronów jest przykładem akceleratora kolektywnego. Nad konstrukcją takiego akceleratora pracuje się obecnie intensywnie w wielu laboratoriach świata. Zasada jego działania i osiągnięte dotychczas wyniki prób laboratoryjnych stanowią przedmiot niniejszego artykułu.

2. Historia projektu i zasada działania

Zasada działania akceleratora kolektywnego opiera się na następującym rozumowaniu. Elektrony jako cząstki o bardzo małej masie spoczynkowej przyspieszają się stosunkowo łatwo i przy przejściu różnicy potencjałów rzędu kilku MV osiągają prędkości bardzo zbliżone do prędkości światła. Jeżeli udałoby się wytworzyć „zlepka“ elektronów o dużej gęstości, który zawierałby pewną niewielką domieszkę jonów dodatnich, to w procesie przyspieszania całego takiego „zlepka“ jony byłyby przyspieszane jednakowo z elektronami, byłyby bowiem utrzymywane wewnątrz „zlepka“ przez istniejące tam silne pole elektrostatyczne. W ten sposób jony uzyskiwałyby energię M/m razy większą niż elektrony (M — masa jonu, m — masa elektronu). Dla protonów czynnik ten wynosiłby $938,2 \text{ MeV}/0,51 \text{ MeV} = 1836$. Stanowiłoby to ogromny postęp w technice akceleratorowej, pozwalając np. na nadanie cząstkom energii kilku GeV na drodze rzędu metra. Takie „kolektywne“ przyspieszanie było dyskutowane w kilku pracach [1-4]. Niestety, jego realizacja w tej formie nie jest możliwa, gdyż „zlepka“ elektronów jest konfiguracją niestabilną ze względu na odpychające siły kulombowskie. Istotny krok naprzód stanowił tu pomysł Vekslera, aby zamiast „zlepka“ użyć kołowego pierścienia elektronów. Wiadomo, że pierścień taki można utrzymywać przy pomocy odpowiednio ukształtowanego pola magnetycznego. Jeżeli pole magnetyczne przedstawimy w postaci

$$B_z = B_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^n$$

to warunkiem stabilności orbity o promieniu r_0 będzie [5]

$$0 < n < 1.$$

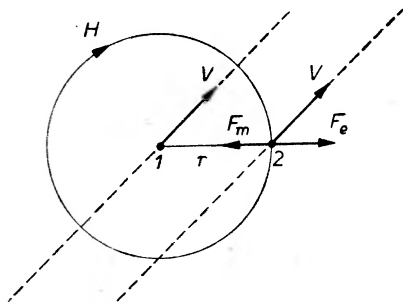
Zasada ta wykorzystywana jest do ogniskowania wiązki w betatronach i synchrotronach. Oprócz tego oddziaływanie wiązki cząstek naładowanych z jej własnym polem magnetycznym prowadzi do powstania sił elektrodynamicznych starających się zmniejszyć poprzeczne rozmiary wiązki. Efekt ten łatwo jest zrozumieć na gruncie znanego z fizyki elementarnej faktu, że prądy równoległe przyciągają się wzajemnie. Dla oszacowania wielkości tego efektu rozważmy oddziaływanie dwóch poruszających się cząstek — rys. 1. Cząstka „1“ o ładunku e poruszająca się z prędkością v wytwarza wokół siebie pole elektryczne o natężeniu $E = e/r^2$ i pole magnetyczne o natężeniu $H = ev/cr^2$. Na znajdującą się w odległości r i poruszającą się równoległe z taką samą prędkością v cząstkę „2“ będzie więc działać siła odpychania elektrostatycznego $F_e = eE = e^2/r^2$ i siła przyciągania magnetycznego $F_m = evH/c = e^2v^2/c^2r^2$. Siła wypadkowa

$$F = F_e - F_m = \frac{e^2}{r^2} \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \right)$$

pozostaje siła odpychająca, ponieważ $v/c < 1$. Nieskompensowana część sił elektrycznych maleje jednak ze wzrostem prędkości cząstek

$$\frac{F_e - F_m}{F_e} = 1 - \frac{v^2}{c^2} = \frac{1}{\gamma^2},$$

gdzie $\gamma = (1 - v^2/c^2)^{-1/2}$ jest czynnikiem Lorentza poruszających się cząstek. Dla wiązek cząstek relatywistycznych stopień kompensacji może być bardzo



Rys. 1. Oddziaływanie dwóch poruszających się cząstek naładowanych

znaczny, np. dla elektronów o energii 20 MeV aż 99,9% sił odpychających ulega kompensacji. Nasuwa to myśl, że dodatek niewielkiej liczby cząstek o przeciwnym znaku ładunku doprowadziłby do całkowitej kompensacji tych sił i zatem do stabilizacji wiązki. Interesujące jest, że odpowiednie obliczenia zostały przeprowadzone już w roku 1934. Bennett [6] otrzymał następujący warunek na liczbę jonów dodatnich N_j potrzebną do stabilizacji pierścienia zawierającego N_e relatywistycznych elektronów o czynniku Lorentza γ :

$$N_j/N_e \gtrsim \frac{1}{\gamma^2},$$

co dla 20 MeV elektronów daje $N_j/N_e \gtrsim 0,1\%$. Pierścień elektronów zawierający odpowiednią domieszkę jonów dodatnich będzie więc stabilny¹. Ściśle rzecz biorąc, stabilność ta dotyczy jedynie poprzecznych rozmiarów wiązki tworzącej pierścień. Cały pierścień będzie miał tendencję do zwiększania swego promienia („ekspansji“). W tej sytuacji można jednak zastąpić pole o gradientie różnym od zera polem jednorodnym, co ułatwia późniejsze wprowadzenie pierścienia do rury przyspieszającej i poddanie go w całości przyspieszaniu np. w kierunku osiowym. Dla akceleratora pierścieniowego przyrost energii jonów w stosunku do energii elektronów będzie mniejszy niż w przypadku „zlepka“ elektronów, gdyż elektrony obiegające pierścień będą wykazywać pewną „masę poprzeczną“ $m_{\perp} = \gamma_{\perp} m > m$, i jony uzyskają energię jedynie M/m_{\perp} razy większą niż elektrony. Dla elektronów o energii 20 MeV i protonów czynnik ten wynosić będzie około 47, co jednak stale jeszcze w pełni uzasadnia celowość rozwijania tej metodyki.

Dla przyspieszania kolektywnego istotne jest, aby gęstość elektronów w pierścieniu była jak największa, gdyż natężenie pola elektrycznego utrzymującego jony w pierścieniu dane jest wzorem

$$E_{\text{int}} = \frac{eN_e}{\pi Ra},$$

gdzie e — ładunek elektronu, N_e — liczba elektronów w pierścieniu, R — promień pierścienia („duży promień“), a — poprzeczny rozmiar pierścienia („mały promień“). Wartość pola elektrycznego utrzymującego jony wewnątrz pierścienia ogranicza od góry możliwe do zastosowania zewnętrzne pole przyspieszające pierścień jako całość:

$$E_{\text{ext}} \lesssim \frac{m_{\perp}}{M} E_{\text{int}}.$$

Tylko wtedy gdy warunek ten będzie spełniony, jony będą „ciągnięte“ przez elektrony i przyspieszane razem z nim. Celowi zwiększenia gęstości elektronów w pierścieniu służy proces „kompresji“. Pierścień elektronów zostaje poddany narastającemu polu magnetycznemu o symetrii osiowej. Następuje adiabatyka kontrakcja pierścienia: rozmiary pierścienia maleją, a energia elektronów w pierścieniu wzrasta odwrotnie proporcjonalnie do jego promienia (uwaga: warunek betatronowy, aby strumień wewnątrz orbity narastał dwukrotnie szybciej niż wartość pola na orbicie, $\Delta\Phi = 2\pi v_0^2 B_0$, nie jest tu zachowany).

Jak już zostało powiedziane w pierwszej części artykułu, pierścień elektronów zawierający domieszkę jonów dodatnich ma być następnie przyspieszany w całości w kierunku osiowym. W najprostszym przypadku przyspieszanie może zachodzić w malejącym podłużnie polu magnetycznym. Jeżeli pole to jest radialnie jednorodne, to energia ruchu podłużnego pierścienia wzrasta odwrotnie proporcjonalnie do pierwiastka kwadratowego z natężenia pola magnetycznego. Promień pierścienia wzrasta jednocześnie w tym samym stosunku: $R = R_0 (B_{z0}/B_z)^{1/2}$. Niezmienne w czasie pole magnetyczne nie może, jak wiadomo, zmienić energii cząstek. Całkowita energia pierścienia przemieszczającego się w kierunku osiowym z czynnikiem Lorentza γ_{\parallel} jest sumą energii elektronów i jonów

$$E = (N_e m_{\perp} + N_j M) \gamma_{\parallel} = \text{const}.$$

Pisząc ten warunek w postaci

$$N_e m_{\perp} \gamma_{\parallel} \left(1 + \frac{N_j M}{N_e m_{\perp}} \right) = \text{const}$$

zauważamy, że dla $N_j M \ll N_e m_{\perp}$ zachodzi w przybliżeniu

$$\gamma_{\parallel} \gamma_{\perp} = \text{const}.$$

¹ Przy większej koncentracji jonów dodatnich nastąpi kontrakcja wiązki. Zjawisko to znane jest w fizyce plazmy jako tzw. „pinch-effect“. Przy wyładowaniach w rozrzedzonej gazie i przy dużym natężeniu prądu, wytworzona plazma odrywa się od ścianek i tworzy wąski „sznur“ łączący elektrody.

Wzrostowi energii ruchu osiowego odpowiada więc spadek energii ruchu elektronów po obwodzie pierścienia. Prowadzi to do „ekspansji“ pierścienia — zwiększenia jego promienia i rozmiarów poprzecznych i, co za tym idzie, osłabienia zdolności utrzymywania jonów w pierścieniu. Ta najprostsza metoda przyspieszania pierścienia, zwana „przyspieszaniem przez ekspansję“, nie może wskutek tego zapewnić bardzo wysokich energii, górna granica oceniana jest na 1-2 GeV. Dla osiągnięcia wyższych energii należy zastosować przyspieszanie przy pomocy pola elektrycznego wysokiej częstotliwości. Byłby to akcelerator liniowy z wnękami rezonansowymi z tym, że akcelerator ten musi być w całości umieszczony w podłużnym polu magnetycznym dla utrzymania promienia pierścienia. W tym przypadku nie ma już żadnych ograniczeń co do możliwości do osiągnięcia energii i można np. myśleć o budowie akceleratora na 1000 GeV.

Prace doświadczalne nad urzeczywistnieniem przyspieszenia jonów przy pomocy pierścienia elektronów zostały rozpoczęte w ZIBJ Dubna około roku 1964 pod kierunkiem V. I. Vekslera. Wstępne wyniki, wskazujące na możliwość realizacji tej metody przyspieszania cząstek ogłoszono na konferencji akceleratorowej w Cambridge (USA) we wrześniu 1967 [7]. Wywołały one ogromne zainteresowanie i już w lutym 1968 zorganizowano w Berkeley (USA) specjalne sympozjum na ten temat [8]. W Berkeley rozpoczęto też natychmiast prace doświadczalne. Nieco później rozpoczęto podobne prace w NRF: w Ośrodku Badań Jądrowych w Karlsruhe i w Instytucie Fizyki Plazmy w Garching k. Monachium.

Podobieństwo przemieszczającego się osiowo pierścienia elektronów do kółka dymu z papierosa było przypuszczalnie powodem nazwy „smokotron“ czy „fumitron“, wydaje się jednak, że obecnie obowiązującą stała się nazwa „Electron Ring Accelerator“ (ERA).

3. Techniczna realizacja procesu kolektywnego przyspieszania

Proces przyspieszania jonów w akceleratorze kolektywnym przebiega w kilku kolejnych etapach:

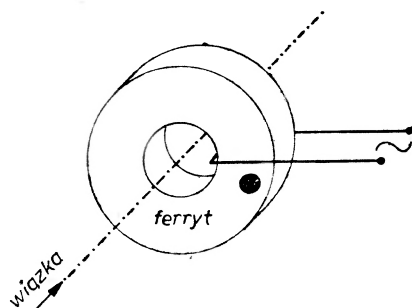
1. przyspieszanie elektronów
2. wytworzenie pierścienia elektronów
3. „kompresja“ tego pierścienia
4. wprowadzenie jonów dodatnich do pierścienia
5. właściwe przyspieszenie pierścienia.

Akcelerator składa się praktycznie z trzech części: akceleratora elektronów (czynność 1), generatora pierścieni (czynności 2-4) i akceleratora pierścieni (czynność 5). Omówimy teraz kolejno te trzy zespoły i zachodzące w nich procesy.

Akcelerator elektronów

Akcelerator elektronów powinien dostarczać wiązki o energii kilku MeV, o możliwie dużym natężeniu (kilkaset amperów) i krótkim czasie trwania impulsu. Warunki te mogą spełnić tzw. indukcyjne akceleratorzy liniowe. W akce-

leratorze tego typu podłużne pole elektryczne wytwarzane jest na skutek zmian strumienia indukcji magnetycznej w pierścieniach ferrytowych otaczających rurę przyspieszającą. Zmiany te są z kolei wywoływane impulsem prądowym w obwodzie obejmującym ferryt; układ taki jest więc właściwie transformatorem o przekładni 1 : 1 (rys. 2). Akcelerator składa się z dużej liczby takich pierścieni zgrupowanych w tzw. sekcje przyspieszające, pomiędzy którymi znajdują się magnesy ogniskujące i sterujące wiązkę.



Rys. 2. Element przyspieszający w indukcyjnym akceleratorze elektronów

W Dubnej zbudowano liniowy akcelerator indukcyjny dostarczający elektronów o energii do 3 MeV i prądzie ok. 200 A. W Berkeley do wstępnych prób używano małego akceleratora mikrofalowego (100 mA), a następnie wykorzystano akcelerator ASTRON znajdujący się w laboratorium w Livermore. Akcelerator ten został zbudowany pod kierunkiem Christofilosa w roku 1964 [9] z zasadniczym przeznaczeniem dla badań nad reakcjami termojądrowymi w plazmie. Dostarczał on wiązki elektronów o energii do 3,7 MeV ($\pm 2\%$), natężeniu 250-300 A i dużej gęstości przestrzennej [10, 11]. Czas trwania impulsu był jednak stosunkowo długi: ok. 300 ns i zastosowano zatem specjalny „przerywacz“ wiązki (chopper), który wycinał impulsy o długości 20 ns. Rolę „przerywacza“ spełniał kondensator zasilany impulsem napięcia 25 kV z przerwy iskrowej, przy czym uzyskano czas narastania impulsu wynoszący zaledwie 2 ns [12].

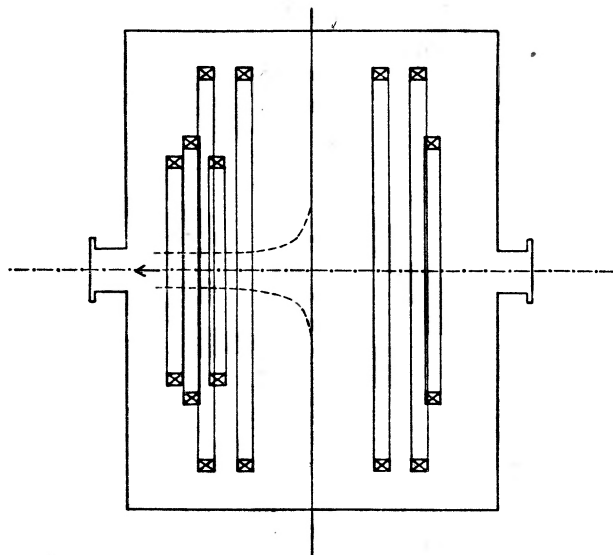
Ostatnio dokonano gruntownej przebudowy tego akceleratora celem dalszego zwiększenia energii i prądu elektronów [10]. Jednocześnie jednak w Berkeley zdecydowano się zbudować nowy akcelerator specjalnie przeznaczony do badań nad kolektywnym przyspieszaniem jonów. Akcelerator ten powinien zostać uruchomiony w bieżącym roku. Jego parametry będą następujące: energia elektronów 2-4 MeV, natężenie prądu wiązki ≈ 500 A, czas trwania impulsu 35 ns, liczba impulsów w sekundzie 1-10 [13].

Instytuty w Karlsruhe i w Monachium zakupiły w Stanach Zjednoczonych akceleratory o nazwie FEBETRON o podobnych parametrach. W obu laboratoriach dąży się do uzyskania bardzo krótkiego impulsu wiązki (10-20 ns); w Monachium rozważa się możliwość pobudzania emisji elektronów ze źródła przy pomocy lasera [14].

Generator pierścieni

Ta centralna część akceleratora plazmowego nosi w Dubnej nazwę „adgezator“ (skrót od: adiabatyczny generator pierścieni naładowanych), a gdzie indziej nazwę „kompresor“.

„Adgezator“ jest to duża komora metalowa zawierająca wewnątrz kilka par cewek zasilanych impulsowo (rys. 3) [15]. Elektrony wprowadzane są na

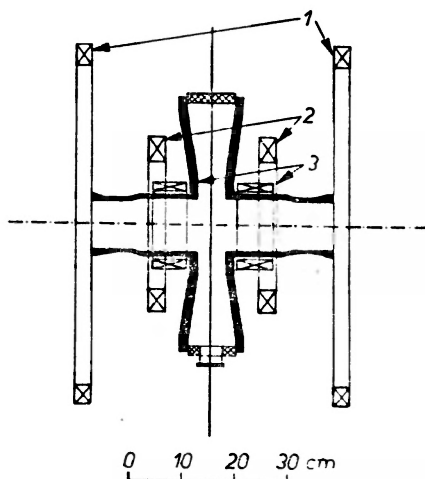


Rys. 3. Przekrój podłużny komory adgezatora. Linia przerywaną zaznaczono obwiednię formowanego w adgezatorze pierścienia cząstek

orbitę o promieniu ok. 25 cm (pole magnetyczne wynosi wtedy kilkaset gausów) i następnie poddawane „kompresji“ do promienia ok. 5 cm. Pole magnetyczne wzrasta przy tym do ok. 10 kGs, energia elektronów do ok. 15 MeV, a rozmiary poprzeczne wiązki maleją do ok. 2 mm. Proces kompresji trwa 500 μ s; pod koniec wstrzykiwany jest do komory gazowy wodór w ściśle dozowanej ilości. W zetknięciu z pierścieniem elektronów ulega on jonizacji, a wytworzone jony zostają schwyte w pierścieniu. W ten sposób otrzymuje się pierścienie zawierające 10^{13} elektronów i 10^{11} protonów. Czyniono także próby z innymi jonami. Ciśnienie w komorze utrzymywane jest na poziomie 10^{-8} Tr.

W Berkeley zbudowano kolejno kilka urządzeń nazwanych „kompresorami“ I, II i III. Pierwsze z tych urządzeń, wykonane ze szkła, służyło jedynie do wstępnych prób. Urządzenie drugie (rys. 4 i 5) miało na celu zbadanie tworzenia pierścieni i „ładowania“ ich jonami [16]. Komora kompresyjna wykonana została z materiału ceramicznego „alumina“ celem uniknięcia powstawania prądów wirowych w ściankach. Średnica komory wynosi ok. 50 cm, a jej grubość w środku zaledwie 5 cm. Trzy pary cewek umieszczono na zewnątrz. Każda cewka składa się z 12 zwojów z miedzi umieszczonych w strukturze

z włókna szklanego impregnowanego żywicą epoksydową. W cewce 3, gdzie występują największe naprężenia mechaniczne, zastosowano dodatkowe wzmocnienie uzwojeń pierścieniami stalowymi. Cewki wzbudzone są przy po-



Rys. 4. Przekrój podłużny „kompresora II“. Numery cewek odpowiadają kolejności ich włączania

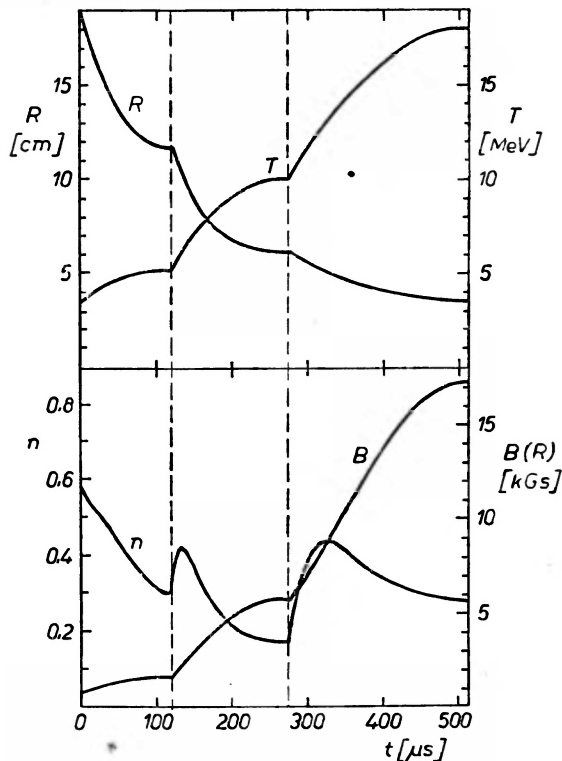
mocy rozładowania baterii kondensatorów przez tyratrony. Cewka 1 wzbudzana jest jako pierwsza. Przy wartości pola 900 Gs wiązka elektronów o energii 3,3 MeV i natężeniu 150 A zostaje wprowadzona na orbitę o promieniu 19 cm. Natężenie pola wzrasta, kolejno wzbudzone są cewki 2 i 3, przy czym po dojściu



Rys. 5. Zdjęcie „kompresora II“ w trakcie montażu w Livermore

natężenia prądu w każdej cewce do wartości maksymalnej obwód zwierany jest na krótko i dodatkowo zasilany z zewnątrz celem podtrzymania płynącego prądu przez czas kilku milisekund [17]. Przebieg wypadkowego pola magnetycznego, B , i jego gradientu, n , przedstawiony jest w dolnej części rys. 6. Widoczne nieciągłości przebiegu odpowiadają włączaniu kolejnych cewek. W górnej części rysunku przedstawiony jest przebieg zmian promienia pierścienia elektronów, R , i energii elektronów, T . Ostatecznie pole magnetyczne wzrasta do ok. 17 kGs, promień pierścienia elektronów maleje do ok. 3,5 cm,

a ich energia wzrasta do ok. 18 MeV. Poprzeczny rozmiar pierścienia wynosi wtedy ok. 2 mm. Proces kompresji trwa ok. 500 μ s. Otrzymano pierścienie zawierające 4×10^{12} elektronów, „żyjące“ ok. 7 ms [18, 19]. Próżnia w komorze kompresyjnej utrzymywana była na poziomie $\approx 10^{-8}$ Tr przy pomocy dwóch pomp jonowych o wydajności 500 l/s każda.



Rys. 6. Przebiegi wypadkowego pola magnetycznego B , jego gradientu n , promienia pierścienia R i energii elektronów T dla „kompresora II“

Kolejne urządzenie nazwane „kompresorem III“ uruchomiono w jesieni 1969 r. [13]. Rys. 7 przedstawia przekrój podłużny tego urządzenia. Różni się ono stosunkowo niewiele od poprzedniego, ma jednak służyć do zbadania możliwości wyprowadzenia pierścienia z kompresora i jego przyspieszania i dlatego prawa część cewki 3 jest przedłużona i tworzy solenoid o długości ok. 1 metra. W trakcie pierwszych prób w laboratorium Livermore (przy użyciu przebudowanego w międzyczasie akceleratora ASTRON) uzyskano pierścienie elektronów o parametrach podobnych jak poprzednio. Czas życia pierścieni był jednak znacznie dłuższy, do ok. 20 ms. Przy okazji przekonano się, że próżnia $\sim 10^{-7}$ Tr jest wystarczająca.

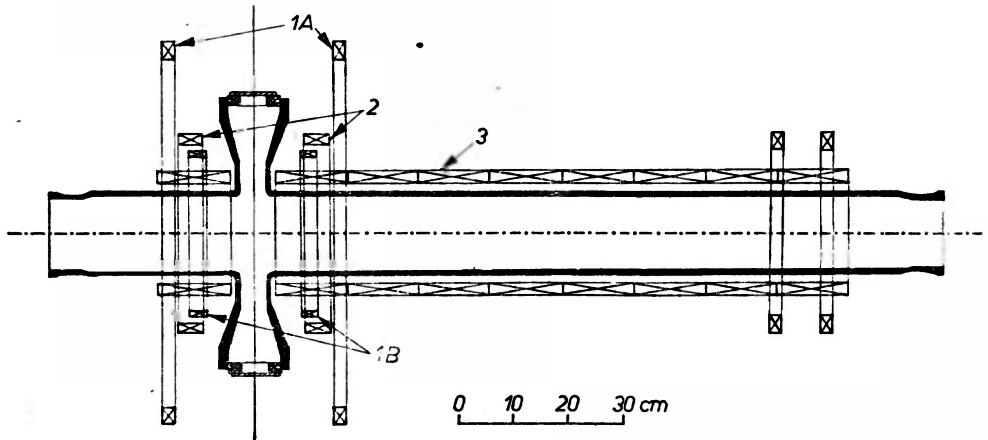
Przebieg zmian pola magnetycznego i jego gradientu oraz parametrów pierścienia w czasie procesu kompresji pokazany jest na rys. 8. Zaznaczone na

wykresie $n = n(t)$ wartości n odpowiadają tzw. rezonansom drgań betatronowych [20]. Dla ruchu cząstki po orbicie o promieniu r_0 w polu magnetycznym opisanym wzorem $B_z = B_0(r_0/r)^n$ istnieją trzy charakterystyczne częstotliwości: podstawowa częstotliwość obiegu (tzw. częstotliwość cyklotronowa):

$$f_0 = \frac{eB_z}{2\pi m}$$

częstotliwość drgań radialnych: $f_r = f_0\sqrt{1-n}$

i częstotliwość drgań osiowych: $f_z = f_0\sqrt{n}$

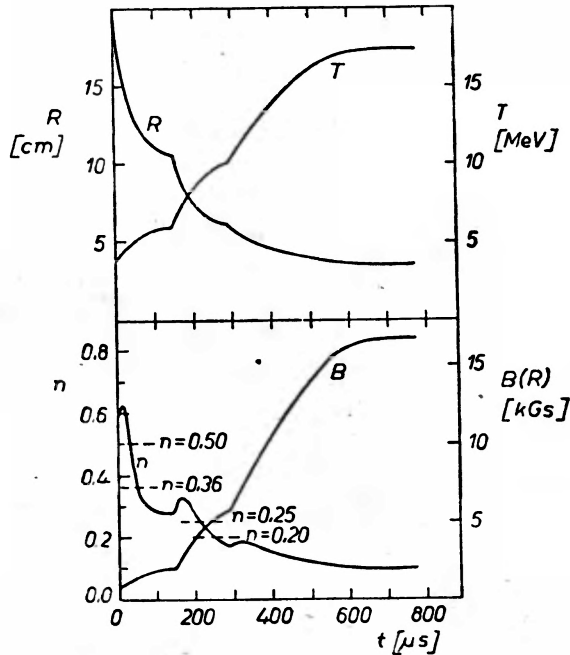


Rys. 7. Przekrój podłużny „kompresora III“. Numery cewek odpowiadają kolejności ich włączenia

O rezonansie mówimy, jeżeli stosunek którychkolwiek dwóch spośród określonych powyżej trzech częstotliwości wyraża się liczbą całkowitą lub prostym ułamkiem. Występuje to m. in. dla $n = 0,10, 0,20, 0,25, 0,36, 0,44, 0,50$. Tych wartości gradientu unika się w zwykłych akceleratorach, gdyż w wyniku rezonansu następuje wzrost amplitudy drgań betatronowych i utrata wiązki. W omawianym przez nas urządzeniu w miarę zmniejszania gradientu pola występuje konieczność przejścia kolejno przez te rezonanse. Jak widać z rys. 8, chwile wzbudzenia kolejnych cewek, jak również ich geometria, zostały dobrane w taki sposób, aby przejście przez częstotliwości rezonansowe następowało możliwie szybko.

Warto zwrócić uwagę na fakt, że pierścieni relatywistycznych elektronów „świeci“ wskutek strat radiacyjnych [21]. Promieniowanie to, zwane często betatronowym lub synchrotronowym, leży głównie w zakresie widzialnym. Jest ono skolimowane ku przodowi w stożku o rozwartości równej w przybliżeniu m/W radianów, gdzie W — całkowita energia elektronu. Dla elektronów o energii 20 MeV kąt ten wynosi ok. $1,5^\circ$. Obserwacja promieniowania synchrotronowego stwarza możliwość łatwej kontroli zachowania się pierście-

nia i określenia jego rozmiarów, w tym celu komora „kompresora“ wyposażona jest w odpowiednie okienka. Oprócz promieniowania synchrotronowego do kontroli wiązki służą liczniki scyntylacyjne i specjalne obwody indukcyjne.

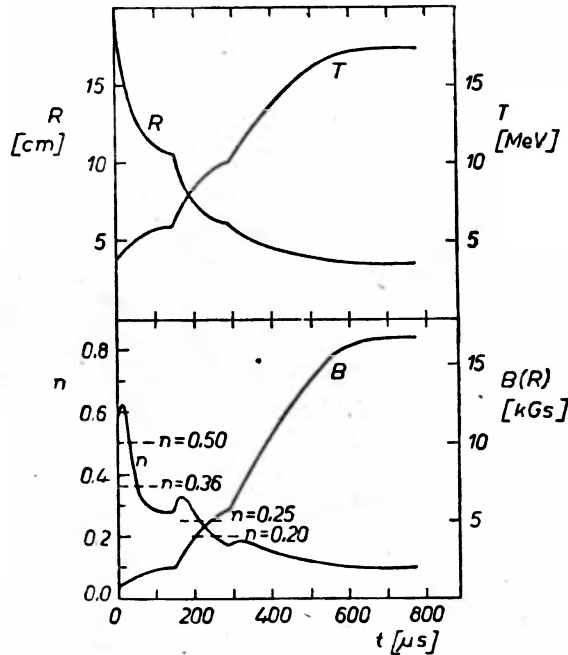


Rys. 8. Przebiegi wypadkowego pola magnetycznego B , jego gradientu n , promienia pierścienia R i energii elektronów T dla „kompresora III“. Zaznaczono wartości gradientu odpowiadające rezonansom

W Monachium cewki kompresora wykonano jako jednozwojowe, co pozwala na zredukowanie czasu kompresji do 9 μs . Jest to ważne ze względu na szybkie przejście przez rezonanse. Uzyskano już pierścienie zawierające 10^{11} elektronów o energii 18 MeV. Promień pierścienia wynosi 5 cm, a jego grubość 0,8 cm [22].

Przy omawianiu formowania pierścieni należy także wspomnieć o kilku nowych pracach teoretycznych dotyczących możliwości kompresji pierścieni w statycznym polu magnetycznym. Różne warianty tej metody [23-25] sprowadzają się w istocie do „przeprowadzenia“ pierścienia przez obszar, w którym pole magnetyczne wzrasta w kierunku osiowym (solenoid o zagęszczających się zwojach). Należy tu jeszcze rozwiązać problem stałego ogniskowania pierścienia, który nie zawierając jonów nie jest samoogniskujący. Poza tym kompresja w polu statycznym nie prowadzi do wzrostu energii elektronów i akcelerator wstępny powinien od razu dostarczyć elektronom żądanej energii ok. 20 MeV. Metoda kompresji w polu statycznym miałaby jednak duże zalety: znacznie niższe zapotrzebowanie mocy zasilania (zwłaszcza przy zastosowaniu cewek nadprzewodzących), i możliwość większej częstości powtarzania impulsów.

nia i określenia jego rozmiarów, w tym celu komora „kompresora“ wyposażona jest w odpowiednie okienka. Oprócz promieniowania synchrotronowego do kontroli wiązki służą liczniki scyntylacyjne i specjalne obwody indukcyjne.



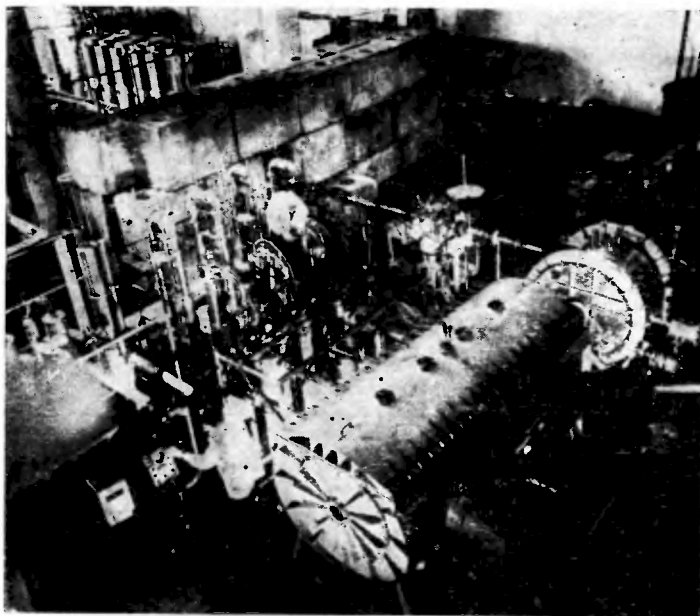
Rys. 8. Przebiegi wypadkowego pola magnetycznego B , jego gradientu n , promienia pierścienia R i energii elektronów T dla „kompresora III“. Zaznaczono wartości gradientu odpowiadające rezonansom

W Monachium cewki kompresora wykonano jako jednozwojowe, co pozwala na zredukowanie czasu kompresji do $9 \mu\text{s}$. Jest to ważne ze względu na szybkie przejście przez rezonanse. Uzyskano już pierścienie zawierające 10^{11} elektronów o energii 18 MeV. Promień pierścienia wynosi 5 cm, a jego grubość 0,8 cm [22].

Przy omawianiu formowania pierścieni należy także wspomnieć o kilku nowych pracach teoretycznych dotyczących możliwości kompresji pierścieni w statycznym polu magnetycznym. Różne warianty tej metody [23-25] sprowadzają się w istocie do „przeprowadzenia“ pierścienia przez obszar, w którym pole magnetyczne wzrasta w kierunku osiowym (solenoid o zagęszczających się zwojach). Należy tu jeszcze rozwiązać problem stałego ogniskowania pierścienia, który nie zawierając jonów nie jest samoogniskujący. Poza tym kompresja w polu statycznym nie prowadzi do wzrostu energii elektronów i akcelerator wstępny powinien od razu dostarczyć elektronom żądanej energii ok. 20 MeV. Metoda kompresji w polu statycznym miałaby jednak duże zalety: znacznie niższe zapotrzebowanie mocy zasilania (zwłaszcza przy zastosowaniu cewek nadprzewodzących), i możliwość większej częstości powtarzania impulsów.

Przyspieszanie pierścieni

W zakresie przyspieszania pierścieni zasadniczy sukces osiągnięto w ZIBJ w Dubnej. Na konferencji akceleratorowej w Erewaniu w 1969 roku zgłoszono, że udało się uzyskać przyspieszenie trzykrotnie naładowanych jonów azotu do energii ok. 4 MeV/nukleon. Ekstrakcja pierścienia z adgezatora następowała przez wytworzenie asymetrii pola magnetycznego przy pomocy dodatkowych cewek. Wyprowadzony pierścień był przyspieszany w malejącym polu magnetycznym. Jony azotu uzyskiwały przy tym całkowitą energię ok. 60 MeV,



Rys. 9. Zdjęcie całości instalacji w ZIBJ. W lewym górnym rogu, za przegrodą betonową, widoczny akcelerator wstępny elektronów, po prawej stronie — adgezator; duża komora na pierwszym planie to sekcja przyspieszająca

co stwierdzono poprzez obserwację charakterystycznej przemiany radiochemicznej wywołanej przez te jony w tarczy cerowej. Obecnie kontynuuje się badania przyspieszania używając dwukrotnie zjonizowanego helu. Oddziaływanie cząstek alfa z nukleonami w zakresie do ok. 10 MeV jest dobrze znane, co umożliwia kalibrację urządzenia. Rys. 9 przedstawia całość instalacji w ZIBJ.

W Berkeley, w urządzeniu zwanym „kompresor III“ udało się na razie przeprowadzić „wycieczkę“ pierścienia od płaszczyzny symetrii i powrót do niej. Odbywa się to poprzez niesymetryczne zasilanie cewki 3 (rys. 7). W lewej części cewki, zasilanej początkowo w całości prądem 45 kA, zwiększano natężenie do 105 kA, podczas gdy w prawej części zmniejszano do 30 kA. Przedłużona prawa część cewki 3 powinna pozwolić na przyspieszenie pierścieni przez ekspansję do energii kilku MeV/nukleon, co spodziewane jest w najbliższym czasie.

4. Perspektywy

Perspektywy tej nowej techniki przyspieszania dotyczą zasadniczo dwóch dziedzin:

- a) przyspieszania ciężkich jonów;
- b) budowy akceleratorów protonowych na bardzo wysokie energie.

Metoda przyspieszania jonów w pierścieniu elektronów umożliwia budowę zwartych i wydajnych akceleratorów ciężkich jonów. Przyspieszanie jonów do energii 10 MeV/nukleon zachodziłoby na długości poniżej jednego metra (przyspieszanie przez ekspansję), liczba jonów w impulsie mogłaby wynosić ok. 10^{11} , co przy 100 impulsach/sekundę dawałoby ok. 10^{13} jonów na sekundę. Duża gęstość i, co za tym idzie, duża zdolność jonizacyjna pierścienia elektronowego, ułatwia otrzymanie jonów wielokrotnie naładowanych, np. 5-krotnie zjonizowanej rtęci czy 10-krotnie zjonizowanego uranu [26, 27].

Przyspieszanie protonów do znacznie wyższych energii wymaga już zastosowania układu przyspieszającego z rezonatorami wysokiej częstotliwości. W ZIBJ jest obecnie na ukończeniu akcelerator protonowy na 1 GeV. Ma on długość 15 m i zawiera cztery rezonatory o niewielkich rozmiarach (szczelina 5-10 cm). Zewnętrzne pole magnetyczne ukształtowane jest w ten sposób, że w objętości rezonatora pole wzrasta, a pomiędzy rezonatorami maleje. W ten sposób realizowane jest przyspieszanie „kombinowane”: w rezonatorach pierścienie są przyspieszane polem elektrycznym (i jednocześnie ulegają kompresji), a pomiędzy rezonatorami zachodzi „przyspieszanie przez ekspansję”. Omawiany układ przyspieszający ma służyć za model do budowy znacznie większego akceleratora. Wstępny projekt akceleratora na 1000 GeV przewiduje, że będzie on miał długość ok. 1500 m i zawierać będzie ok. 3000 rezonatorów. Liczba protonów przyspieszanych w impulsie ma wynosić ok. 10^{12} , a częstość powtarzania impulsów 10-100/s. Koszt urządzenia, istotnie niższy od kosztów akceleratorów kołowych, zależy od typu zastosowanych rezonatorów i mógłby być jeszcze kilkakrotnie obniżony przy użyciu elementów kriogenicznych zamiast zwykłych „ciepłych” rezonatorów. Zastosowanie rezonatorów kriogenicznych wymaga jednak najpierw znalezienia materiałów nadprzewodzących, które zachowują swe własności również w silnym polu magnetycznym. Odpowiednie prace badawcze są obecnie w toku.

Przyszła eksploatacja akceleratorów kolektywnych wymagać będzie przewyciężenia innej jeszcze, dość poważnej trudności. Jest nią bardzo krótki czas trwania impulsu. Cienki pierścień przyspieszonych cząstek uderzając w tarczę będzie wytwarzać intensywny impuls cząstek wtórnych trwający zaledwie $\sim 10^{-11}$ s, powtarzający się kilkaset razy na sekundę. Efektywne wykorzystanie takiej niekonwencjonalnej wiązki będzie wymagać niemałej pomysłowości ze strony eksperymentatorów.

- [1] R. B. R. Shersby-Harvie, *AERE Internal Memorandum G/M* 87, Harwell 1951, nie publikowane.
- [2] H. Alfvén, O. Wernholm, *Ark. Fys.*, **5**, 175 (1952).
- [3] V. I. Veksler, *Proc CERN Symposium on High Energy Accelerators*, Genewa 1956, str. 80; *Atomnaja Energija*, **2**, 427 (1957).
- [4] G. I. Budker, *Proc. CERN Symposium on High Energy Accelerators*, Genewa 1956, str. 68.
- [5] por. np. M. S. Livingston, J. P. Blewett, *Particle Accelerators*, McGraw-Hill, New York 1962, rozdz. 5-11.
- [6] W. H. Bennett, *Phys. Rev.*, **45**, 890 (1934); **98**, 1584 (1955).
- [7] V. I. Veksler, V. P. Sarantsev, A. G. Bonch-Osmolovsky, G. V. Dolbilov, G. A. Ivanov, I. N. Ivanov, M. L. Iovnovitch, I. V. Kozhukhov, A. B. Kuznetsov, V. G. Makhankov, E. A. Perelshtein, V. P. Rashevsky, K. A. Reshetnikova, N. B. Rubin, S. B. Rubin, P. I. Ryltsev, O. I. Yarkovoy, *Proc. Sixth Internat. Conf. on Accelerators*, Cambridge, Mass., wrzesień 1967, CEAL-2000, str. 289; *Raport ZIBJ Dubna P9-3440-2* (1967).
- [8] *Symposium on Electron Ring Accelerators*, Berkeley, *LRL Report UCRL-18103*, Berkeley, luty 1968.
- [9] N. C. Christofilos, R. E. Hester, W. A. S. Lamb, D. D. Reagan, W. A. Sherwood, R. E. Wright, *Rev. Sci. Instr.*, **35**, 886 (1964).
- [10] J. W. Beal, N. C. Christofilos, R. E. Hester, *Proc. 1969 Particle Accelerator Conference*, Washington, marzec 1969, NS-16, str. 294.
- [11] R. W. Allison, Jr., J. W. Beal, W. L. Everette, J. R. Guggemos, W. A. S. Lamb, R. M. Richter, W. A. Sherwood, R. L. Spoerlein, J. Tanabe, R. E. Wright, E. Zajec *LRL Report UCRL-18522*, Berkeley, styczeń 1969; *Proc. 1969 Particle Accelerator Conference*, Washington, marzec 1969, NS-16, str. 1055.
- [12] A. Faltens, C. Kerns, *LRL Report UCRL-18564*, Berkeley, marzec 1969; *Proc. 1969 Particle Accelerator Conference*, Washington, marzec 1969, NS-16, str. 1059.
- [13] D. Keefe, *Proc. Seventh Intern. Conf. on Accelerators*, Erevan, sierpień 1969; *LRL Report UCRL-18896*, Berkeley, wrzesień 1969.
- [14] *CERN Courier*, **9**, 43, 200 (1969).
- [15] V. P. Sarantsev, *Proc. 1969 Particle Accelerator Conference*, Washington, marzec 1969, NS-16, str. 15.
- [16] R. T. Avery, H. P. Hernandez, R. M. Reimers, W. W. Salsig, *LRL Report UCRL-18538*, Berkeley, marzec 1969; *Proc. 1969 Particle Accelerator Conference*, Washington, marzec 1969, NS-16, str. 1050.
- [17] W. R. Baker, W. L. Gagnon, F. Voelker, *LRL Report UCRL-18447*, Berkeley, marzec 1969; *Proc. 1969 Particle Accelerator Conference*, Washington, marzec 1969, NS-16, str. 1047.
- [18] D. Keefe, G. R. Lambertson, L. J. Laslett, W. A. Perkins, J. M. Peterson A. M. Sessler, R. W. Allison, Jr., W. W. Chupp, A. U. Luccio, J. B. Rechen, *LRL Report UCRL-18671*, Berkeley, grudzień 1968; *Phys. Rev. Letters*, **22**, 558 (1969).
- [19] D. Keefe, *Proc. 1969 Particle Accelerator Conference*, Washington, marzec 1969, NS-16, str. 25.
- [20] por. np. M. S. Livingston, J. P. Blewett, *Particle Accelerators*, McGraw-Hill, New York (1962), rozdz. 5-12, 5-13.
- [21] por. np. M. Livingston, J. P. Blewett, *Particle Accelerators*, McGraw-Hill, New York (1962).
- [22] *CERN Courier*, **9**, 391, (1969).

- [23] L. J. Laslett, A. M. Sessler, *LRL Report UCRL-18589*, Berkeley, luty 1969; *Proc. 1969 Particle Accelerator Conference*, Washington, marzec 1969, NS-16, str. 1034.
- [24] N. C. Christofilos, *Proc. 1969 Particle Accelerator Conference*, Washington, marzec 1969, NS-16, str. 1039.
- [25] R. Berg, Hogil Kim, M. Reiser, *Proc. 1969 Particle Accelerator Conference*, Washington, marzec 1969, NS-16, str. 1043.
- [26] M. L. Iovnovitch, N. B. Rubin, V. P. Sarantsev, *Report ZIBJ Dubna P9-4257* (1969).
- [27] M. L. Iovnovitch, M. M. Fiks, *Report ZIBJ Dubna P9-4849* (1969).

Artykuły ogólne:

CERN Courier **8**, 28 (1968).

D. Keefe, *Science J.*, **5**, No 3, str. 71 (1969).

V. P. Sarantsev, *CERN Courier*, **9**, 198 (1969).

B. W. Montague, *Phys. Bull.*, **21**, 6 (1970).

Zdzisław Szymański

Instytut Badań Jądrowych
Uniwersytet Warszawski

Podwójna bariera potencjału w rozszczepiających się jądrach *

Double Barrier of the Potential in Fissioning Nuclei

Abstract: Various physical effects leading to the conclusion that nuclear potential energy in fissioning nuclei contains a double maximum are analysed. These effects are: (i) the existence of the spontaneous fissioning isomers, (ii) resonance collective effects in the fission channel, (iii) modulation in the resonance structure of the compound nucleus in the subbarrier neutron energy region, and (iv) behaviour of the fission fragment anisotropy. The results of the nuclear potential energy calculation are reviewed.

1. Wstęp

W ciągu ostatnich kilku lat nastąpił wśród fizyków ponowny wzrost zainteresowania zjawiskiem rozszczepienia jądra atomowego. Dzięki licznym nowym eksperymentom nagromadzony został pokaźny materiał pozwalający na lepsze zrozumienie przebiegu tego procesu. Jednym z najbardziej fascynujących aspektów uzyskanego postępu stało się odkrycie samorzutnie rozszczepiających się izomerów jąder z zakresu aktywności oraz związana z tym hipoteza o istnieniu podwójnej bariery potencjału ze względu na rozszczepienie niektórych jąder z tego zakresu.

Pierwsze samorzutnie rozszczepiające się izomery odkryte zostały w Zjednoczonym Instytucie Badań Jądrowych w roku 1962 w grupie prof. Flerowa. Poprzez bombardowanie tarczy uranowej ^{238}U jonami ^{22}Ne oraz ^{16}O odkryto [1] aktywność o czasie życia rzędu 0,02 s odpowiadającą izomerowi o $Z < 100$. Pierwszym zidentyfikowanym samorzutnie rozszczepiającym się izomerem okazał się ^{242m}Am o czasie życia $\tau_{1/2} = 14$ ms. Porównując tę wartość z półokresem rozpadu sąsiedniego jądra ^{241}Am , $\tau_{1/2} = 2,3 \cdot 10^{14}$ lat $\approx 7,3 \cdot 10^{21}$ s widzimy, że czas życia izomeru może być 10^{24} krótszy od czasu życia nuklidu w stanie podstawowym.

* Opracowane na podstawie wykładu wygłoszonego podczas VIII Krakowskiej Szkoły Fizyki Jądrowej, Zakopane, luty 1970.

Od tego czasu wykonano wiele eksperymentów, w których zidentyfikowano cały szereg samorzutnie rozszczepiających się izomerów (zob. prace [2]-[7] oraz zawarte w nich odnośniki do innych prac). Stan badań z maja 1969 r. zebrany został w pracy [5]. Wyniki te reprodukuje w tabeli I. Tabela ta może być uzupełniona danymi z pracy [8] dotyczącymi izomerów w nowych obszarach nuklidów (zob. niżej, tabela II). Jako przykład omówimy tu eksperymenty S. Björnholma z Instytutu Nielsa Bohra i jego grupy. Używając [3] wiązki

Tabela I

Własności samorzutnie rozszczepiających się izomerów

Nuklid	Wysokość bariery A lub B	σ_I/σ_{II}	Czas połowicznego zaniku $\tau_{1/2}$	
	MeV		s	
$^{231}_{90}\text{Th}_{141}$	6,2	$\geq 1,5 \times 10^5$ $4,5 \times 10^4$	$1,1 \times 10^{-7}$	
$^{235}_{92}\text{U}_{143}$	5,7		$\left\{ \begin{array}{l} 3,4 \times 10^{-8} \\ < 10^{-8} \end{array} \right.$	
$^{236}_{92}\text{U}_{144}$	5,3			
$^{235}_{93}\text{Np}_{145}$	6,0			
$^{236}_{94}\text{Pu}_{142}$	5,3	12×10^3	$< 10^{-8}$	
$^{238}_{94}\text{Pu}_{144}$			$\geq 4 \times 10^{-7}$	
$^{239}_{94}\text{Pu}_{145}$			$4,4 \times 10^{-9}$	
$^{240}_{94}\text{Pu}_{146}$			3×10^{-8}	
$^{241}_{94}\text{Pu}_{147}$			5×10^{-8}	
$^{242}_{94}\text{Pu}_{148}$			6×10^{-8}	
$^{243}_{94}\text{Pu}_{149}$			6×10^{-8}	
$^{243}_{95}\text{Am}_{143}$			$\approx 1,5 \times 10^3$	6×10^{-8}
$^{249}_{95}\text{Am}_{144}$			7×10^3	$1,8 \times 10^{-7}$
$^{249}_{95}\text{Am}_{145}$			$1,3 \times 10^3$	9×10^{-4}
$^{241}_{95}\text{Am}_{146}$	5,9	3×10^3	$1,5 \times 10^{-6}$	
$^{242}_{95}\text{Am}_{147}$	6,4	$2,5 \times 10^3$	$1,4 \times 10^{-2}$	
$^{244}_{95}\text{Am}_{149}$	6,2		$1,1 \times 10^{-3}$	

Dane w tej tabeli pochodzą z zestawienia w pracy [5]. Tam też można znaleźć odnośniki do prac oryginalnych. Trzecia kolumna zawiera stosunek przekrojów czynnych dla natychmiastowego i opóźnionego rozszczepienia.

protonów i deuteronów z akceleratora Van de Graafa typu tandem oraz tarcz ^{242}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Am , ^{241}Pu mierzono ilość rozszczepień natychmiastowych i opóźnionych, a więc odpowiadających utworzonym izomerom, w reakcjach typu $(d, 2n)$, (p, n) , (p, d) , (p, pn) . Otrzymano na tej drodze izomery ^{242m}Am , ^{240m}Am , dla których udało się wyznaczyć półokresy rozpadu $\tau_{1/2} = 14$ ms dla ^{242m}Am , zgodnie z poprzednimi eksperymentami oraz $0,91 \pm 0,07$ ms dla ^{240m}Am . W doświadczeniach tych udało się również wyznaczyć funkcje wzbudzenia odpowiadające natychmiastowemu i opóźnionemu rozszczepieniu z reakcji

$^{241}\text{Pu}(p, 2n)^{240}\text{Am}$ oraz próg tej reakcji. W innym eksperymencie [4] oparto się na następującej metodzie. Jądra wybite z tarczy protonami lub deutronami z wiązki o energii 13 MeV podlegające rozszczepieniu w locie (opóźnionemu)

Tabela II

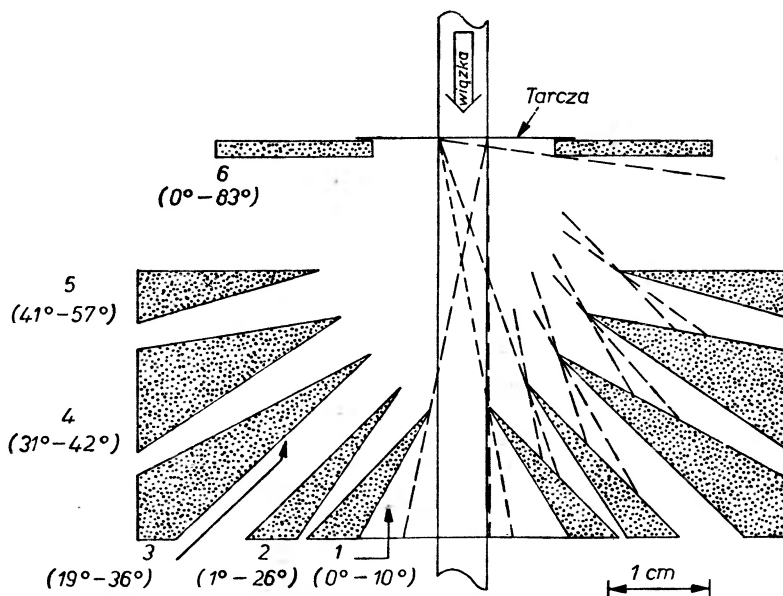
Czasy życia samorzutnie rozszczepiających się izomerów zmierzone w doświadczeniu Ruddy-Alexander [8]

Reakcja	Energia jonu (MeV/amu)	Przypuszczalny produkt reakcji ciężki (jon, xn)	Przybliżony czas życia (ns)
$\text{Pb} + ^{16}\text{O}$	8,4	Th	≈ 7
	6,9	Th	< 4
$\text{Au} + ^{16}\text{O}$	9,2	^{205}Fr	< 3
	7,3–7,8	^{206}Fr	< 4
	7,2	^{207}Fr	> 8
$\text{Pb} + ^{11}\text{B}$	8,8–9,5	Fr	≈ 5
$\text{Ir} + ^{19}\text{F}$	9,3–9,4	^{199}Ru	< 2
	8,2	^{202}Ru	< 10
	6,1–6,3	^{204}Ru lub ^{203}Ru	< 15
$\text{Au} + ^{14}\text{N}$	9,9	^{202}Ru	> 6
	9,2	^{203}Ru	< 8
	8,1–8,3	^{204}Ru	≈ 9
	6,4	^{206}Ru	> 100
$\text{Au} + ^{11}\text{B}$	8,3–10,4	^{201}Po	< 9
	6,6–7,4	^{202}Po	≈ 13
$\text{Ir} + ^{14}\text{N}$	5,4	$^{200-203}\text{Po}$	> 1
$\text{Ir} + ^{12}\text{C}$	8,7–9,5	$^{195-197}\text{Bi}$	< 8
$\text{W} + ^{14}\text{N}$	8,3	Tl	< 10
$\text{Sm} + ^{14}\text{N}$	8,9–9,6	Tm	< 5
$\text{Nd} + ^{14}\text{N}$	8,6–9,6	Ho	< 8
$\text{Nd} + ^{12}\text{C}$	10,3	Dy	< 6
$\text{Ce} + ^{14}\text{N}$	8,9–9,6	^{147}Tb	< 3
$^{142}\text{Ce} + ^{12}\text{C}$	9,6–9,8	^{147}Gd lub ^{146}Gd	< 3
	7,3	^{148}Gd lub ^{150}Gd	> 1

rejestrowano przy pomocy detektorów umieszczonych w taki sposób, aby nie mogły one wykrywać procesów natychmiastowego rozszczepienia. W ten sposób zmierzono czasy życia oraz przekroje czynne szeregu samorzutnie rozszczepiających się izomerów jąder uranu, plutonu i ameryku. Półokresy rozpadu tych nuklidów są rzędu od kilku do kilkuset nanosekund.

W przeprowadzonym niedawno eksperymencie Ruddy i Alexander [8] odkryli istnienie całego szeregu nowych izomerów leżących w nie badanych dotychczas obszarach nuklidów: neutronowo-deficytowych izotopach z okolicy ołowiu oraz ziem rzadkich. Doświadczenie to przeprowadzono przyspieszając ciężkie jony takie, jak ^{19}F , ^{16}O , ^{14}N , ^{12}C , ^{11}B w cyklotronie ciężkich jonów Uniwersytetu w Yale. Używano również tarcz począwszy od $^{138}_{56}\text{Ba}$ aż do $^{209}_{83}\text{Bi}$.

Jądra końcowe reakcji były identyfikowane na podstawie oszacowania ilości neutronów x , dopuszczalnej (ze względu na bilans energii) w reakcji (ciężki jon, xn). Otrzymano na tej drodze cały szereg izomerów z nowych, nie zbadanych dotychczas obszarów. Tabela II ilustruje wyniki otrzymane w pracy [8].



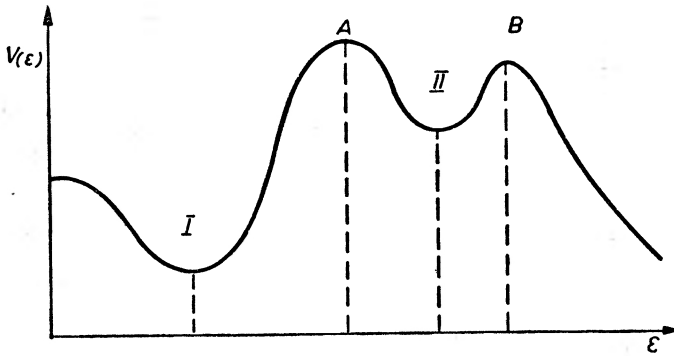
Rys. 1. Schemat urządzenia pomiarowego w doświadczeniu Ruddy-Alexander [8]

Detektory fragmentów rozszczepienia umieszczone były w tym doświadczeniu w taki sposób, aby rejestrowały jedynie rozpadające się w locie samorzutnie rozszczepiające się izomery wybite z tarczy bez możliwości rejestracji rozszczepień natychmiastowych bezpośrednio z tarczy (rys. 1).

2. Kształt bariery potencjału

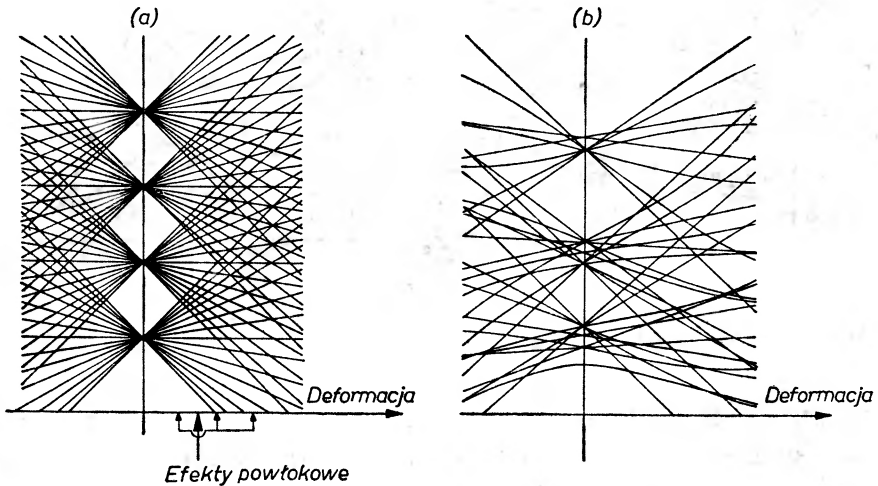
Istnienie samorzutnie rozszczepiających się izomerów oraz inne efekty fizyczne, które omówimy nieco później (zob. 3 i 4 część niniejszego artykułu) nasunęły wielu badaczom przypuszczenie, że stany izomeryczne są stanami niestabilnymi w jamie potencjału odpowiadającej deformacji znacznie większej aniżeli deformacja równowagi jądra. Takie izomery kształtu są możliwe, o ile energia potencjału jądra jako funkcja deformacji (tj. różnica energii całkowitej jądra i energii kinetycznej w kanale rozszczepienia) charakteryzuje się dwoma dostatecznie głębokimi minimami („jamami“), z których pierwsze odpowiada deformacji równowagi, drugie zaś deformacji stanu izomerycznego. Krzywa energii potencjalnej w funkcji deformacji powinna więc wykazywać podwójną barierę (rys. 2).

Zajmiemy się obecnie dyskusją koncepcji teoretycznej pozwalającej na zrozumienie przyczyn powstawania tak złożonej struktury ksztywej energii potencjalnej jądra. Teoria nie może tu być oparta wyłącznie na modelu kroplo-



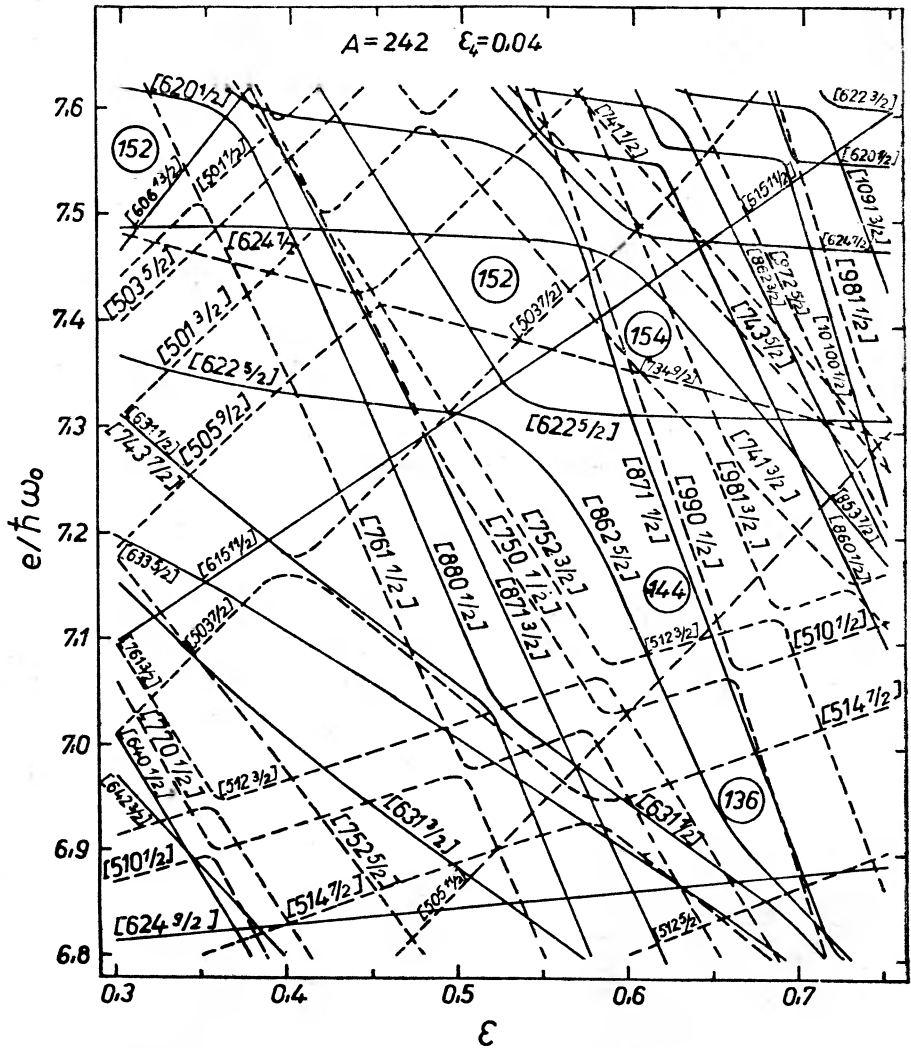
Rys. 2. Schematyczny przebieg zależności energii jądra od deformacji wykazujących podwójną barierę

wym jądra, który prowadzi do powstania jedynie pojedynczej bariery na rozszczepienie. Jak powszechnie wiadomo (zob. np. pracę [9]), wielkość tej bariery zależy od parametru rozszczepialności jądra (proporcjonalnego do Z^2/A), któ-



Rys. 3. Zależność energii jednocząstkowych od deformacji. Część rysunku z lewej strony odpowiada fikcyjnemu schematowi, część z prawej — modelowi realistycznemu. Rysunek ten pochodzi z pracy [12]

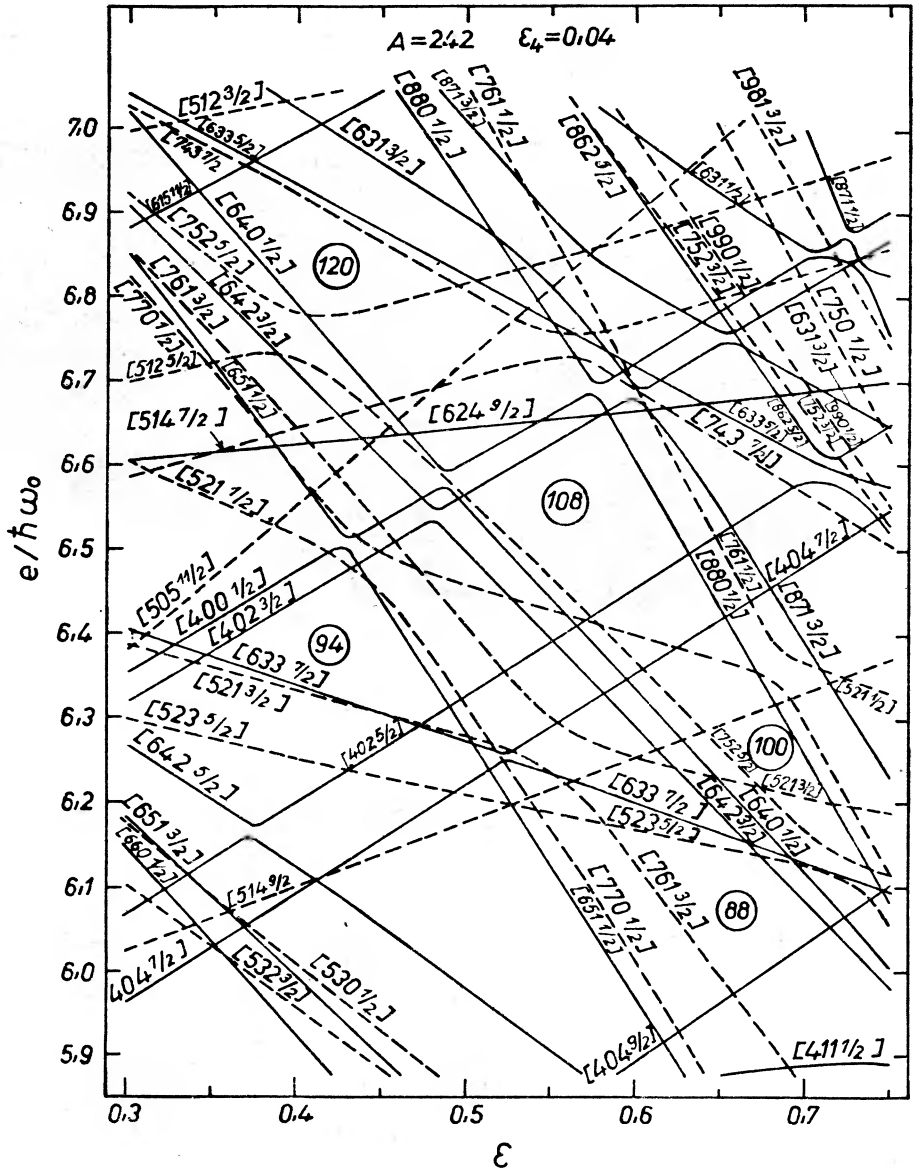
rego wartość decyduje o stabilności jądra względem procesu samorzutnego rozszczepienia. Bariery obliczone przy pomocy modelu kropłowego maleją więc ze wzrostem ilości nukleonów A w jądrze dla jąder wzdłuż ścieżki stabilności (gdyż Z^2/A wzrasta), nie wykazując jednak złożonej struktury.



Rys. 4. Wykres energii jednocząstkowych dla neutronów w funkcji deformacji (wzięty z pracy [14])

Zadowalających wyników nie daje również model niezależnych nukleonów w jądrze. Suma energii jednocząstkowych w jądrze traktowana jako funkcja deformacji była wprawdzie z powodzeniem stosowana dla wyznaczania deformacji równowagi jądra [10]. Jednakże przy większych deformacjach podczas procesu rozszczepienia jądra powstają w obliczeniach niezgodności związane najprawdopodobniej z trudnością ekstrapolacji fenomenologicznych parametrów potencjału jądra do zakresu dużych deformacji [11].

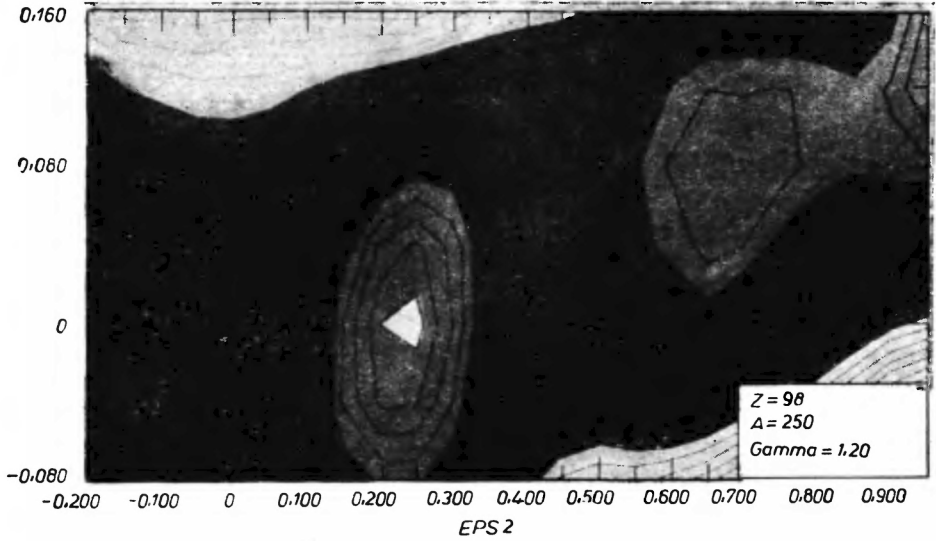
W tej sytuacji najbardziej zadowalające rezultaty dały próby połączenia obu przeciwstawnych modeli jądra: kropłowego i jednocząstkowego. Próbę taką podjęli Myers i Świątecki [9] wprowadzając tzw. poprawkę powłokową



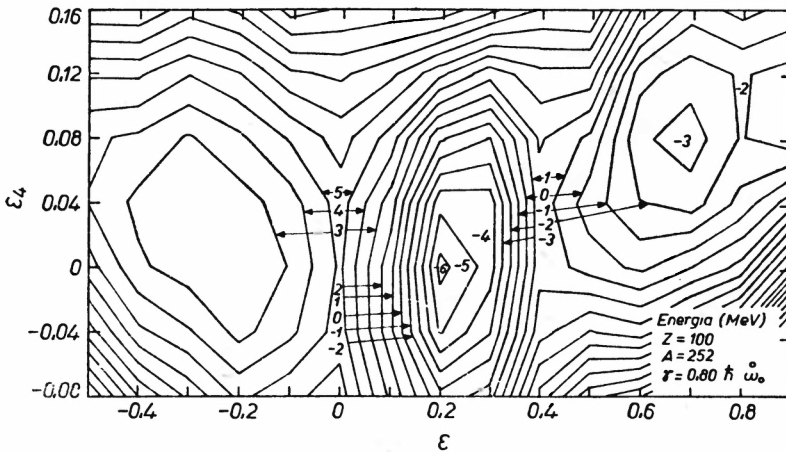
Rys. 5. Wykres energii jednočástkowych dla protonów w funkcji deformacji (wzięty z pracy [14])

do kropłowego modelu jądra. Opierając się zasadniczo na modelu kropłowym i nieco zmodyfikowanym wyrażeniu Weizsäckera dla energii jądra (uwzględniając zmianę energii wraz z deformacją) dopisali oni do tego wyrażenia dodatkowy człon uwzględniający niejednorodność rozkładu jednočástkowych poziomów energetycznych w jądrze. Tak otrzymana poprawka powłokowa, ujemna dla jąder magicznych i dodatnia dla jąder leżących pomiędzy magicz-

nymi, pozwoliła na znakomite dopasowanie parametrów w wyrażeniu na masy jąder do wielkości doświadczalnych dając również jakościowe wyjaśnienie istnienia jąder zdeformowanych oraz barier na rozszczepienie [9]. W pierwotnej



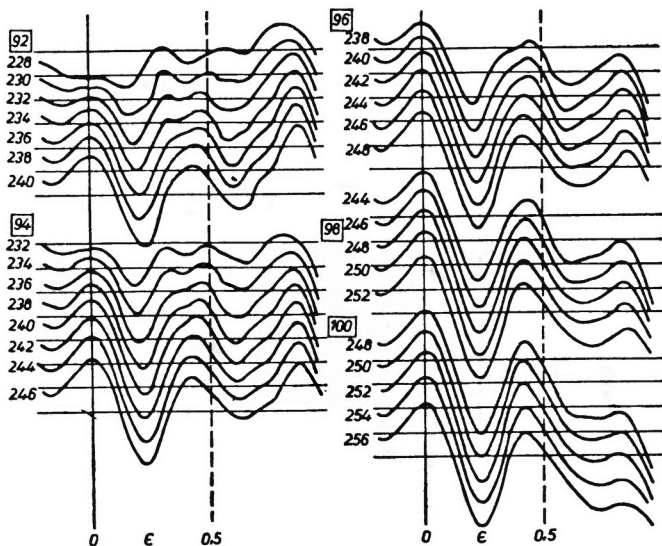
Rys. 6. Przebieg energii jądra w funkcji deformacji kwadrupolowej i heksadekapolowej (wzięty z pracy [15])



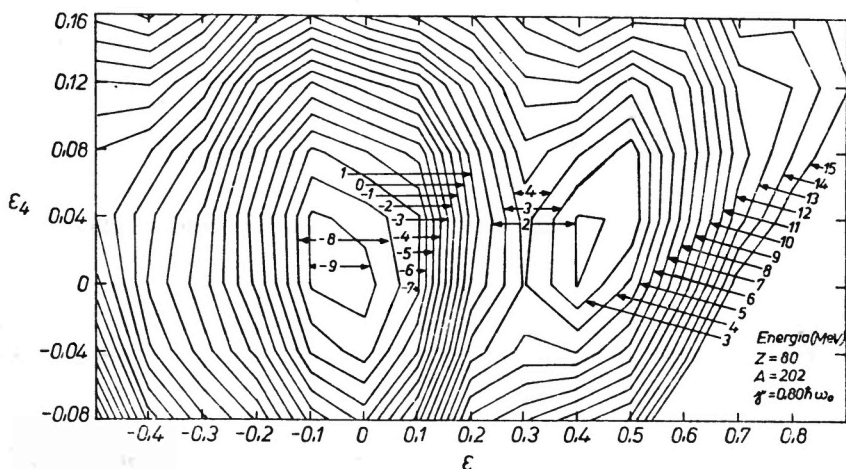
Rys. 7. Przebieg energii jądra w funkcji deformacji kwadrupolowej i heksadekapolowej (wzięty z pracy [15])

wersji Myersa-Świąteckiego przyjęto założenie, że poprawka powłokowa silnie maleje wraz ze wzrostem deformacji. Później, ci sami autorzy [12] zauważyli, że struktura powłokowa jądra może częściowo zachować się nawet dla dużych deformacji jąder, co ilustruje rys. 3 (wzięty z pracy [12]). Fakt ten został znac-

nie szerzej potraktowany przez Strutinsky'ego, który wprowadził [13] nową metodę obliczania realistycznej poprawki powłokowej w jądrze, jako różnicy pomiędzy sumą energii jednocząstkowych a sumą tychże energii jednoczątko-



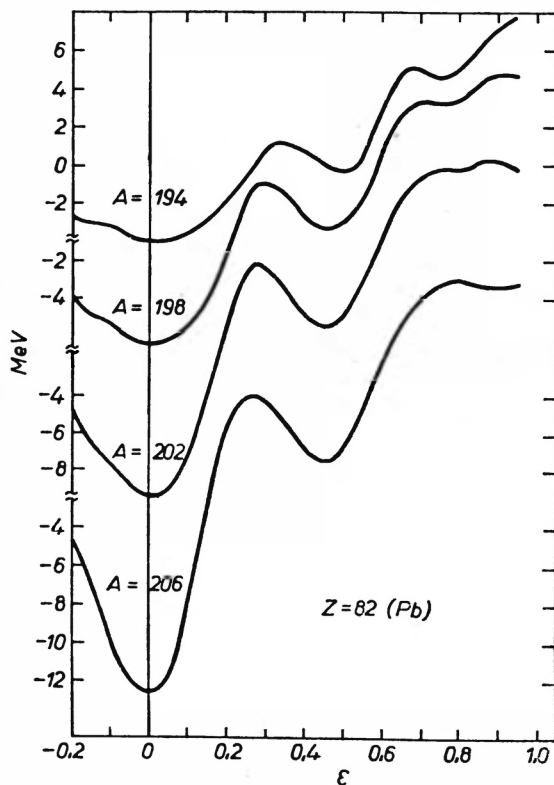
Rys. 8. Obliczone kształty barier potencjału dla różnych aktywności (rysunek wzięty z pracy [15])



Rys. 9. Wykresy energii jądra i funkcji deformacji (rysunek wzięty z pracy [15])

wych, z których każda jest rozmyta w obszarze o szerokości γ większej od odległości powłok jądrowych a mniejszym od energii Fermiego w jądrze. W rezultacie otrzymuje się poprawkę powłokową ujemną nie tylko dla jąder magicznych przy zerowej deformacji, lecz wszędzie tam (tj. dla różnych liczb nukleonów oraz różnych deformacji), gdzie występuje znaczna przerwa w roz-

kładzie poziomów jednocząstkowych w jądrze. Przeprowadzono szereg szczegółowych obliczeń rozkładu poziomów jednocząstkowych oraz energii potencjalnej używając do tego celu różnych potencjałów jednocząstkowych: oscylatora harmonicznego [14], [15] oraz Woodsa-Saxona [16] przy niezerowych



Rys. 10. Przebieg energii jądra w funkcji deformacji kwadrupolowej i heksadekapolowej (wzięty z pracy [15])

deformacjach. Rys. 4 oraz rys. 5 (wzięte z pracy [14]) pokazują, że liczby neutronów $N = 136, 144, 152$ (ewentualnie 154) mogą wyznaczać okolice, w których wystąpi podwójna bariera potencjału. To samo odnosi się do liczby protonów $Z = 66, 80, 88, 100, 108$.

Przykłady przewidywanego kształtu bariery potencjału dla niektórych jąder z tego zakresu podane są na rys. 6-10 (wziętych z pracy [15]). Z rys. 8 widać, że dla lżejszych nuklidów z obszaru aktywności pierwsze maksimum (oznaczone literą A na rys. 2) jest niższe od drugiego (oznaczonego literą B na rys. 2), dla cięższych nuklidów natomiast zachodzi sytuacja odwrotna. Rys. 6 i 7 ilustrują ważną rolę składowej heksadekapolowej (o multipolowości $\lambda = 4$) w kształtowaniu się bariery potencjału. Z rys. 9 i 10 widać, że drugie minimum może również wystąpić u jąder sferycznych.

3. Efekty kolektywne w kanale rozszczepienia

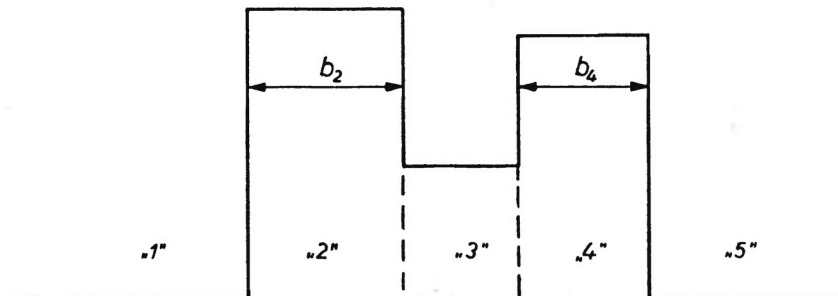
Zadamy sobie obecnie pytanie, jakie jest prawdopodobieństwo, że jądro znajdujące się w stanie równowagi (w pierwszej jamie) ulegnie rozszczepieniu. Traktując parametr deformacji w kanale rozszczepienia (w najgrubszym przybliżeniu równy parametrowi deformacji kwadrupolowej) jako zmienną dynamiczną możemy napisać równanie Schrödingera

$$-\frac{\hbar^2}{2B} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varepsilon^2} + V(\varepsilon) \psi = E \psi \quad (1)$$

dla funkcji falowej $\psi(\varepsilon)$ jądra w potencjale $V(\varepsilon)$ (zob. rys. 2) o parametrze masowym B , związanym z możliwymi oscylacjami jądra charakteryzowanymi przez zmianę deformacji ε . Dla potencjału $V(\varepsilon)$ przedstawionego na rys. 2 nie ma stanów związanych w jamie potencjału I (ani tym bardziej stanów związanych w jamie II), co wiąże się z kwantowym efektem przenikalności przez bariery A , B . Można jednakże mówić o stanach kolektywnych metatrwałych. Oczekujemy, że stany takie o dużej energii wzbudzenia w jamie I będą charakteryzowane dużą stosunkowo szerokością ze względu na rozszczepienie. Możemy więc zrobić upraszczające założenie, że energia w jamie I zmienia się w sposób ciągły i zastąpić problem stanów metatrwałych przez znany z mechaniki kwantowej problem przenikalności fali przez barierę potencjału. Dla energii E niższych od minimalnej energii w jamie II prawdopodobieństwo P efektu tunelowego można obliczać przy pomocy standardowego przybliżenia WKB (zob. np. [17]).

$$P = \exp \left\{ - (2/\hbar) \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} \sqrt{2B(V(\varepsilon) - E)} d\varepsilon \right\} \quad (2)$$

Wielkość P jest monotoniczną (rosnącą) i stosunkowo wolnozmienną funkcją energii E . Sytuacja zmienia się jednak, jeśli przejdziemy do energii E wyższych



Rys. 11. Schematyczny kształt podwójnej bariery zbudowany z prostokątów

od minimum energii w jamie II. Można to zademonstrować na bardzo prostym schematycznym przykładzie, gdy podwójna bariera potencjału zbudowana jest z samych prostokątów (rys. 11). Rozwiązując równanie Schrödingera (1) kolejno

w obszarach od 1 do 5 (rys. 11) i wymagając ciągłości rozwiązań i ich pochodnych na granicy każdego z dwóch obszarów można łatwo pokazać, że stosunek amplitudy α_1 funkcji falowej w obszarze 1 (fala padająca) do amplitudy α_5 w obszarze φ (fala przepuszczona) ma ogólną strukturę typu

$$\alpha_1/\alpha_5 = \{ \xi(E) \exp [2(\gamma_2 b_2 + \gamma_4 b_4)] + \eta(E) \} , \quad (3)$$

gdzie b_j ($j = 2$ lub 4) oznacza grubość bariery (zob. rys. 11), zaś

$$\gamma_j = \sqrt{(2B/\hbar^2)(V_j - E)} \quad (4)$$

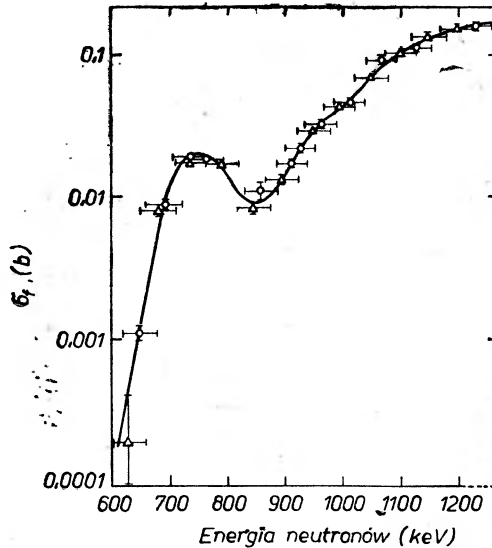
dla $j = 2$ lub 4 (V_j oznacza odpowiednią wysokość bariery). Przy

$$\exp(2\gamma_2 b_2) \gg 1$$

oraz

$$\exp(2\gamma_4 b_4) \gg 1$$

wyraz $\eta(E)$ jest dużo mniejszy od pierwszego członu z prawej strony równania (3) (zawiera on czynniki $\exp(-2\gamma_2 b_2)$ lub $\exp(-2\gamma_4 b_4)$, bądź też obydwie te czynniki jednocześnie). Natomiast okazuje się, że wyrażenie $\xi(E)$ znika dla kilku wartości $E = E_n$ odpowiadających stanom quasi-związanym w obszarze 3. Wynika stąd, że wielkość P proporcjonalna do $|\alpha_5/\alpha_1|^2$ wykazuje ostre maksima dla $E = E_n$. Dla tych wartości prawdopodobieństwo efektu tunelowego winno być szczególnie duże. Podobne rezultaty można otrzymać stosując zmodyfiko-

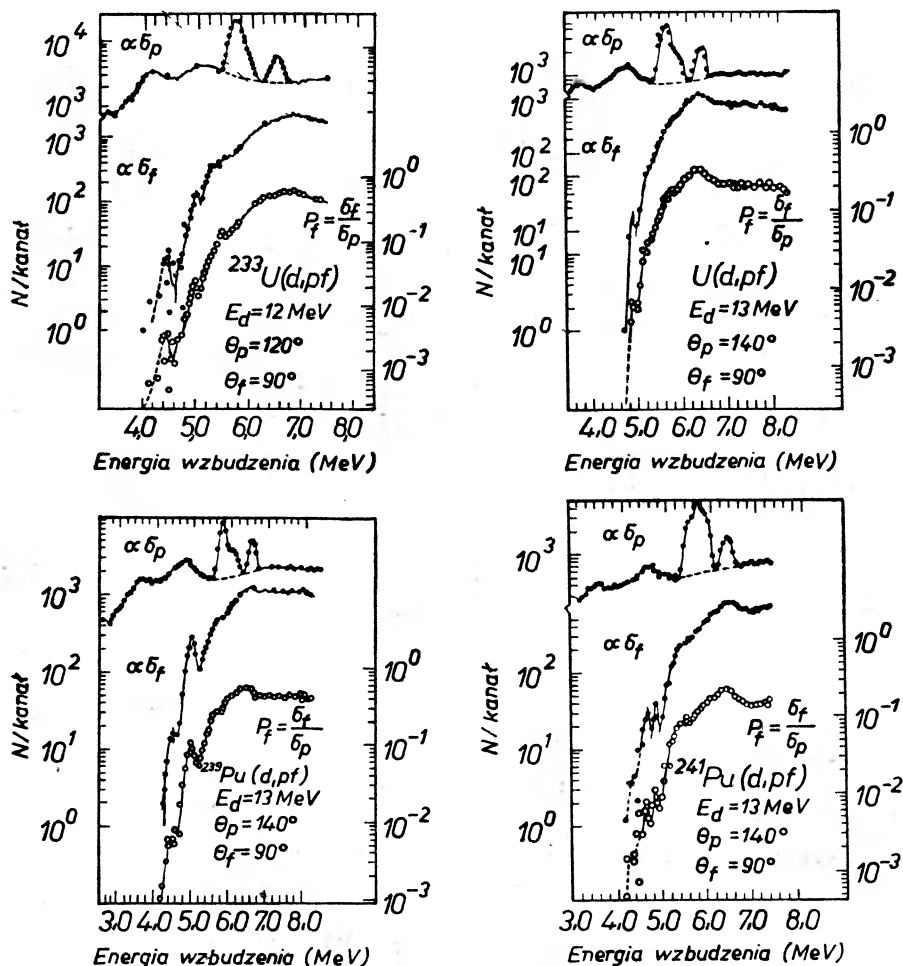


Rys. 12. Przebieg przekroju czynnego reakcji $^{230}\text{Th}(n, f)$ w funkcji energii neutronów

wane przybliżenie WKB uwzględniające możliwość powstawania stanów kwazi-związanych w jamie II lub też rozwiązując równanie Schrödingera (1) dla potencjału zbudowanego z dwóch odwróconych parabol [18]. Możliwe są także

inne kształty potencjału $V(\epsilon)$ ilustrujące w realistyczny sposób przebieg przedstawiony schematycznie na rys. 2 [19].

Znane są obecnie efekty doświadczalne zdające się potwierdzać istnienie rezonansowych maksimum w przenikalności P , a więc i podwójną barierę rozszczepienia. Pomiar przekroju czynnego σ_f w funkcji energii neutronów został



Rys. 13. Przekroje czynne reakcji $\sigma(d, p)$ oraz $\sigma(d, pf)$ oraz ich stosunek w funkcji energii wzbudzenia dla tarcz ^{234}U , ^{236}U , ^{240}Pu oraz ^{242}Pu (rysunek wzięty z pracy [5])

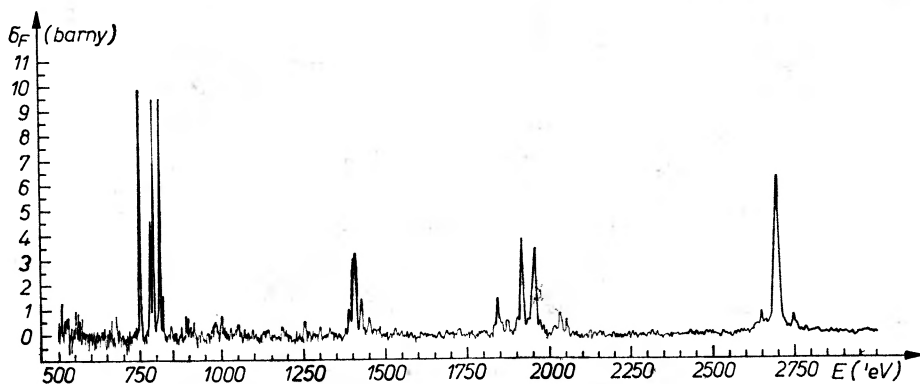
wykonany dla reakcji typu (n, f) na jądrze ^{230}Th [20]. Wyniki pomiaru przedstawione są na rys. 12 (wziętym z pracy [5]). Widać wyraźne maksimum krzywej $\sigma_f(E)$ w podbarierowym zakresie energii. Podobne efekty obserwowano [21] w przypadku reakcji (d, pf) na jądrach ^{234}U , ^{236}U , ^{240}Pu , ^{242}Pu . Rys. 13 (wzięty z pracy [5]) przedstawia prawdopodobieństwo energii wzbudzenia. Na przed-

stawionych krzywych widać wyraźną rezonansową strukturę rozpraszania w podbarierowym zakresie energii.

Przedstawione tu efekty wydają się stanowić potwierdzenie faktu podwójnej bariery rozszczepienia niezależnie od stwierdzonego istnienia samorzutnie rozszczepiających się izomerów.

4. Inne efekty

Zmiana kształtu jądra charakteryzowana przez zmianę parametru deformacji ε w kanale rozszczepienia nie jest oczywiście jedynym stopniem swobody jądra. Przy rozszczepieniu wywołanym powolnymi neutronami istotną rolę grają wirtualne poziomy jądra złożonego, powstającego przy wychwycie neutronu. Jeśli energia potencjalna $V(\varepsilon)$ posiada podwójną barierę, to stany neutronowe mogą oczywiście odpowiadać zarówno pierwszej, jak i drugiej jamie potencjału. Możliwe jest także zmieszanie stanów obu typów, o ile istnieje sprzężenie pomiędzy nimi. Oczywiście, stany w jamie II charakteryzują się znacznie większą szerokością γ_2^f , w której zapewne największą część zajmuje szerokość parcjalna γ_2^f związana z rozpadem przez rozszczepienie. Stany jądra złożonego (których szerokość całkowitą oznaczymy przez Γ_1) będą więc wykazywały szczególnie dużą podatność na rozszczepienie dla takich energii, dla których domieszka stanów z jamy II jest szczególnie duża. Sytuacja taka może



Rys. 14. Przekrój czynny na rozszczepienie w reakcji $^{240}\text{Pn}(n, f)$ w funkcji energii neutronów (rysunek wzięty z pracy [22])

zaistnieć wówczas, gdy energia jądra złożonego będzie zbliżona do energii stanu neutronowego w jamie II. Jeśli średnia odległość energetyczna D_{II} stanów w jamie II jest większa od szerokości γ_2^f , która z kolei przewyższa szerokość całkowitą Γ_1 , to obecność jamy II będzie powodowała modulację obrazu rezonansowego jądra złożonego. Szerokości obszarów modulowanych będą rzędu γ_2^f , podczas gdy odległości pomiędzy tymi obszarami — rzędu D_{II} . Powstanie wówczas charakterystyczny obraz struktury rezonansowej, który może być obserwowany w eksperymentach neutronowych z dużą zdolnością rozdzielczą.

Przykład widma tego typu otrzymanego [22] w pomiarze przekroju czynnego na rozszczepienie jądra ^{240}Pu neutronami o energii w zakresie od 10 do 2000 eV podany jest na rys. 14 wziętym z pracy [22]. Szczegółową analizę tego zjawiska opartą o teorię macierzy reakcji R znaleźć można w pracach [23] i [24]. Bezpośrednio z rys. 14 widać, że wielkości γ_2^t , D_I oraz D_{II} są odpowiednio rzędu 50 eV, 15 eV oraz 650 eV. Analiza tego eksperymentu przeprowadzona przez Strutinsky'ego i Bjornholma [5] wydaje się wskazywać, że rozpatrywany zakres energii neutronów odpowiada wysokości jednej z barier (A lub B) oraz obszarowi podbarierowemu w stosunku do drugiej, wyższej z barier (B lub A). Używając empirycznych wzorów charakteryzujących wzrost gęstości poziomów wraz z energią wzbudzenia jądra można na podstawie znajomości stosunku D_{II}/D_I oszacować wysokość minimum energetycznego jamy II względem „dna“ jamy I. Otrzymuje się w ten sposób [5] wielkość rzędu 2 MeV, oszacowanie zgodne co do rzędu wielkości z oszacowaniami otrzymanymi innymi metodami.

Również rozkład kątowy fragmentów pochodzących z rozszczepienia jądra może służyć jako narzędzie badania podwójnej bariery na rozszczepienie [5]. W przypadku bariery pojedynczej rozkład kątowy produktów rozszczepienia może być z powodzeniem wytłumaczony przez kanałową teorię procesu rozszczepienia sformułowaną przez A. Bohra [25]. Zgodnie z tą teorią rozkład kątowy zależy od struktury przejściowych stanów jądrowych (dostępnych energetycznie) odpowiadających deformacji punktu siodłowego. W miarę zwiększania energii E przekazywanej jądru stanów tych jest coraz więcej do dyspozycji i anizotropia produktów rozszczepienia zmienia się gwałtownie w funkcji E .

Obraz taki zachowuje się również i w przypadku podwójnej bariery potencjału pod warunkiem, że wysokość pierwszego maksimum V_A jest mniejsza od wysokości drugiego maksimum V_B . W tym wypadku stanami przejściowymi określającymi losy rozszczepiającego się jądra są stany odpowiadające drugiemu, wyższemu maksimum B . Jeżeli jednak na odwrót $V_A > V_B$, wówczas przy energiach E przekraczających nieznacznie tylko V_A mamy do czynienia z niewielką ilością otwartych kanałów w stanie A . Ta sama energia E jest jednak większa od V_B i wobec tego w grę wchodzi dużo stanów przejściowych przy deformacji B . W tej sytuacji anizotropia produktów rozszczepienia jest niewielka i nie zmienia się praktycznie z energią E . Doświadczenia w pełni potwierdzają powyższe rozumowanie (zob. pracę [5] i zawarte w niej odnośniki do innych prac): dla lżejszych nuklidów (Th, Pa, U) z zakresu aktywności, gdzie $V_A < V_B$, obserwuje się silną zmienność anizotropii z energią E , która zanika dla cięższych nuklidów (Pu, Am).

Interesujące rezultaty otrzymać można badając czasy życia $\tau_{1/2}$ na samorzutne rozszczepienie nuklidów w ich stanach podstawowych oraz izomerycznych. Tak np. Bjørnholm i Strutinsky [5] używając uproszczonych wzorów na okres połowicznego rozpadu $\tau_{1/2}$ dla wielu nuklidów dochodzą do wniosku, że parametr masowy B (występujący we wzorze (1)) jest prawdopodobnie większy dla jądra w stanie dużej deformacji, B w porównaniu ze stanem A

(zob. rys. 2). Wniosek ten jest zgodny z przewidywaniami wynikającymi z teoretycznych obliczeń parametru masowego [26].

Reasumując można stwierdzić, że kilka niezależnych od siebie efektów fizycznych wydaje się wskazywać na istnienie podwójnego maksimum występującego w barierach charakteryzujących rozszczepienie wielu jąder atomowych.

Literatura

- [1] S. M. Polikanov, V. A. Druin, V. A. Karnaukhov, V. L. Mikheev, A. A. Pleve, N. K. Skobolev, V. G. Subotin, G. M. Ter-Akopian, V. A. Fomichev, *Zh. Exper. Teor. Fiz.*, **42**, 1646 (1962).
- [2] G. N. Flerov, S. M. Polikanov, *Compt. Rend. Congr. Int. Phys. Nucl.*, (Paris 1964), Tom I, str. 407.
- [3] S. Bjørnholm, J. Borggreen, L. Westgaard, V. A. Karnaukhov, *Nuclear Phys.*, **A95**, 513 (1967).
- [4] N. Lark, J. Pedersen, G. Stetten, S. Bjørnholm, *Nuclear Structure*, Dubna Symposium (1968).
- [5] S. Bjørnholm, V. M. Strutinsky, *Nuclear Phys.*, **A136**, 1 (1969).
- [6] S. M. Polikhanov, *Nuclear Structure*, Dubna Symposium (1968).
- [7] N. Lark, J. Pedersen, G. Stetten, S. Bjørnholm, *Nuclear Phys.*, w druku.
- [8] F. H. Ruddy, J. M. Alexander, *Phys. Rev.*, (1969), w druku.
- [9] W. D. Myers, W. J. Świątecki, *Nuclear Phys.*, **81**, 1 (1966).
- [10] B. R. Mottelson, S. G. Nilsson, *Mat. Fys. Str. Dan. Vid. Selsk.*, **1**, 8 (1959), D. R. Bès, Z. Szymański, *Nuclear Phys.*, **28**, 42 (1961); O. Möller, B. Nilsson, S. G. Nilsson, A. Sobiczewski, Z. Szymański, S. Wycech, *Phys. Letters* **26B**, 418 (1968).
- [11] S. G. Nilsson, *Nucleonic structure of equilibrium and fission deformation*, Internat. School of Phys. Enrico Fermi, Varenna, Course XL, ed M. Jean, (Academic Press, New York 1968).
- [12] W. D. Myers, W. J. Świątecki, *Proc. Internat. Symp. on Why and How should we investigate nuclei far off the stability line*, Lysekil Sweden 1966, Almqvist, Wiksell, Stockholm 1967, str. 343; *Ark. Fys.*, **36**, 593 (1967).
- [13] V. M. Strutinsky, *Nuclear Phys.*, **A95**, 420 (1967); **A122**, 1 (1968).
- [14] S. G. Nilsson, C. F. Tsang, A. Sobiczewski, Z. Szymański, S. Wycech, C. Gustafson, I. L. Lamm, P. Möller, B. Nilsson, *Nuclear Phys.*, **A131**, 1 (1969).
- [15] C. F. Tsang, S. G. Nilsson, *Shape isomeric states in heavy nuclei*, preprint UCRL-18963 (1969).
- [16] Y. A. Muzychka, V. V. Paskevitch, V. M. Strutinsky, Preprint JINR Dubna R7 3733 (1967).
- [17] L. Landau, E. Lifchitz, *Kwantowaja Mechanika*, OGIZ, Moskwa, Leningrad 1948, str. 203.
- [18] E. V. Gai, A. V. Ignatiuk, N. S. Rabotnov, G. N. Smirenkin, *Physics and Chemistry of Fission*, IAEA, Vienna 1969; C. Y. Wong, J. Bang, *Phys. Letters.*, **29B**, nr 3 (1969).
- [19] J. Dudek, wiadomość prywatna.
- [20] P. E. Vorotnikov, S. M. Dubrovina, V. A. Slugin, G. A. Otroschenko, *Jadernaya Fizika* **5**, 210 (1967).
- [21] J. Pedersen, B. P. Kuzminov, *Phys. Letters* **29B**, 176 (1969).
- [22] E. Migneco, J. P. Theobald, *Nuclear Phys.*, **A112**, 603 (1968).
- [23] E. Lynn, *AERE*, R 5891, Harwell 1968.
- [24] H. Weigmann, *Z. Phys.* **214**, 7 (1965).
- [25] A. Bohr, *Proc. First United Nations Int. Conf. on peaceful uses of atomic energy*, tom 2, str. 151.
- [26] A. Sobiczewski, Z. Szymański, S. Wycech, S. G. Nilsson, J. R. Nix, C. F. Tsang, C. Gustafson, P. Möller, B. Nilsson, *Nuclear Phys.*, **A131**, 67 (1969).

Michał Waligórski

Instytut Techniki Jądrowej AGH
Kraków

Komory iskrowe w fizyce wysokich energii. Część III.

Zdejmowanie informacji z komór iskrowych bez użycia filmu

Spark Chambers in High Energy Physics. Part III.

Filmless Spark Chambers

Abstract: In the article filmless methods of data collection from spark chambers are described. The principles of recording tracks in the spark chamber using the vidicon, and using other methods based on acoustic and electromagnetic effects connected with the electrical discharge in the chamber, are given. The application of computers in filmless data collection is also briefly discussed.

W pierwszych eksperymentach, w których posługiwano się komorami iskrowymi, do rejestracji śladów używano wyłącznie fotografii. Powodem tego była dobra znajomość metody fotografowania i opracowywania danych z komór pęcherzykowych, którą po niewielkich zmianach można było adaptować na potrzeby fotografii komór iskrowych. Z wielu powodów metoda fotografowania śladów jest obecnie wypierana przez metody zapisu informacji bez użycia filmu.

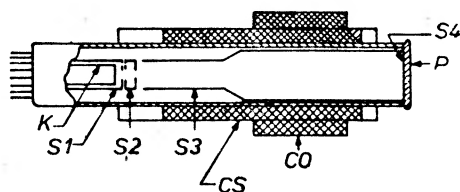
Po pierwsze, w niektórych obecnie wykonywanych eksperymentach wymagana jest rejestracja 10^6 - 10^7 przypadków i zastosowanie zapisu danych z komór na taśmie magnetycznej ogromnie ułatwia ich obróbkę. Wprawdzie pomiary zdjęć można za pomocą urządzeń mechanicznych (np. Luciole [1]) sprzężonych z dużymi maszynami cyfrowymi dokonywać w tempie 1000 zdjęć na godzinę, jest to jednak drogi i kłopotliwy sposób. Po drugie, bardzo pożądana jest możliwość przeprowadzenia obliczeń kontrolnych, a nawet kompletnych obliczeń kinematycznych już w czasie trwania pomiarów, aby sprawdzić jakość działania aparatury i otrzymany danych. Możliwość taką dają jedynie urządzenia pomiarowe dostarczające danych bez pośrednictwa filmu, który musi podlegać obróbce chemicznej. Po trzecie, w eksperymentach, gdzie wymagane jest zliczanie przypadków w tempie powyżej 10^4 zliczeń na sekundę, aparat fotograficzny jest już urządzeniem zbyt powolnym do ich rejestracji.

Zadaniem układu rejestrującego ślady bez filmu jest dostarczenie informacji o współrzędnych wyładowania w komorze w postaci cyfrowej, nadającej się do przeprowadzenia późniejszych obliczeń. Urządzenia te wykorzystują liczne efekty — optyczne, akustyczne czy elektryczne towarzyszące wyładowaniu w komorze iskrowej.

Jedną z podstawowych wad emulsji fotograficznej: konieczność jej wywołania po naświetleniu można usunąć przez użycie w miejsce filmu płyt kserograficznych, z których obraz można bezpośrednio odbić na taśmie papierowej [2]. Można też dokonać bezpośredniego odczytu współrzędnych zaświetlonych miejsc na płycie kserograficznej, korzystając z faktu, że potencjał elektryczny na powierzchni zaświetlonych części płyty różni się od potencjału części niezaświetlonych [3]. Jeżeli tuż poza elektrodą komory na jej powierzchni umieścić taśmę magnetyczną, zapisane zostanie na niej położenie wyładowania, gdyż taśma reaguje na silne pole magnetyczne pochodzące od iskry [4]. Żadna z wymienionych metod nie znalazła zastosowania praktycznego.

1. Rejestracja za pomocą widikonu

Widikon jest lampą telewizyjną, której anoda jest od wewnątrz pokryta warstwą fotoprzewodzącą. Zaświetlenie części anody powoduje w tym miejscu przewodzenie warstwy, wskutek czego następuje lokalne obniżenie jej potencjału. Wiązka elektronowa ogniskowana przez siatki S_1 - S_3 (rys. 1), sterowana za pomocą cewek CS, przesuwana jest po powierzchni fotoanody ruchem podobnym do ruchu wiązki w telewizorze. Ruch ten synchronizowany jest za pomocą generatora wysokiej częstości. Gdy wiązka natrafi na rozładowaną część anody, ładuje ją, co powoduje wzrost prądu wiązki, łatwy do wykrycia. Odczytując wskazanie liczby impulsów z generatora w momencie wzrostu prądu



Rys. 1. Schemat lampy widikonowej: K -katoda, S_1 , S_2 , S_3 , S_4 -kolejne siatki, P -powierzchnia czołowa, CO -cewka ogniskująca, CS -poziome i pionowe cewki sterujące

wiązki można znaleźć współrzędne zaświetlonego punktu. Po dokonaniu całkowitego przebiegu powierzchni czulej anody widikon zostaje ponownie „naładowany“ i jest gotów do dalszej pracy.

Użycie widikonu w miejsce aparatu fotograficznego do zapisu obrazów śladów zaproponował w 1961 roku Gellertner [5] przewidując dla tej metody

dokładność lokalizacji śladu do 1 mm (1 : 1000) oraz możliwość zliczenia do 100 000 przypadków dziennie, przy cyklu pracy widikonu wynoszącym ok. 10 ms. Obecnie używane widikony, np. GEC 7325, posiadają wymaganą zdolność rozdzielczą oraz czułość równoważną ok. 100 ASA (18 DIN). Dużo większe czułości posiadają inne lampy telewizyjne, np. ortikony, są one jednak mniej stabilne i bardziej wrażliwe na zewnętrzne pola magnetyczne. Parametry widikonu również ulegają pewnym zmianom po kilku godzinach pracy, dlatego konieczne jest częste dokonywanie jego kalibracji, aby zapewnić dokładność pomiarów. Innym rozwiązaniem jest sterowanie powrotu wiązki w widikonie przez naklejone na brzegach komory paski „scotchlite“ lub jasno świecące szczeliny [8]. Komory iskrowe muszą być zaopatrzone w znaczki kalibracyjne, za pomocą których następuje przeliczenie rzeczywistych położenia śladów.

System widikonowy zbudowany w Berkeley [6] pozwalał rejestrować i mierzyć do dwóch śladów w 13-elektrodowej komorze iskrowej. Częstota generatora czasu pozwalała na odczytanie położenia śladu z dokładnością 1 : 1024. Każdy odstęp międzyelektrodowy mierzony był dwukrotnie, przy obu kierunkach biegu poziomego wiązki. Przegląd całej powierzchni czulej fotoelektrody trwał 12 ms, zaś ponowne „naładowanie“ widikonu następowało po 36 ms, co dawało możliwość rejestracji do 20 przypadków na sekundę. Opisany system został użyty przy badaniu polaryzacji protonu w rozpraszaniach π -N [7] w 1964 roku. W tym samym czasie zastosowano widikony w innych eksperymentach [8], [9] intensywnie pracując nad rozwinięciem tej techniki. Grupa włoska (Fazio [10]) skonstruowała system widikonowy do przekazywania z satelity na Ziemię obrazów śladów z komór iskrowych wchodzących w skład teleskopu do badania pozagalaktycznych źródeł wysokoenergetycznego promieniowania gamma. Również ten sposób odczytu danych użyty został w Argonne, w zbudowanym w 1966 roku podwójnym spektrometrze do badania brakującej masy w rozpraszaniu proton-proton [11]. Spektrometr składa się z czterech magnesów i ośmiu zestawów komór iskrowych, każda z własnym widikonem.

System widikonowy jest jak dotąd jedynym, który pozwala na pomiar wielośladowych obrazów bez większych trudności. Poszczególne podzespoły elektroniczne wchodzące w skład systemu są typowymi układami telewizyjnymi, zaś taśma, na której zapisywane są dane, może być wielokrotnie używana. Koszt takiego wyposażenia jest więc niewiele większy od kosztu aparatury do wykonywania fotografii. Należy jednak przyznać, że obrazy śladów na filmie są trwałszym sposobem rejestracji; przypadkowe skasowanie zapisanej taśmy lub defekt w aparaturze elektronicznej mogą łatwo spowodować utratę wszystkich danych z całej serii pomiarów! System ten jest również jedynym, który nadaje się do rejestracji śladów z komór śladowych i strimerowych bez użycia filmu ¹.

¹ W roku 1966 Czikowani skonstruował komorę śladową z magnetostrykcyjnym odczytem położenia śladów [12].

2. Komory akustyczne

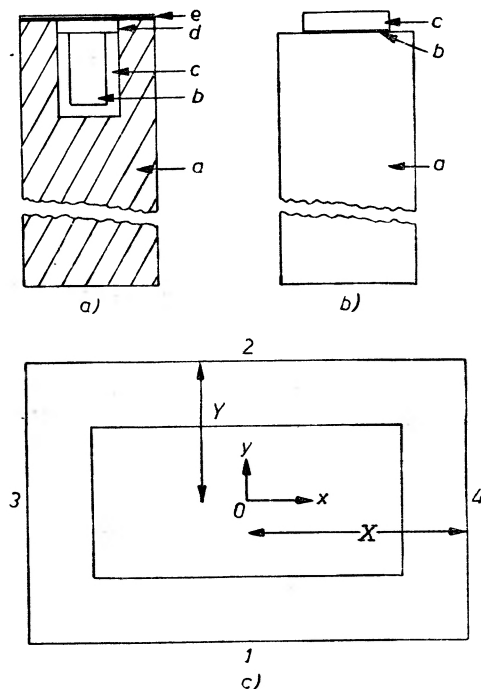
Fulbright i Kohler [13] i niezależnie od nich Maglič i Kirsten [14] zaproponowali pomiar położenia śladu w komorze przez pomiar czasu, w jakim do czujnika (mikrofonu) umieszczonego z brzegu komory dojdzie fala uderzeniowa wyładowania iskrowego. Równocześnie z podaniem na okładki komory impulsu wysokiego napięcia włączany jest generator, który mierzy czas aż do momentu wyłączenia go przez impuls elektryczny z mikrofonu. Stosując kilka mikrofonów otrzymać można obie współrzędne toru cząstki, jeżeli znamy prędkość dźwięku w gazie komory.

Gdyby prędkość dźwięku w gazie była wielkością stałą, wówczas odległość, jaką przechodzi fala głosowa, wyniosłaby $v_0 t$, gdzie v_0 jest prędkością dźwięku, zaś t — czasem zmierzonym przez przelicznik współpracujący z generatorem. Dla gazu doskonałego v_0 zależy od rodzaju gazu i od jego absolutnej temperatury T : $v_0(T) = V_0(\theta) \sqrt{\frac{T}{273}}$. Okazuje się jednak, że prędkość głosu w najbliższej odległości od wyładowania jest większa od v_0 i zależy od energii iskry. Ponieważ z tego powodu fala głosowa zostanie zarejestrowana wcześniej niżby to wynikało z zależności $t = \frac{R}{V_0}$, można uważać, że emisja fali głosowej nastąpiła z odległości kilku milimetrów od centrum wyładowania, tak jakby średnica iskry ΔR była wielkością tego rzędu. Aby uwzględnić ten parametr, do pomiaru dwóch współrzędnych jednego śladu potrzeba użyć co najmniej czterech mikrofonów.

Mikrofony o kształcie cylindrycznym działają na zasadzie piezoelektrycznej lub pojemnościowej. Mikrofony pierwszego typu składają się z odpowiednio umocowanych kryształów piezoelektrycznych. Czujniki drugiego typu działają na zasadzie zmiany pojemności kondensatora, gdy zmienić odległość między jego okładkami, co następuje w momencie dojścia do czujnika fali głosowej. Konstruuje się je przez owinięcie metalizowanym mylarem przewodnika o kształcie cylindrycznym [15] lub przez owinięcie folią aluminiową utlenionej powierzchni pręta aluminiowego [16]. Dają one impuls ok. 100 mV przy kilkuvoltowej polaryzacji pomiędzy „elektrodami“, są one również mało wrażliwe na zakłócenia akustyczne, odznaczają się jednak mniejszą stabilnością pracy. Mikrofony piezoelektryczne dają impulsy ok. 10 mV i nie wymagają dodatkowej polaryzacji. Czasy narastania impulsów z mikrofonów obu typów są rzędu 10^{-6} sekundy, co pozwala lokalizować pojedyncze ślady z dokładnością do 0,3 mm, za pomocą czterech mikrofonów. Zastosowanie sześciu mikrofonów pozwala zlokalizować ślady dwóch wyładowań równocześnie, ale z mniejszą dokładnością.

Można uniknąć stosowania wielu czujników „punktowych“ dających skomplikowaną zależność współrzędnych od czasów przelotu fali głosowej poprzez zastosowanie mikrofonów o dużej długości [17]. Umieszczenie czterech czujników tego rodzaju wzdłuż boków komory pozwala na bezpośredni odczyt we współ-

rzędnych kartezjańskich. Przekroje obu rodzajów mikrofonów podane są na rysunku 2a, b, zaś na rys. 2c widoczny jest schemat umieszczenia mikrofonów (1-4) w komorze iskrowej. Współrzędne x, y , mierzone są od środka komory. X i Y są odległościami do powierzchni mikrofonów. Oznaczając przez V prędkość dźwięku w gazie komory i przez $N_1 - N_4$ liczby zliczeń odpowiadające



Rys. 2. Mikrofony stosowane w komorach iskrowych: a) przekrój przez mikrofon elektrostatyczny, a — wzdłużnik duraluminiowy z wyżłobieniem, b — listwa duraluminiowa, c — araldit izolujący elektrycznie b od c, d — szczelina powietrzna 0,01 cm, e — membrana wykonana z metalizowanego mylaru; b) przekrój przez mikrofon piezoelektryczny, a — listwa z brązu, b — przewoźny elektrycznie araldit, c — kryształ z tytanianu cyrkonowo-olowiowego obustronnie srebrzony; c) schemat umieszczenia mikrofonów w komorze iskrowej. Mikrofony ponumerowane są od 1-4, początek układu umieszczony jest w centrum komory. Wewnętrzny prostokąt reprezentuje powierzchnię czułą komory ($50 \times 15 \text{ cm}^2$). Z pracy [17]

upływowi czasu od momentu włączenia przeliczników do ich wyłączenia przez impulsy fali głosowej, oraz przez Δ stałe opóźnienie zależne od aparatury i prądu wyladowania, otrzymuje się na współrzędne x, y układ czterech równań

$$x = N_3V + \Delta - X = X - N_4V - \Delta$$

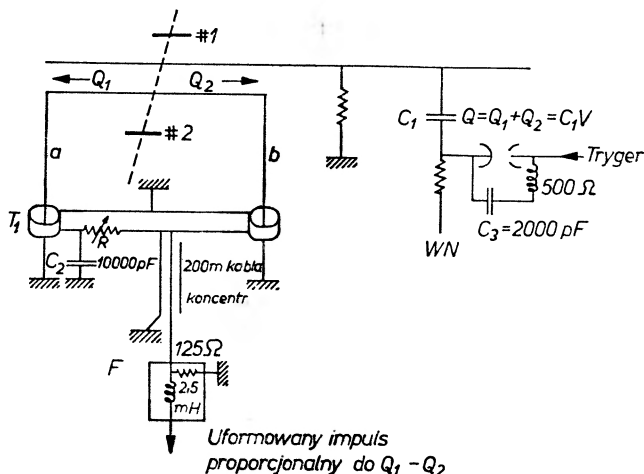
$$y = N_1V + \Delta - Y = Y - N_2V - \Delta$$

z których obliczenia x i y dokonać można bez znajomości V i Δ . Jest to cenna zaleta mikrofonów długich. Opisane mikrofony użyte zostały w spektrometrze zbudowanym do badania rozpadu $K^0_L \rightarrow 2\pi$ [18]. Akustyczną metodę odczytu współrzędnych zastosowano między innymi w „spektrometrze brakującej masy“ w CERN [19] oraz w podwójnym 180-stopniowym spektrometrze [20].

Rejestracja śladów tą metodą jest prosta i dokładna, jeżeli mierzyć współrzędne tylko jednego śladu. Rejestracja wielu śladów równocześnie, choć możliwa teoretycznie, jest niezmiernie trudna do osiągnięcia, gdyż mikrofon po zarejestrowaniu czoła fali głosowej przez stosunkowo długi czas podlega drganiom mechanicznym, co uniemożliwia wykrycie czoła fali głosowej od drugiego wyładowania. W komorze o długości 1 m w ciągu ok. 2 ms rejestruje się czoło fali uderzeniowej, zaś drgania mikrofonów wygasają po ok. 1 ms. Wynika stąd, że w komorze z rejestracją akustyczną zliczać można do 500 pojedynczych śladów na sekundę. Ważną zaletą jest możliwość stosowania mikrofonów nawet w bardzo silnych polach magnetycznych. Można więc komory umieszczać wewnątrz magnesów nie kłopotząc się o wycinanie otworów w rdzeniu magnesu, przez które dokonuje się rejestracji fotograficznej śladu.

3. Metoda mierzenia prądów

Wyładowaniu w komorze iskrowej towarzyszy obok efektów dźwiękowych wiele efektów elektromagnetycznych związanych z pojawianiem się dużych impulsów prądu, o krótkim czasie narastania. Charpak i inni próbowali mierzyć położenie wyładowania na elektrodzie ze znajomości czasu przejścia impulsu prądowego do brzegu elektrody [21] używając do tego celu elektrod o wy-



Rys. 3. Metoda mierzenia prądów: $Q = C_1V$ jest całkowitym nabojem w wyładowaniu, Q_1 i Q_2 są zbierane na przeciwnych końcach (a i b) elektrody uziemionej, T_1 i T_2 są transformatorami impulsowymi z przeciwnie nawiniętymi uzwojeniami, z pomocą zmiennego oporu R dobiera się położenie impulsu zerowego, F -układ formujący. Z pracy Charpaka [24]

sokiej impedancji liniowej. Badane były również wysokości sygnałów z anteny mierzącej zakłócenie radiowe spowodowane wyładowaniem, w funkcji odległości anteny od iskry, metoda ta nie okazała się jednak dokładna. Okazało się ostatecznie, że najprostszy do mierzenia jest stosunek prądów na dwóch przeciw-

ległych brzegach elektrody wykonanej w ten sposób, że jej impedancja w jednym kierunku rośnie liniowo z odległością [22]-[24]. Ładunek z kondensatora C_1 (rys. 3), który przepływa w czasie wyładowania do elektrody, dzieli się na dwie części odpowiednio do impedancji danej części elektrody, rozdział prądów zależy więc wyłącznie od położenia iskry, jeżeli impedancja połączeń na brzegach elektrod jest dużo mniejsza od impedancji samej elektrody. Najprostszym sposobem pomiaru różnicy Q_1 i Q_2 jest zastosowanie transformatora impulsowego, przez którego uzwojenie pierwotne przepływa prąd z obu brzegów elektrod. Uzwojenie wtórne, nawinięte, jak na rysunku, daje wtedy kilkuwoltowe impulsy o amplitudzie liniowo zależnej od różnicy $Q_1 - Q_2$.

Drugą ze współrzędnych wyładowania uzyskać można, jeżeli drugą z elektrod komory iskrowej zbudować podobnie i obrócić o 90° w stosunku do poprzedniej. Elektrody wykonane były z siatki z drutów ze stali nierdzewnej o średnicy 50μ , w odstępach $0,5 \text{ mm}$, zaś brzegi elektrod ze srebrzonej miedzi i indu, aby zapewnić małą oporność na obu jej brzegach. Obwód RLC na rysunku 3 jest filtrem oddzielającym właściwy sygnał od tła.

Informację o położeniu śladu można otrzymać już w 200 ns od zajścia wyładowania, co czyni komorę z odczytem prądowym najszybciej działającym typem komory iskrowej. Można więc używać takich komór jako dodatkowego sterowania dla innych komór iskrowych, warunkując ich włączenie np. określonym położeniem śladu. Komora z odczytem prądowym może zliczać do 1000 cząstek na sekundę, lokalizując ich położenie do 1 mm , tj. do $1 : 1000$.

Układ dziewięciu komór tego typu został użyty w eksperymencie nad rozpraszaniem mezonów na atomach helu. Wynikiem pomiarów było uzyskanie rozkładu brakującej masy odrzuconego jądra helu, z nałożoną strukturą jego poziomów wzbudzonych [25].

4. Komory z elektrodami siatkowymi

Jedną albo obie pełne elektrody komory iskrowej można zastąpić drutami napiętymi równolegle w niewielkiej odległości od siebie. Wyładowanie iskrowe powoduje przepływ prądu w jednym z drutów elektrody, którego położenie jest znane, odczytuje się więc bezpośrednio jedną współrzędną miejsca wyładowania. Pozostałą współrzędną odczytuje się w podobny sposób za pomocą elektrody, której druty rozpięte są pod kątem 90° w stosunku do poprzedniej. Elektrody siatkowe wykonuje się najczęściej przez rozpięcie cienkich drutów (o średnicy od $0,05 \text{ mm}$ wzwyż) na metalowych ramach, niekiedy wytrawia się w tym celu warstwy miedziane położone na foliach z tworzyw sztucznych [26], stosuje się również „tkaniny“, w których „wątkiem“ są druty oddzielone od siebie „osnową“ z materiału izolacyjnego [27] lub też nakleja się druty na folie z tworzyw sztucznych. Na ogół odległości pomiędzy drutami wynoszą ok. $0,5 \text{ mm}$, zaś powierzchnie elektrod dochodzą do kilku metrów kwadratowych. Gęstości elektrod są zwykle niewielkie i są równoważne warstwie powietrza 50 cm , udało się

jednak do specjalnych celów wykonać elektrody o gęstości równoważnej ok 5 cm powietrza [28]. Obniżenie gęstości elektrod pozwala na zwiększenie dokładności pomiaru toru cząstki, gdyż nie ulega ona rozproszeniu przy przejściu przez komory.

Ponieważ przestaje być konieczna obserwacja iskry wyładowania, zmniejsza się odległość pomiędzy elektrodami do około 6 mm, co pozwala na stosowanie niewielkich (5-12 kV/cm) impulsów wysokiego napięcia. Do napełniania komór używa się neonu, helu, argonu lub ich mieszanek, często z dodatkiem alkoholu jako substancji gaszącej wyładowanie. Ze względu na małe odległości pomiędzy elektrodami przebieg wyładowania jest bardzo krótki. Przez zastosowanie gaszenia wyładowania oraz pól oczyszczających (ok. 100 V/cm) usuwa się wolne elektrony w czasie ok. 100 ns po zajściu wyładowania, czas martwy komory jest więc wyjątkowo krótki. Pozwala to na liczenie pojedynczych przypadków w wiązках o natężeniu 10^6 cząstek/s. W praktyce szybkość zliczania komór z elektrodami siatkowymi ograniczona jest jedynie przez możliwości aparatury odczytującej współrzędne.

4.1. Odczyt za pomocą rdzeni ferrytowych

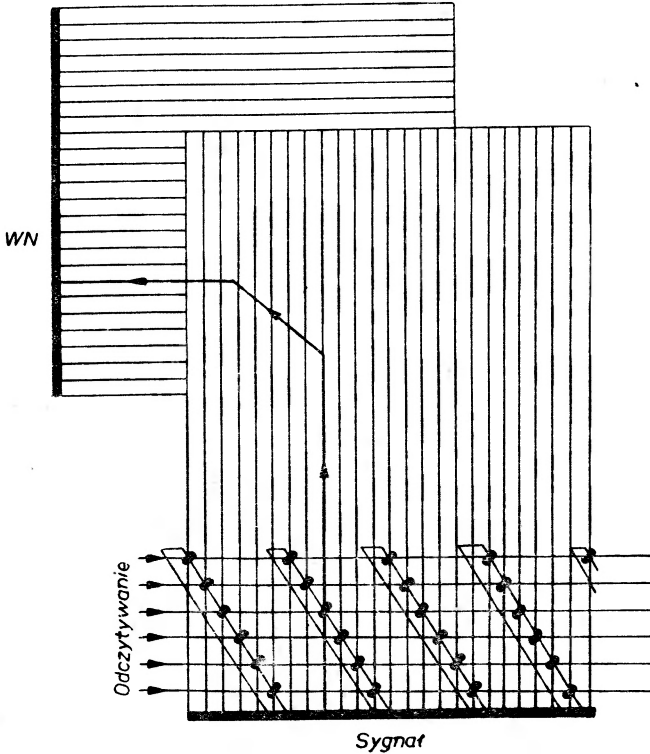
Schemat elektrody, w której odczyt położenia wyładowania następuje za pomocą rdzeni ferrytowych, ilustruje rys. 4. Sposób odczytu, zaproponowany przez Kriennena [29], przypomina działanie pamięci ferrytowych maszyn cyfrowych. Na koniec każdego z drutów elektrody nałożony jest pierścień ferrytowy, przez środek którego przechodzą dodatkowo dwa przewody służące do odczytywania stanu rdzenia. Wyładowanie iskrowe następuje wzdłuż toru cząstki pomiędzy elektrodą wysokonapięciową a jednym z drutów. Prąd wyładowania płynący w drucie powoduje przemagnesowanie rdzenia, położenie wyładowania zostaje więc „zapamiętane“. Po każdym włączeniu komory zostaje dokonany odczyt wszystkich rdzeni, kolejno lub grupami po kilka rdzeni równocześnie. Wyniki podaje się najczęściej wprost do pamięci maszyny cyfrowej.

Nakładanie rdzeni na wszystkie druty elektrody nie jest konieczne, jeżeli zastosować propozycję Pizera [30]. Przewody grupowane po dziesięć przechodzą przez pierwszą grupę rdzeni dającą odczyt liczby dziesiątek, a następnie druty z każdej dziesiątki grupowane są w kolejności od pierwszego do dziesiątego w drugiej grupie rdzeni. Redukuje się w ten sposób liczbę koniecznych rdzeni ze 100 do 20. Ilustruje to rys. 5.

Przy zastosowaniu dwóch wzajemnie prostopadłych elektrod siatkowych do odczytu położenia dwóch śladów równocześnie (ślady *A* i *B* na rys. 6) istnieje nieoznaczoność ich położenia (dwa ślady oznaczone kółkami), którą usuwa się przez zastosowanie trzeciej elektrody umieszczonej pod kątem do pozostałych [31]. Pomimo iż nie usuwa się w ten sposób pewnej nieoznaczoności, maleje ona praktycznie do zera dla niewielkiej liczby równoczesnych śladów (Miyamoto [31], Fisher [27]).

Dokładność pomiaru położenia wyładowania w komorze określona jest

w zasadzie przez odległość pomiędzy drutami elektrod. Jeżeli jednak dobrać napięcie pracy komory tak, by pojedyncze wyładowania powodowały przepływ prądu w dwóch lub trzech sąsiadujących ze sobą drutach, można określić miejsce wyładowania z dokładnością do $1/3$ odległości pomiędzy drutami [32], tj. do 0,3 mm.

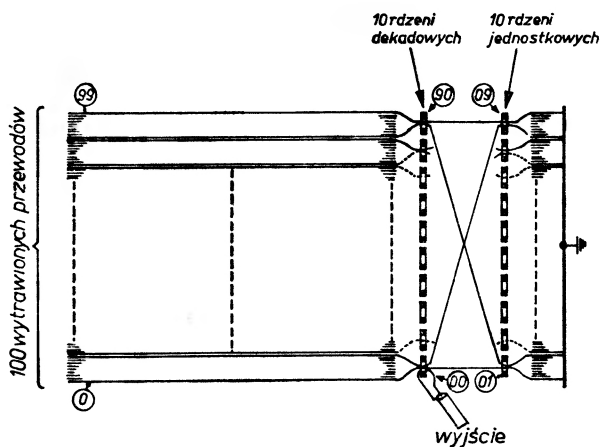


Rys. 4. Schemat komory iskrowej z obiema elektrodami siatkowymi i odczytem za pomocą rdzeni ferrytowych

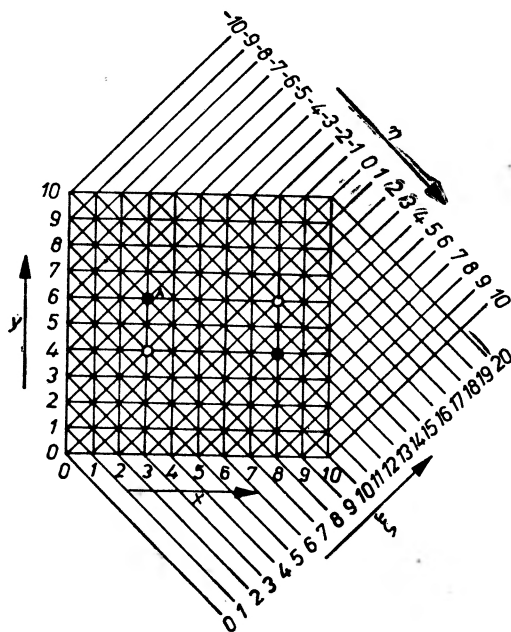
Prace nad zmniejszeniem czasu martwego komory z odczytem ferromagnetycznym [33] [34] pokazały, że przez ograniczenie energii wyładowania, zastosowanie domieszek gaszących do gazu komory oraz impulsowo włączanego silnego pola czyszczącego (ok. 2 kV/cm) udało się uzyskać czas martwy wynoszący 200 μ s.

Komory z elektrodami siatkowymi z odczytem ferromagnetycznym są obecnie stosowane w wielu doświadczeniach². Jako przykład niech posłuży opis eksperymentu nad rozpraszaniem nieelastycznym p - p , przeprowadzonego w 1965 roku w Brookhaven przez Blesera i innych [35]. Pomiaru widma rozproszonych protonów dokonano za pomocą spektrometru złożonego z elektro-

² Fisher [27] podaje wykaz 40 eksperymentów i propozycji eksperymentów, w których planuje się wykorzystanie komór z elektrodami siatkowymi z odczytem ferromagnetycznym i magnetostrykcyjnym (stan w r. 1967).



Rys. 5. Metoda Pizera redukcji liczby rdzeni odczytujących [30]



Rys. 6. Usuwanie nieoznaczoności odczytu położenia dwóch równoczesnych wyladowań (A i B) z elektrody siatkowej z pomocą trzeciej elektrody (η). Z pracy Miyamoto [31]

magnesu, licznika Czerenkowa i 12 komórek iskrowych, każda z jedną elektrodą siatkową. Mierzone były na przemian współrzędne x i y śladów. Po każdym włączeniu układu komórek dokonywano odczytu do 4000-bitowej pamięci buforowej, w której zapamiętywane były wszystkie dane w ciągu trwania impulsu wiązki z akceleratora AGS (300 ms); w czasie przerwy między kolejnymi impulsami akceleratorowymi dane te wczytywane były do średniej wielkości maszyny

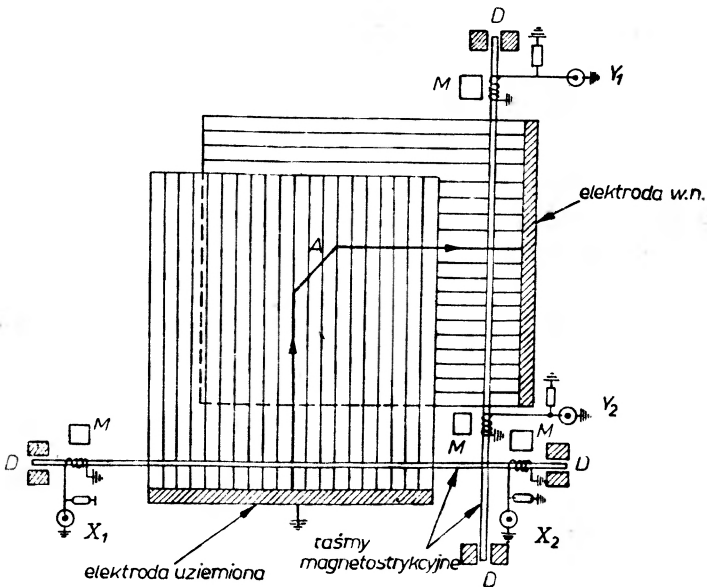
cyfrowej PDP-6. W ciągu dwóch sekund pomiędzy kolejnymi impulsami AGS przeliczane były w całości dane o kątach rozproszenia i pędach badanych cząstek. Zestaw komór iskrowych mógł zliczać do 150 śladów w ciągu jednego impulsu wiązki. Liczba ta mogła być większa, gdyby nie stosowanie długiego czasu oczyszczania komór — 1,7 ms, by uniknąć wtórnych wyładowań.

Odległości pomiędzy drutami wynosiły około 0,5 mm. Spektrometr miał kąt widzenia 10^{-4} steradiana i zdolność rozdzielczą pędów do 0,5% dla 30 GeV/c i 0,25% dla 10 GeV/c pierwotnego protonu. System komór iskrowych użytych w tym eksperymencie odznaczał się dużą niezawodnością. Włączenie układu ponad 10^6 razy nie pogorszyło w widoczny sposób jego pracy.

System odczytu współrzędnych za pomocą rdzeni ferrytowych okazał się więc niezawodnym i w pełni wykorzystującym dużą szybkość zliczania w komorach z elektrodami siatkowymi.

4.2. Odczyt za pomocą efektu magnetostrykcyjnego

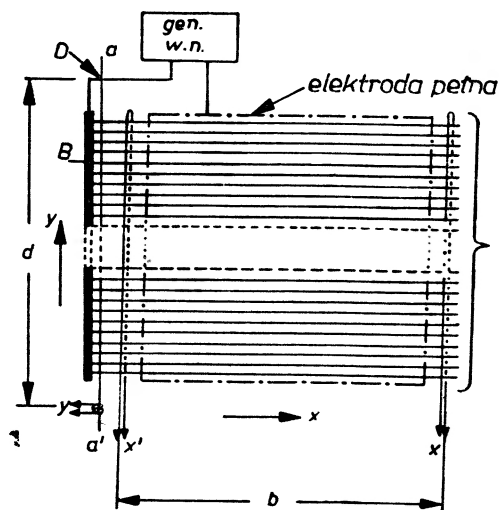
Zasada pomiaru położenia wyładowania przedstawiona została na rys. 7. Końce wszystkich drutów jednej elektrody umocowane są wspólnie do metalowej szyny, którą łączy się odpowiednio z uziemieniem lub doprowadza na nią



Rys. 7. Zasada odczytu obu współrzędnych równocześnie, z pomocą taśm z materiału magnetostrykcyjnego. Każda z elektrod mierzy jedną współrzędną: D - zamocowanie taśm, M - czujniki. Pomiar różnicowy ($X_1 - X_2$ oraz $Y_1 - Y_2$) pozwala odczytać współrzędne wyładowania A bez znajomości prędkości dźwięku w materiale taśmy

impuls wysokiego napięcia. Równoległe do szyny, w niewielkiej odległości od drutów umieszcza się taśmę wykonaną z materiału magnetostrykcyjnego, której końce umocowane są w uchwytych tłumiących drgania mechaniczne

taśmy (D na rys. 7). Prąd wyładowania płynący w jednym z drutów wytwarza w odległości Δ od środka pola magnetyczne $H = I/2\pi \left(\frac{d}{2} + \Delta \right)$, gdzie I jest natężeniem prądu w impulsie, d średnicą drutu, zaś Δ odległością taśmy od drutu. Pod wpływem wytworzonego pola w taśmie w miejscu tuż ponad drutem następuje silny skurek, który rozchodzi się wzdłuż taśmy w obu kierunkach z prędkością dźwięku w jej materiale; tj. około $0,5 \text{ cm}/\mu\text{s}$. Ze znajomości czasu, w jakim odkształcenie taśmy dotrze do czujników M oraz prędkości dźwięku w taśmie



Rys. 8. Odczyt obu współrzędnych za pomocą pojedynczej elektrody siatkowej wykonanej z materiału magnetostrykcyjnego. Druga elektroda (wysokonapięciowa) pełna

określić można położenie drutu, przez który przepłynął prąd. Jeżeli mierzyć różnicę pomiędzy czasem przyścia odkształcenia na oba końce taśmy, można wyznaczyć położenie drutu bez znajomości prędkości dźwięku.

Materiałem na taśmę są zwykle stopy żelaza i kobaltu w różnych proporcjach [36]. Własności magnetostrykcyjne materiałów zależą w dużym stopniu od ich mechanicznej i termicznej obróbki i znikają w silnych zewnętrznych polach magnetycznych, toteż taśm magnetostrykcyjnych nie można używać do komór iskrowych umieszczonych wewnątrz silnych magnesów.

Czujniki umieszczone na końcach taśmy są zwykle cewkami, w uzwojeniu których pojawia się impuls na wskutek zmiany przenikalności magnetycznej odkształconej taśmy przechodzącej przez cewkę, wskutek odwrotnego efektu magnetostrykcyjnego. Podobnie, jak w przypadku odczytu z rdzeniami ferrytowymi, jedna elektroda służy do odczytu jednej współrzędnej [37]-[39]. Można jednak posłużyć się jedną elektrodą do odczytu obu współrzędnych, co ilustruje rys. 8 pochodzący z [40]. Elektroda siatkowa skonstruowana jest w podobny sposób, dodane są jedynie dwie cewki o jednym zwoju, x i x' , które okazują się

dostatecznie czule, by wykryć odwrotny efekt magnetostrykcyjny. Druty elektrody, w odróżnieniu od normalnych elektrod, wykonane są z materiału magnetostrykcyjnego, dzięki czemu przez pomiar różnicy czasów przyjscia odkształcenia do punktów x i x' wyznacza się współrzędną x miejsca wyładowania. Pomiar drugiej współrzędnej odbywa się w sposób już opisany. W punkcie D taśma magnetostrykcyjna przechodzi ponad doprowadzeniem napięcia do elektrody, w czujniku y odczytuje się więc dwa impulsy, jeden pochodzący od impulsu wysokiego napięcia. W związku z tym do pomiaru żadnej ze współrzędnych nie jest konieczna znajomość prędkości dźwięku w materiale magnetostrykcyjnym [41]-[43].

Odczyt magnetostrykcyjny zapewnia większą dokładność przy tych samych odległościach pomiędzy drutami niż odczyt z pomocą rdzeni ferrytowych. Dzieje się tak dlatego, że w taśmie magnetostrykcyjnej największe odkształcenie w przypadku wyładowania, które nastąpiło pomiędzy drutami, przypadnie również pomiędzy nimi z zachowaniem stosunków nateżeń. Rdzeń ferrytowy natomiast może dać jedynie informację o obecności prądu w drucie bez znajomości jego nateżenia. Materiały magnetostrykcyjne są również bardziej odporne na zakłócenia od zewnętrznych pól magnetycznych (do ok. 10 kGausów). Rdzenie wymagają ekranowania już przy polach rzędu 100-200 G [32] i konieczne jest wtedy ich umieszczenie w pewnej odległości od samych komór.

Stosowanie materiałów magnetostrykcyjnych nie zawsze daje jednak lepsze wyniki, gdyż taśmy zmieniają z czasem swe parametry, występują również trudności z ich zawieszeniem i wytłumianiem niepożądanych odbić od ich końców [36], [44], [45]. Odczyt za pomocą rdzeni odznacza się daleko większą niezawodnością. Wydaje się, że obie metody stosowane są równie chętnie.

5. Porównanie parametrów komór przy różnym sposobie odczytu śladów

W tabeli zestawione zostały parametry komór iskrowych, w których rejestracja odbywa się bez użycia filmu. Przez dokładność lokalizacji dwóch śladów rozumie się minimalną odległość pomiędzy dwoma śladami rozróżnianymi jeszcze jako dwa odrębne ślady, czas odczytu jest okresem, jaki upływa od momentu przejścia cząstki do momentu pojawienia się na wyjściu komory odpowiadającego jej impulsu. Czas martwy jest okresem, jaki upływa od momentu przejścia przez komorę cząstki do momentu osiągnięcia przez układ komory gotowości do ponownej rejestracji, przez liczbę śladów rozumie się natomiast maksymalną liczbę cząstek równocześnie przechodzących przez komorę, których ślady mogą być zarejestrowane i prawidłowo odczytane.

Odwrotność czasu martwego komory jest maksymalnym strumieniem cząstek/s, w którym komora może pracować selektywnie. Jak widać z tabeli, komory z elektrodami siatkowymi mogą z powodzeniem pracować w strumieniu 10^6 cząstek/s, co odpowiada nateżeniom osiąganym w impulsach z akceleratorów.

Zestawienie parametrów „bezfilmowych“ komór iskrowych

Lp.	Typ pomiaru	Dokładność lokalizacji dwóch śladów (mm)	Czas odczytu (s)	Czas martwy (μ s)	Liczba śladów	Uwagi
1	widikon	8	10^{-4}	30	dowolna	badano ślady w komorze strimerowej
2	akustyczny	0,5	5×10^{-5}	1	3	
3	stosunku ładunków	—	5×10^{-8}	1	1	
4	rdzenie ferromagnetyczne	3	5×10^{-8}	1	dowolna	połączono komorę tego typu z komorą śladową [12]
5	magnetostrykcja	2	4×10^{-4}	1	dowolna	

6. Współpraca komór iskrowych z odczytem bez użycia filmu z maszyną cyfrową „na linii“

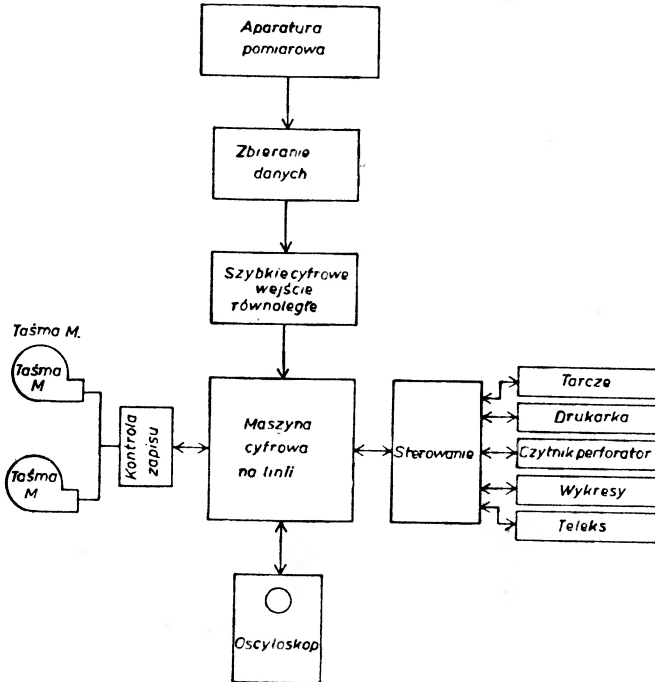
Ponieważ dane o położeniu śladów w komorach z odczytem bez użycia filmu odczytuje się bezpośrednio w postaci cyfrowej, powstaje możliwość natychmiastowego wprowadzenia danych do pamięci maszyny cyfrowej, za pomocą której dokonuje się na bieżąco wszystkich potrzebnych obliczeń. Współpraca układu komór z maszyną cyfrową może być bardzo różnorodna. W pierwszej fazie wykonywanie eksperymentu, gdy dokonywane jest zestawienie i kalibrowanie aparatury przed dokonaniem właściwych pomiarów, maszyny cyfrowej użyć można do sprawdzenia poprawności działania poszczególnych bloków aparatury, wzajemnego ustawienia komór iskrowych oraz sprawdzania jakości wiązki pierwotnej. Sposób ten pozwala na szybkie i dokładne przygotowanie całości złożonej aparatury do wykonywania pomiarów.

W czasie przebiegu eksperymentu używa się maszyny do kontrolowania i przekazywania wszystkich danych mierzonych. Dzięki zastosowaniu różnego rodzaju pamięci zewnętrznych, szybkich buforowych oraz wolniejszych, z zapisem na taśmie magnetycznej, zapisać można duże ilości danych. Wykorzystuje się również już w pierwszych etapach zbierania danych możliwości przeprowadzenia prostych operacji obliczeniowych, za pomocą których następuje wstępna redukcja danych, poprawia się zatem ich jakość. Przez sprawdzenie jakości danych sprawdza się poprawność działania całości aparatury i natychmiast eliminuje ewentualne usterki.

Wreszcie maszyny cyfrowej użyć można do przetworzenia danych. W zależności od typu eksperymentu, szybkości zbierania danych, złożoności obliczeń oraz możliwości obliczeniowych samej maszyny, można dokonać szczegółowych obliczeń dla wszystkich pomiarów lub dla ich wybranej części. Obliczone wyniki

mogą być podawane w formie cyfrowej, poprzez wydrukowanie lub też w formie wykresów graficznych [46]. Fizyk może wtedy sprawdzić jakość otrzymywanej informacji, wprowadzić poprawki lub zmiany w programie pomiarów, by dokładniej zbadać interesujące go efekty. Możliwość uzyskania tego rodzaju swobody w sterowaniu bardzo złożoną aparaturą pomiarową jest podstawową zaletą systemu współpracy na linii (*on-line*) z maszyną cyfrową.

Rysunek 9 ilustruje zasadę współpracy aparatury pomiarowej „na linii” z maszyną cyfrową. Dane z aparatury pomiarowej po zakodowaniu ich w postaci



Rys. 9. Schemat współpracy aparatury pomiarowej z maszyną cyfrową „na linii”

nadającą się do wprowadzenia do pamięci maszyny cyfrowej, przy ewentualnym użyciu pamięci buforowej, podlegają częściowej redukcji i zapisywane są wraz z innymi potrzebnymi informacjami na taśmie magnetycznej. Część wyników może zostać na żądanie wydrukowana lub przedstawiona graficznie. Sterowanie maszyną cyfrową odbywa się poprzez czytniki taśmy perforowanej lub kart lub też za pomocą „świecącego ołówka” (*light pen*) na ekranie oscyloskopowym.

Ponieważ większość istniejących maszyn cyfrowych nie dysponuje dostateczną pojemnością pamięci i zdolnością obliczeniową, aby przeprowadzać na bieżąco wszystkie obliczenia, używa się małej szybko liczącej maszyny wyłącznie do sterowania aparaturą i zapisywania wstępnie zredukowanych danych, zaś całkowite obliczenia wykonuje się na dużych maszynach cyfrowych poza miejscem dokonywania pomiarów. Stałe połączenie pomiędzy maszynami pozwala, dzięki opracowaniu specjalnych programów, na równoczesną współ-

pracę kilku mniejszych maszyn pracujących przy kilku różnych eksperymentach z dużą maszyną obliczeniową.

Rozwiązanie tego rodzaju istnieje już w CERN (projekt FOCUS). Jest to rozwinięcie poprzednio używanego systemu, w którym jeden z eksperymentów z użyciem komór z odczytem akustycznym [47] sterowany był przez maszynę SDS 920, która z kolei współpracowała z dużą maszyną CDC 6600. SDS 920 używana była do zbierania danych i ich wstępnej redukcji. Każdego dnia trwania pomiarów, przez kilka godzin dziennie, dane te były dokładnie obliczane za pomocą większej maszyny, drukującej końcowe wyniki. System FOCUS (Facilities for On-line Computations and Updating Services) bazuje na maszynie CDC 3100 współpracującej z pewną liczbą mniejszych maszyn cyfrowych [48].

System FOCUS podobnie jak mniejsze systemy współpracy na linii wymagają włożenia ogromnego nakładu pracy w ich programowanie, a więc ściślej współpracy programistów z fizykami. Wydaje się, że wkład wysiłku w programowanie doświadczeń będzie się nadal zwiększał, uzyskuje się jednak w zamian ogromną swobodę kierowania przebiegiem eksperymentu w czasie jego trwania, zatem lepsze wyniki doświadczalne.

Literatura

- [1] T. F. Anderson, P. M. Blackall, J. Daub, A. E. Head, M. B. Metcalf, V. J. Weights, *Proc. Conf. on Programming for Flying Spot Devices*, Munich, Jan. 1967.
- [2] G. Charpak, P. Duteil, R. Meunier, M. Spighel, J. P. Stroot, (C.), str. 341.
- [3] W. A. Briukow, I. I. Gromowa, A. F. Pisarew, (E.), str. 68.
- [4] E. Quercigh, (C.), str. 345.
- [5] H. Gelertner, *Nuovo Cimento*, **22**, 631 (1961).
- [6] S. W. Andreae, F. Kirsten, T. A. Nunamaker, V. Perez-Mendez, (C.) str. 65.
- [7] D. Dickinson, J. Helland, V. Perez-Mendez, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **9**, 716 (1964).
- [8] W. Vernon, (C.), str. 51.
- [9] H. Anderson, A. Barna, *Rev. Sci. Instrum.*, **35**, 492 (1964).
- [10] G. G. Fazio, (C.), str. 95.
- [11] E. P. Hincks, H. L. Anderson, H. J. Evans, S. Fukui, D. Kessler, K. A. Klare, J. W. Lillberg, M. V. Sherbroock, R. L. Martin, P. I. P. Kalmus, (E.), str. 63.
- [12] G. E. Czikowani, G. C. Laveviere, P. Schubelin, (E.), str. 42.
- [13] H. Fulbright, D. Kohler, *University of Rochester Report*, N Yo 9560 (1960), oraz *Proc. of the Symposium on Nuclear Instrumentation*, Harwell 1961, str. 142.
- [14] B. Maglič, F. Kirsten, *Nuclear Instrum. Methods*, **17**, 49 (1962).
- [15] B. Maglič, *Nuclear Instrum. Methods*, **20**, 165 (1963).
- [16] L. Bird, B. Rose, C. Whitehead, E. Wood, E. G. Auld, D. G. Crabb, G. W. Hutchinson, J. G. McEwen, (C.) str. 147.
- [17] B. D. Jones, J. Malos, W. Galbraith, G. Manning, *Nuclear Instrum. Methods*, **29**, 115 (1964).
- [18] W. Galbraith, G. Menning, A. E. Taylor, B. D. Jones, J. Malos, A. Astbury, N. H. Lipman, T. G. Walker, *Phys. Rev. Letters*, **14**, 383 (1965).
- [19] H. Blieden, D. Freytag, F. Iselin, F. Lefebvres, B. Maglič, H. Slettenhar, S. Almeida, A. Lang, (C.) str. 49.
- [20] A. G. Hardacre, *Nuclear Instrum. Methods*, **52**, 309 (1967).
- [21] G. Charpak, *Nuclear Instrum. Methods*, **15**, 318 (1962).

- [22] G. Charpak, L. Massonnet, *Rev. Sci. Instrum.*, **34**, 664 (1963).
- [23] G. Charpak, J. Favier, L. Massonnet, *Prog. Nucl. Tech. and Instrumentation*, **1**, 321 (1965).
- [24] G. Charpak, J. Favier, L. Massonnet, (D.) str. 3.
- [25] G. Charpak, G. Gregoire, L. Massonnet, J. Saudinos, J. Facier, M. Gusakow, M. Jean, *Phys. Letters*, **16**, 54 (1965).
- [26] J. Fisher (D.), str. 37.
- [27] J. Fisher, *Proc. Intern. Conf. on Low and Intermediate Energy Electromagnetic Interactions, Dubna, 7—15 II 1967*, str. 179.
- [28] J. Fisher, (E.), str. 51.
- [29] F. Kriennen, *Nuclear Instrum. Methods*, **20**, 168 (1963).
- [30] H. I. Pizer, (C.), str. 111.
- [31] S. Miyamoto, *Nuclear Instrum. Methods*, **30**, 361 (1964).
- [32] B. Sherwood, (D.), str. 49.
- [33] W. A. Higinbotham, (D.), str. 199.
- [34] M. J. Neumann, (C.), str. 133.
- [35] E. Bleser, E. Anderson, G. B. Collins, T. Fuji, S. Heller, J. Menes, F. Turkot, R. Carrigan, R. Edelstein, N. C. Hien, T. McMahon, I. Nadelhaft, Y. D. Prokoshin, (D.), str. 227.
- [36] I. A. Gołubtin, *Intern. School for High Energy Physics, Popradské Pleso, Czechosłowacja 1967*, str. 497.
- [37] G. Charpak, *Nuclear Instrum. Methods*, **15**, 318 (1962).
- [38] G. Gianelli, *Nuclear Instr. Methods*, **31**, 29 (1964).
- [39] G. F. Bertsch, *Nuclear Instrum. Methods*, **34**, 175 (1965).
- [40] V. Barbanente, M. De Blasi, C. De Marzo, G. Gianelli, B. Marangelli, M. Rico, (D.), str. 31.
- [41] V. Perez-Mendez, J. M. Pfab, *Nuclear Instrum. Methods*, **33**, 141 (1965).
- [42] G. Gianelli, B. Marangelli, M. Ricco, *Nuclear Instrum. Methods*, **52**, 345 (1967).
- [43] M. De Blasi, C. De Merzo, G. Gianelli, B. Marangelli, M. Ricco, *Nuclear Instrum. Methods*, **65**, 274 (1968).
- [44] A. S. Gawriłow, I. A. Golubtin, *Prib. Techn. Eksp.*, **6**, 69 (1966).
- [45] R. L. Grove, V. Perez-Mendez, R. Van Tuyl, *California Univ. Preprint UCRL 18508 (1968)*.
- [46] C. Akerlof, J. Lales, *Proc. Intern. Conf. on Advanced Data Processing for Bubble and Spark Chambers*, Argonne, 28—30. X. 1968, ANL 7515 (1968), str. 233.
- [47] T. R. Bell, B. C. Levrat, P. J. Marcer, E. M. Palandri, CERN Report 67—31.
- [48] P. M. Blackall, CERN Int. Report DD (CO/67) 7, oraz DD (PMB/DHPG), 38 (1967).

Publikacje o charakterze ogólnym:

- A. M. I. Dajon, B. A. Dolgoszein, W. I. Jefremienko, G. A. Leksin, W. A. Liubimow, *Iskrowaja Kamera*, Atomizdat 1967, rozdz. 9 i 10.
- B. *Bubble and Spark Chambers, Principles and Use*, red. R. P. Shutt, Academic Press 1967, tom I, rozdz. 6, tom II, rozdz. 2, 3, 5.
- C. *Proceedings of the Informal Meeting on Film-Less Spark Chamber Techniques and Associated Computer Use*, Geneva 1964, CERN Report 64-30.
- D. *Purdue Conference on Instrumentation for High Energy Physics*, Purdue University, Lafayette, Indiana, May 12-14, 1965, IEEE Trans. on Nuclear Science, NS-12, 4 (1965).
- E. *Proceedings of the International Conference on Instrumentation for High Energy Physics*, Stanford 1966.
- F. *Proceedings of the International Symposium on Nuclear Electronics*, Versailles, Sept. 10-13, 1968.
- G. Materiały ze Szkoły „EWM w eksperymentalnej fizyce“ w Auszta, 5-19 maja 1968.

Stanisław Kielich

Instytut Fizyki
Uniwersytet im. A. Mickiewicza
Poznań

Podwojenie częstości drgań wiązki laserowej w ciałach izotropowych z usuniętym elektrycznie środkiem symetrii *

Doubling of the Oscillation Frequency of a Laser Beam in Isotropic Bodies with Electrically Removed Centre of Symmetry

Abstract: A theory, phenomenological as well as statistical-molecular, of second harmonic generation (SHG) by isotropic bodies in a DC electric field is proposed, rendering apparent the rôle of various microscopic mechanisms, such as nonlinear molecular distortion, reorientation of permanent and induced molecular dipoles, molecular redistribution and other molecular correlations. With a very intense applied DC electric field, SHG increases if the microsystems are prolate-ellipsoidal but decreases if they are disc-like. In the prolate case the permanent and induced dipoles reorient concordantly into the field direction, whereas in the oblate case the induced dipole undergoes a field torque that is perpendicular to that felt by the permanent dipole. Expectations for strong SHG are shown to be experimentally realistic in macromolecular and colloidal solutions, where electric saturation of the electric reorientation process is easily achievable.

1. Wstęp

Pod wpływem stałego pola elektrycznego E^0 zniszczona zostaje naturalna symetria ciała izotropowego, które pozbawione środka symetrii w czasie działania pola E^0 powoduje podwojenie częstości drgań padającej fali laserowej [1]. To zjawisko wytwarzania drugiej harmonicznej w ciałach izotropowych elektrycznie spolaryzowanych zaobserwowali po raz pierwszy Terhune, Maker i Savage [2] w kryształach kalcytu, który posiada środek symetrii i należy do klasy krystalograficznej 3 *m*. W doświadczeniu tym, powtórzonym przez Bjorkholma i Siegmanna [3], obserwowano również nieznaczne generowanie drugiej harmonicznej w nieobecności stałego pola elektrycznego wywołane indukowaną polaryzacją elektryczno-kwadrupolową i magnetyczno-dipolową [1,3]. Suworow i Sonin [4] wykonali interesujące doświadczenie wytwarzania drugiej harmo-

* Referat wygłoszony w dniu 7 kwietnia 1970 r. na IV Ogólnopolskiej Konferencji *Radio-spektroskopia i elektronika kwantowa* w Poznaniu.

nicznej przez kryształ siarczanu trójglicyny w fazie paraelektrycznej (kiedy istnieje środek symetrii) poddany działaniu zewnętrznego stałego pola elektrycznego. Niedawno Mayer [5] obserwował wypromieniowanie fali świetlnej o podwojonej częstotliwości przez rozrzedzone substancje molekularne (dipolowe i niedipolowe) umieszczone w stałym polu elektrycznym i oświetlone silną wiązką laserową.

W niniejszej pracy rozważać będziemy tylko podwojenie częstotliwości światła laserowego w ciałach izotropowych poddanych działaniu stałego pola elektrycznego E^0 zarówno słabego, jak i silnego. W niezbyt silnym polu E^0 w ośrodku molekularnym dostatecznie rozrzedzonym (gazy lub pary) zachodzą zasadniczo dwa procesy. Jeden z nich polega na nieliniowej deformacji powłoki elektronowej atomów lub molekuł, przy czym indukowana w nich anizotropia powoduje anizotropie ośrodków jako całości, podobną do rozważanej przez Voigta [6] w teorii efektu Kerr'a. Ten efekt dystorsyjny występuje oczywiście w większym lub mniejszym stopniu w każdej materii, w tym również w gazach atomowych. W substancjach, których molekuly posiadają trwałe elektryczne momenty dipolowe, może wystąpić drugi proces polegający na reorientacji dipoli pod wpływem stałego pola elektrycznego. W tym przypadku zorientowane częściowo w polu elektrycznym molekuly tworzą uporządkowanie, które zgodnie z teorią Langevina [7] ma charakter anizotropowy w sensie elektrycznym. W przeciwieństwie do nieliniowego procesu dystorsyjnego, proces statystyczny ustawienia się dipoli w polu elektrycznym zależy dość silnie od temperatury, w wyniku dezorientującego ruchu cieplnego dążącego do przywrócenia pierwotnego chaotycznego rozkładu molekuł. Statystyczne procesy temperaturowe występują również w substancjach niedipolowych, jeśli są na tyle zgęszczone, by mogły istnieć w nich znaczne fluktuujące pola elektrycznych kwadrupoli lub oktopoli molekularnych, indukujące w sąsiednich molekułach dipole, które doznają następnie reorientacji pod wpływem przyłożonego do ośrodka stałego pola elektrycznego [8]. Oszacowania liczbowe podane w poprzedniej pracy [8] pokazują, że w substancjach polarnych efekt reorientacji molekularnej dominuje zdecydowanie nad efektem nieliniowej deformacji powłoki elektronowej molekuł.

W niniejszej pracy przeprowadzimy systematyczną ilościową analizę wytwarzania drugiej harmonicznej przez spolaryzowane stałym polem elektrycznym ciała izotropowe takie jak gazy, ciecze oraz ich mieszaniny. Szczególną uwagę zwrócimy na rolę rozmaitych mechanizmów molekularnych powodujących sprzyjające warunki wzrostu natężenia indukowanej polem elektrycznym drugiej harmonicznej. Ujawnimy również rolę symetrii indywidualnych molekuł, ich optycznych i elektrycznych własności, a ponadto ich wzajemnych korelacji w stanach zgęszczonych. Rozważania teoretyczne przeprowadzimy na poziomie klasycznym, zarówno w ujęciu fenomenologicznym, jak i molekularno-statystycznym, pozwalającym na uzyskanie końcowych wyrażań w postaci nadającej się do bezpośrednich oszacowań liczbowych i porównania ich z danymi doświadczalnymi.

Wyprowadzimy również relacje symetrii między niezerowymi składowymi

tensora nieliniowej podatności elektrycznej zarówno dla słabego, jak i silnego pola elektrycznego, powodującego pełne uporządkowanie dipoli elektrycznych w ośrodku. Zjawisko skierowania się wszystkich dipoli wzdłuż kierunku przyłożonego pola elektrycznego, zwane nasyceniem elektrycznym [9], powoduje wzrost optycznie indukowanej polaryzacji, szczególnie w roztworach makromolekuł lub cząstek koloidalnych. W takich roztworach intensywność generowania drugiej harmonicznej może być znaczna [8, 10]. Podamy również tymczasowe proste objaśnienie niedawnych pomiarów Mayera [5], a szczególnie obserwowanego w niektórych substancjach dipolowych anomalnego wzrostu natężenia drugiej harmonicznej. Pokażemy ponadto, że fenomenologiczne relacje symetrii Bloembergena [10], między składowymi tensora nieliniowej podatności, spełnione są ściśle tylko w przybliżeniu liniowym względem pola E^0 , natomiast zostają naruszone w obecności bardzo silnego pola elektrycznego powodującego w ośrodku nieliniowości wyższych rzędów lub nasycenie elektryczne. Wreszcie dużą uwagę zwrócimy na związki między symetrią makroskopową $C_{\infty v}$, spolaryzowanego elektrycznie ciała izotropowego, a symetrami poszczególnych grup punktowych indywidualnych molekuł badanego ośrodka.

Gdy pole E^0 jest słabe, wtedy na nieznaczną anizotropię elektryczną ośrodka może nałożyć się samoindukowana silnym światłem laserowym anizotropia optyczna o osi optycznej wzdłuż kierunku propagacji, gdy jest ono niespolaryzowane lub kołowo spolaryzowane, albo wzdłuż kierunku oscylacji wektora świetlnego wiązki liniowo spolaryzowanej. Ośrodek osiąga maksymalną anizotropię w stanie nasycenia elektrycznej lub optycznej reorientacji, której nie można osiągnąć w substancjach molekularnych nawet przy bardzo silnych polach, zaś łatwo osiągalnej w rozcieńczonych roztworach makromolekuł lub cząstek koloidalnych [11]. W substancjach makromolekularnych i koloidalnych nieznaczny wzrost pola powoduje silny wzrost ich anizotropii i nieliniowości optycznej, co może mieć duże znaczenie nie tylko dla zwiększenia wydajności generowania drugiej harmonicznej, ale również innych procesów opto-elektrycznych (np. wzmacnianie lub modulacja światła).

2. Teoria fenomenologiczna dla słabego pola elektrycznego

Niech na dowolny ośrodek pada fala świetlna z wektorem elektrycznym $E^\omega = E(0)\cos\omega t$ drgającym z częstością kołową ω . Jeśli natężenie pola E^ω nie jest wielkie, wtedy indukowana w ośrodku polaryzacja elektryczna P^ω jest liniową funkcją E^ω , którą możemy zapisać w symbolice tensorowej

$$P_i^\omega = \chi_{ij}^\omega E_j^\omega, \quad (1)$$

gdzie χ_{ij}^ω jest tensorem liniowej podatności optycznej zależnej od częstości ω oraz struktury i stanu termodynamicznego ośrodka. Po prawej stronie równania (1) zastosowaliśmy umowę sumacyjną Einsteina po powtarzającym się dwukrotnie wskaźniku j .

Jeśli natężenie pola elektrycznego E^ω jest bardzo duże (jak to ma miejsce w przypadku intensywnego światła laserowego), wówczas w ośrodku powstają dodatkowe polaryzacje wyższych rzędów zależne od wielokrotności częstości podstawowej ω światła padającego. Ograniczając się tutaj tylko do polaryzacji przy częstości podwojonej 2ω możemy napisać [1]

$$P_i^{2\omega} = \chi_{ijk}^{2\omega} E_j^\omega E_k^\omega, \quad (2)$$

gdzie $\chi_{ijk}^{2\omega} = \chi_{ijk}(-2\omega, \omega, \omega)$ jest tensorem nieliniowej podatności elektrycznej

W nieobecności zewnętrznych pól tensor $\chi_{ijk}^{2\omega}$ posiada różne od zera składowe tylko w ciałach bez środka symetrii [1]. Jeśli jednak naturalnie izotropowe ciało (posiadające środek symetrii) umieścimy w stałym polu elektrycznym o natężeniu E^0 , wówczas jego symetria obniża się w wyniku elektrycznego usunięcia środka symetrii. W czasie działania pola elektrycznego ciało będzie posiadało symetrię makroskopową typu $C_{\infty\infty}$. Indukowana polem elektrycznym zmiana symetrii ciała powoduje nieznikanie niektórych składowych tensora $\chi_{ijk}^{2\omega}(E^0)$, które zależą teraz od natężenia przyłożonego pola E^0 , podobnie jak polaryzacja (2):

$$P_i^{2\omega}(E^0) = \chi_{ijk}^{2\omega}(E^0) E_j^\omega E_k^\omega. \quad (3)$$

W ten sposób w spolaryzowanym elektrycznie izotropowym ośrodku powstaje sytuacja sprzyjająca do wytwarzania drugiej harmonicznej (jest to warunek konieczny, ale nie zawsze dostateczny).

Jeśli przyłożone do izotropowego ośrodka stałe pole elektryczne E^0 nie jest zbyt silne, powodując tylko liniową zmianę polaryzacji (3), wtedy możemy napisać w wystarczającym przybliżeniu

$$\chi_{ijk}^{2\omega}(E^0) = \chi_{ijk}^{2\omega}(0) + \chi_{ijkl}^{2\omega} E_l^0 + \dots \quad (4)$$

W ciałach izotropowych ze środkiem symetrii wszystkie składowe tensora trzeciego rzędu $\chi_{ijk}^{2\omega}(E^0 = 0)$ znikają, natomiast składowe tensora czwartego rzędu $\chi_{ijkl}^{2\omega}$ są różne od zera i możemy je wyrazić następująco [10]

$$\chi_{ijkl}^{2\omega} = \chi_{xxyy}^{2\omega} \delta_{ij} \delta_{kl} + \chi_{xyxy}^{2\omega} \delta_{ik} \delta_{jl} + \chi_{yxyx}^{2\omega} \delta_{il} \delta_{kj}, \quad (4a)$$

gdzie δ_{ij} jest tensorem jednostkowym Kroneckera. Zgodnie z wyrażeniem (4a) tensor $\chi_{ijkl}^{2\omega}$ posiada 21 składowych różnych od zera, spośród których tylko 3 są niezależne, bowiem zachodzi związek:

$$\chi_{xxxx}^{2\omega} = \chi_{xxyy}^{2\omega} + \chi_{xyxy}^{2\omega} + \chi_{yxyx}^{2\omega} = \chi_{yyyy}^{2\omega}. \quad (4b)$$

Podstawiając wyrażenie (4a) do rozwinięcia (4) oraz pamiętając, że tensor $\chi_{ijk}^{2\omega}$ jest symetryczny względem wskaźników j oraz k , otrzymujemy dla ciała izotropowego w liniowym przybliżeniu

$$\chi_{ijk}^{2\omega}(E^0) = \chi_{xxyy}^{2\omega} (\delta_{ij} E_k^0 + \delta_{ik} E_j^0) + \chi_{yxyx}^{2\omega} \delta_{kj} E_i^0. \quad (5)$$

Stąd wynika, że jeśli stałe pole elektryczne działa tylko wzdłuż osi y laborato-

ryjnego układu współrzędnych, wtedy mamy różnych od zera tylko 7 składowych

$$\begin{aligned}\chi_{xxxy}^{2\omega}(E_y^0) &= \chi_{xzy}^{2\omega}(E_y^0) = \chi_{xyx}^{2\omega}(E_y^0) = \chi_{zyz}^{2\omega}(E_y^0) = \chi_{xxyy}^{2\omega} E_y^0, \\ \chi_{yxx}^{2\omega}(E_y^0) &= \chi_{yzz}^{2\omega}(E_y^0) = \chi_{yxy}^{2\omega} E_y^0, \\ \chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0) &= \chi_{yyy}^{2\omega} E_y^0,\end{aligned}\quad (5a)$$

z których tylko dwie są niezależne, ponieważ wobec (5) spełniony jest związek:

$$2\chi_{xxxy}^{2\omega}(E_y^0) + \chi_{yxx}^{2\omega}(E_y^0) = \chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0). \quad (6)$$

W nieobecności dyspersji optycznej możemy z wystarczającą dokładnością traktować tensor $\chi_{ijk}^{2\omega}$ jako całkowicie symetryczny, co wobec (6) pociąga za sobą dodatkowy związek [12]:

$$\chi_{xxxy}^{2\omega}(E_y^0) = \chi_{yxx}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{1}{3} \chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0). \quad (6a)$$

Związki (6) i (6a) możemy zapisać w postaci relacji symetrii Bloemergena [8]

$$\chi_1^{2\omega} : \chi_2^{2\omega} : \chi_3^{2\omega} = 2 : 1 : 3, \quad (7)$$

gdzie oznaczyliśmy:

$$\begin{aligned}\chi_1^{2\omega} &= 2\chi_{xxxy}^{2\omega}(E_y^0), & \chi_2^{2\omega} &= \chi_{yxx}^{2\omega}(E_y^0), \\ \chi_3^{2\omega} &= \chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0) = \chi_1^{2\omega} + \chi_2^{2\omega}.\end{aligned}\quad (7a)$$

Bardzo dokładne pomiary Mayera¹ generowania drugiej harmonicznej przez bromek etylu potwierdziły słuszność relacji symetrii (7) w przypadku słabego pola elektrycznego.

Jeśli przyjmiemy, że wiązka laserowa rozchodzi się wzdłuż osi z układu laboratoryjnego (prostopadle do pola E_y^0), wtedy równanie (3) wraz z zależnościami (5a) daje na wzajemnie prostopadłe składowe polaryzacji dwuharmonicznej [5, 10]:

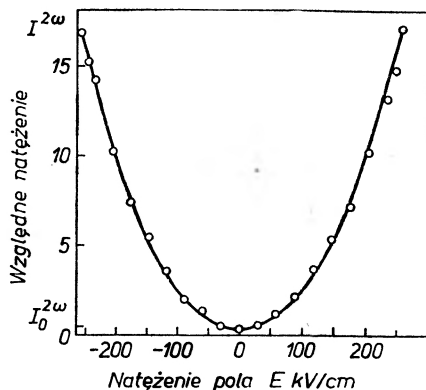
$$\begin{aligned}P_x^{2\omega}(E_y^0) &= 2\chi_{xxxy}^{2\omega}(E_y^0) E_x^\omega E_y^\omega, \\ P_y^{2\omega}(E_y^0) &= \chi_{yxx}^{2\omega}(E_y^0) E_x^\omega E_x^\omega + \chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0) E_y^\omega E_y^\omega.\end{aligned}\quad (8)$$

Gdy światło padające jest liniowo spolaryzowane, wtedy dla jego drgań wzdłuż kierunku działania stałego pola ($E^\omega \parallel E_y^0$) możemy wyznaczyć składową $\chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0)$, zaś w przypadku drgań prostopadłych do E_y^0 określamy składową $\chi_{yxx}^{2\omega}(E_y^0)$. Stosując światło kołowo spolaryzowane możemy z pomiaru składowej $P_x^{2\omega}(E_y^0)$ określić trzecią składową $\chi_{xxxy}^{2\omega}(E_y^0)$, natomiast pomiar składowej $P_y^{2\omega}(E_y^0)$ daje wartość $\chi_{yxx}^{2\omega}(E_y^0) + \chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0)$. Taką metodę doświadczalnego wyznaczania składowych tensora $\chi_{ijk}^{2\omega}(E_y^0)$ z badań wytwarzania drugiej harmonicznej w obecności pola elektrycznego opracował niedawno Mayer [5].

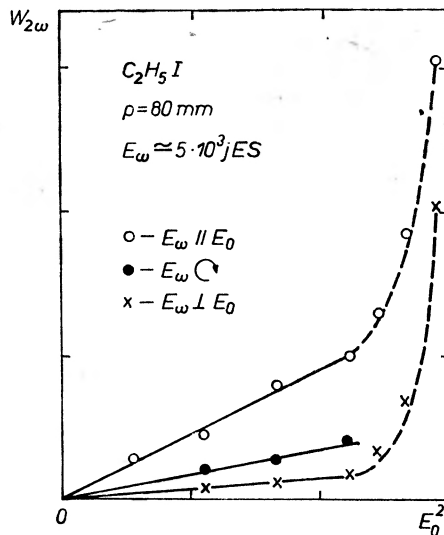
Dla ciał posiadających środek symetrii otrzymujemy na podstawie (3) i (4) w przybliżeniu liniowym względem stałego pola elektrycznego [1, 2]:

$$P_i^{2\omega}(E^0) = \chi_{ijkl}^{2\omega} E_j^\omega E_k^\omega E_l^0. \quad (9)$$

¹ Prywatne informacje 3 września 1968 r. i 15 października 1968 r.



Rys. 1. Wyniki pomiarów Terhune i innych [2] natężenia drugiej harmonicznej $I^{2\omega}$ promieniowanej przez kryształ kalcytu w zależności od natężenia przyłożonego pola elektrycznego E^0 . Szczątkowe natężenie $I_0^{2\omega}$, obserwowane przy $E^0 = 0$, wywołane jest elektryczną polaryzacją kwadrupolową różną od zera w ciałach posiadających środek symetrii. W polu elektrycznym $I^{2\omega}$ rośnie z kwadratem natężenia E^0



Rys. 2. Wyniki pomiarów Mayera [5] dla energii $W_{2\omega}$ mierzonej przy częstotliwości 2ω w jodku etylu w zależności od kwadratu E_0^2 przyłożonego statycznego pola elektrycznego. Jednostka osi odciętych 3×10^3 (jES)². Jednostka osi rzędnych: 25 fotoelektronów w detektorze równoważne $6,2 \times 10^4$ fotonom wyemitowanym w obserwowanym kącie bryłowym. Moc szczytowa pobudzająca: 7 MW; próg przebiccia E_0^2 wynosi 9×10^2 (jES)², natężenie pola E^{ω} skupionej wiązki lasera rubinowego wynosiło 5×10^8 jES. Odcinki liniowe (linie ciągłe na wykresie) wyrażające kwadratową zależność od E_0 utrzymują się aż do progu przebiccia E_0^2 , po czym przy $E_0 > 0,8 E_0^p$ obserwuje się efekty anomalne (krzywe kreskowane)

Ponieważ natężenie promieniowania drugiej harmonicznej $I^{2\omega}$ jest proporcjonalne do kwadratu polaryzacji (9), przeto winno ono zależeć od czwartej potęgi pola laserowego E^{ω} i drugiej potęgi stałego pola E^0 . Taka zależność została potwierdzona w badaniach generowania drugiej harmonicznej przez kryształ

kalejtu poddany działaniu stałego pola elektrycznego [2, 3]. Wyniki pomiarów Terhuna i innych [2], pokazujące kwadratową zależność $I^{2\omega}$ od natężenia E^0 przedstawione są na rys. 1. Jak pokazał Mayer [5], również substancje niedipolowe (H_2 , O_2 , CH_4 i CCl_4) oraz słabo dipolowe (CO , $CHCl_3$) promieniują drugą harmoniczną, której natężenie rośnie z kwadratem przyłożonego pola E^0 aż do progu przebicia włącznie. W substancjach silnie dipolowych, takich jak C_2H_5J , C_2H_5Br i CH_3J , pojawiły się efekty anomalne (pokazane na rys. 2), dla wartości E^0 bliskich progu przebicia. W niniejszej pracy chcemy właśnie przedstawić proste objaśnienie powyższych pomiarów na podstawie półmakroskopowej teorii [13] i klasycznej teorii Langevina [7] reorientacji molekuł w silnym polu elektrycznym.

3. Teoria półmakroskopowa dla słabego pola elektrycznego

Wytwarzanie drugiej harmoniczej światła w cieczech zależy w znacznym stopniu od rozmaitych wzajemnych oddziaływań molekularnych. Zagadnienie to można najogólniej ująć ilościowo za pomocą półmakroskopowej metody zapoczątkowanej przez Kirkwooda [13] w liniowej teorii dielektryków i rozszerzonej przez autora na nieliniowe zjawiska elektro- i magneto-optyczne [14]. W ujęciu półmakroskopowym przyjmujemy, że w izotropowym ciągłym ośrodku o przenikalności elektrycznej ϵ_e rozpatrywana jest kulista próbka makroskopowych rozmiarów o objętości V i przenikalności elektrycznej ϵ . Jeśli nasz ośrodek znajduje się w zewnętrznym polu elektrycznym o dostatecznie dużym natężeniu E_e , wtedy wyróżniona w ośrodku kulista próbka stanie się anizotropowa, a jej anizotropia elektryczna opisana jest tensorem przenikalności elektrycznej ϵ_{ij} . Na ogół panujące w kulistej próbce makroskopowe pole elektryczne E różni się od pola zewnętrznego E_e przyłożonego do ośrodka, przy czym wynikający z elektrostatyki dielektryków [15] związek między nimi jest [14]:

$$3\epsilon_e E_{ei} = (\epsilon_{ij} + 2\epsilon_e \delta_{ij}) E_j. \quad (10)$$

W szczególnym przypadku słabego pola elektrycznego, kiedy kulista próbka polaryzuje się izotropowo i posiada przenikalność elektryczną $\epsilon_{ij} = \epsilon \delta_{ij}$, związek (10) sprowadza się do znanej powszechnie postaci wektorowej [15]:

$$E = \frac{3\epsilon_e}{\epsilon + 2\epsilon_e} E_e \quad (10a)$$

Jeśli badana kulista próbka o objętości V zanurzona jest w ośrodku o przenikalności elektrycznej $\epsilon_e = 1$ (na przykład gaz rozrzedzony lub próżnia), wtedy (10a) upraszcza się do postaci

$$E = \frac{3}{\epsilon + 2} E_e. \quad (10b)$$

Analogiczne związki zachodzą również dla oscylujących pól elektrycznych, jeśli zaznaczymy w nich zależność przenikalności elektrycznych od częstości ω .

W ujęciu półmakroskopowym polaryzację dipolową drugiego rzędu, indukowaną w spolaryzowanej elektrycznie kulistej próbce przy częstotliwości 2ω , możemy określić następująco [16]:

$$P_i^{2\omega}(E^0) = \frac{1}{V} \int M_i^{2\omega}(E^0) f(\tau, E^0) d\tau. \quad (11)$$

Funkcja rozkładu statystycznego $f(\tau, E^0)$ odnosi się w ogólności do całego ośrodka umieszczonego w stałym polu elektrycznym E^0 , kiedy jego mikroukłady (atomy, molekuly lub makromolekuly) znajdują się w konfiguracji τ (zmiennie konfiguracyjne τ określają zarówno położenia r , jak i orientację Ω mikroukładów). W przypadku niezbyt silnego pola E^0 możemy napisać w liniowym przybliżeniu [14]:

$$f(\tau, E^0) = f(\tau, 0) \left(1 + \frac{1}{kT} M_i E_{ei}^0 \right), \quad (12)$$

gdzie M_i jest całkowitym dipolowym momentem elektrycznym ośrodka w nieobecności zewnętrznych pól.

Elektryczny moment dipolowy $M_i^{2\omega}(E^0)$ indukowany w kuli o objętości V przy częstotliwości 2ω możemy przedstawić następującym rozwinięciem, z dokładnością do liniowej polaryzacji wywołanej stałym polem elektrycznym E^0

$$M_i^{2\omega}(E^0) = \frac{1}{4} (B_{ijk}^{2\omega} + C_{ijkl}^{2\omega} E_{el}^0 + \dots) E_{ei}^0 E_{ej}^0, \quad (13)$$

gdzie $B_{ijk}^{2\omega}$ i $C_{ijkl}^{2\omega}$ są tensorami nieliniowej polaryzowalności drugiego i trzeciego rzędu odnoszącymi się do całej kuli o objętości V .

Uwzględniając (12) i (13) możemy elektryczną polaryzację dipolową (11) zapisać w postaci wyraźnej:

$$P_i^{2\omega}(E^0) = \frac{1}{4V} \langle C_{ijkl}^{2\omega} + \frac{1}{kT} B_{ijk}^{2\omega} M_l \rangle E_{ei}^0 E_{ek}^0 E_{el}^0, \quad (11a)$$

gdzie symbol $\langle \rangle$ oznacza uśrednienie statystyczne z niezaburzoną funkcją rozkładu $f(\tau, 0)$.

Jeśli rozdzielimy całkowitą polaryzację elektryczną na część liniową P^L oraz część nieliniową P^{NL} , wówczas na zmianę polaryzacji możemy napisać w ogólności

$$\Delta P_i = \left\{ \delta_{ij} - \frac{4\pi}{3} \frac{\partial P_j^L}{\partial E_{ei}^0} \right\}^{-1} P_j^{NL} \quad (14)$$

albo uwzględniając znane równanie na tensor przenikalności elektrycznej

$$\varepsilon_{ij} - \delta_{ij} = 4\pi \frac{\partial P_i}{\partial E_j},$$

oraz związek (10)

$$\Delta P_i = \left(\frac{\varepsilon_{ij} + 2\varepsilon_e \delta_{ij}}{3\varepsilon_e} \right) P_j^{NL}. \quad (14a)$$

Porównując (11a) z fenomenologicznym wyrażeniem (3) oraz uwzględniając związek (14), otrzymujemy na nieliniową podatność elektryczną drugiego rzędu w obecności stałego pola elektrycznego,

$$\chi_{ijk}^{2\omega}(\mathbf{E}^0) = \frac{1}{4V} \langle C_{lmnp}^{2\omega} + \frac{1}{kT} B_{lmn}^{2\omega} M_p \rangle R_{ii}^{2\omega} R_{mj}^{\omega} R_{nk}^{\omega} R_{pq}^0 E_{eq}^0, \quad (15)$$

gdzie wprowadziliśmy tensorowe parametry pól elektrycznych:

$$R_{mj}^{\omega} = \frac{\varepsilon_{mj}^{\omega} + 2\varepsilon_0 \delta_{mj}}{3\varepsilon_0}, \dots \quad (16)$$

Jeśli anizotropia przenikalności elektrycznej jest do zaniedbania, to jest kiedy możemy położyć $\varepsilon_{mj}^{\omega} = \varepsilon_{\omega} \delta_{mj}$, wtedy wyrażenia (16) przyjmują postać

$$R_{mj}^{\omega} = \left(\frac{\varepsilon_{\omega} + 2\varepsilon_e}{3\varepsilon_e} \right) \delta_{mj}, \dots \quad (16a)$$

W przypadku ciała izotropowego należy po prawej stronie (15) wykonać średniowanie na wszystkie możliwe kierunki pól elektrycznych względem osi laboratoryjnego układu współrzędnych i otrzymamy w rezultacie znowu wyrażenie (5), w którym teraz składowe tensora podatności trzeciego rzędu mają postać

$$\begin{aligned} \chi_{xxxy}^{2\omega} &= \frac{L^{2\omega}}{120V} \left\langle 3C_{\alpha\alpha\beta\beta}^{2\omega} - C_{\alpha\beta\beta\alpha}^{2\omega} + \frac{1}{kT} (3B_{\alpha\alpha\beta}^{2\omega} M_{\beta} - B_{\alpha\beta\beta}^{2\omega} M_{\beta}) \right\rangle, \\ \chi_{yxxxy}^{2\omega} &= \frac{L^{2\omega}}{60V} \left\langle 2C_{\alpha\beta\beta\alpha}^{2\omega} - C_{\alpha\alpha\beta\beta}^{2\omega} + \frac{1}{kT} (2B_{\alpha\beta\beta}^{2\omega} M_{\alpha} - B_{\alpha\alpha\beta}^{2\omega} M_{\beta}) \right\rangle, \end{aligned} \quad (17)$$

gdzie oznaczyliśmy parametr makroskopowy:

$$L^{2\omega} = \left(\frac{\varepsilon_{2\omega} + 2\varepsilon_e}{3\varepsilon_e} \right) \left(\frac{\varepsilon_{\omega} + 2\varepsilon_e}{3\varepsilon_e} \right)^2 \left(\frac{\varepsilon_0 + 2\varepsilon_e}{3\varepsilon_e} \right). \quad (18)$$

W nieobecności dyspersji elektronowej spełniony jest związek (6a) redukujący nasz problem tylko do jednej składowej nieliniowej podatności

$$\chi_{yvv}^{2\omega}(E_y) = \frac{L^{2\omega}}{20V} \left\langle C_{\alpha\alpha\beta\beta}^{2\omega} + \frac{1}{kT} B_{\alpha\alpha\beta}^{2\omega} M_{\beta} \right\rangle E_y^0. \quad (19)$$

Wyrażenia (17) i (19) stosują się do dowolnego ciała izotropowego i mogą być zastosowane do rozmaitych przypadków specjalnych odzwierciedlających mikroskopowe mechanizmy odpowiedzialne za wytwarzanie drugiej harmonicznej.

3.1. Substancje dipolowe

Niech w objętości V znajduje się N jednakowych molekuł dipolowych, które nie zmieniają swoich własności optycznych ani elektrycznych podczas wzajemnego oddziaływania krótkiego zasięgu. W tym przypadku, parametry

makroskopowe w równaniu (19) możemy wyrazić przez odpowiadające im parametry molekularne:

$$M_a = \sum_{p=1}^N \mu_a^{(p)}, \quad B_{a\beta\gamma}^{2\omega} = \sum_{p=1}^N b_{a\beta\gamma}^{2\omega(p)},$$

$$C_{a\beta\gamma\delta}^{2\omega} = \sum_{p=1}^N c_{a\beta\gamma\delta}^{2\omega(p)}, \quad (20)$$

gdzie $\mu_a^{(p)}$ jest składową trwałego momentu elektrycznego p -tej molekuly, zaś $b_{a\beta\gamma}^{2\omega(p)}$ tensorem jej nieliniowej polaryzowalności drugiego rzędu wywołanej kwadratem oscylującego pola E^w . Tensor $c_{a\beta\gamma\delta}^{2\omega(p)}$ nieliniowej polaryzowalności trzeciego rzędu określa liniową zmianę tensora $b_{a\beta\gamma}^{2\omega(p)}$ wywołaną stałym polem elektrycznym E^0 .

Wobec (19) i (20) możemy napisać na nieliniową podatność cieczy:

$$\chi_{\nu\nu\nu}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{L^{2\omega}}{20V} \left\langle \sum_{p=1}^N c_{\alpha\alpha\beta\beta}^{2\omega(p)} + \frac{1}{kT} \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N b_{\alpha\alpha\beta}^{2\omega(p)} \mu_\beta^{(q)} \right\rangle E_y^0. \quad (21)$$

Za pomocą metod klasycznej mechaniki statystycznej ośrodków gęstych [17] możemy powyższe wyrażenie sprowadzić do postaci:

$$\chi_{\nu\nu\nu}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{\varrho L^{2\omega}}{20} \left(c_{\alpha\alpha\beta\beta}^{2\omega} + \frac{1}{kT} b_{\gamma\gamma\alpha}^{2\omega} \mu_\beta K_{\alpha\beta} \right) E_y^0, \quad (22)$$

gdzie wprowadziliśmy tensor kątowych korelacji molekularnych

$$K_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + \varrho \int c_{\alpha\beta}^{(pq)} g(\tau_{pq}) d\tau_{pq}. \quad (23)$$

Tutaj $c_{\alpha\beta}^{(pq)}$ jest cosinusem kąta, jaki oś α molekuly p tworzy z osią β molekuly q , natomiast $g(\tau_{pq})$ jest funkcją korelacji między molekułami p i q , których wzajemna konfiguracja jest τ_{pq} oraz $\varrho = N/V$ liczbą gęstości molekuł.

W nieobecności korelacji kątowych drugi człon tensora (23) znika i wtedy $K_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}$, co pociąga za sobą przejście wyrażenia (22) w wyrażenie słuszne dla stanu gazowego

$$\chi_{\nu\nu\nu}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{\varrho}{20} \left(c_{\alpha\alpha\beta\beta}^{2\omega} + \frac{1}{kT} b_{\alpha\alpha\beta}^{2\omega} \mu_\beta \right) E_y^0, \quad (22a)$$

gdzie położyliśmy również $L^{2\omega} = 1$, ponieważ $\varepsilon \simeq \varepsilon_e = 1$.

Widzimy, że w interpretacji mikroskopowej nieliniowe podatności fenomenologiczne substancji dipolowych składają się z dwóch części. Pierwsza część niezależna bezpośrednio od temperatury wynika z procesu czysto dystrybucyjnego, polegającego na nieliniowej polaryzacji powłoki elektronowej zachodzącej dla wszelkich symetrii molekularnych, ponieważ tensor $c_{a\beta\gamma\delta}$ ma różne od zera składowe nawet dla atomów w stanie podstawowym (efekt Voigta [6]). Drugi człon zależny bezpośrednio od temperatury, zgodnie z teorią Langevina [7], związany jest z procesem statystycznym reorientacji trwałych dipoli molekularnych w stałym polu elektrycznym.

Jeśli w ośrodku występują wzajemne oddziaływania dipolowych molekuł, wtedy przyjmując, że moment dipolowy skierowany jest wzdłuż osi symetrii molekuly sprowadzamy tensor korelacji (23) do parametru korelacji kątowych:

$$K = 1 + \rho \int \cos \theta_{pq} g(\tau_{pq}) d\tau_{pq} \quad (23a)$$

jaki Kirkwood [13] wprowadził do liniowej teorii dielektryków dipolowych, przy czym θ_{pq} jest kątem między kierunkami dipoli elektrycznych molekuł p i q .

Oprócz statystycznych korelacji krótkiego zasięgu opisanych parametrem (23a), Kirkwood [13] uwzględnił również zmiany momentu dipolowego wywołane wpływem otaczającego ośrodka otrzymując na podstawie modelu Onsagera wzór

$$\mu^* = \left(\frac{3\varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty} \right) \left(\frac{\varepsilon_\infty + 2}{3} \right) \mu, \quad (24)$$

w którym ε_0 i ε_∞ oznaczają przenikalności elektryczne cieczy dla częstości, odpowiednio zerowej i nieskończenie wielkiej.

Jeśli chcemy w wyrażeniu (22) uwzględnić również korelacje elektrostatyczne długiego zasięgu, wtedy należy wprowadzić do niego składową efektywnego momentu dipolowego (24). Zgodnie ze wzorem (24) mamy zawsze $\mu^* > \mu$, a więc siły dalekiego zasięgu powiększają temperaturową część podatności elektrycznej (22). Natomiast siły krótkiego zasięgu interweniujące poprzez parametr korelacji kątowych (23) mogą powiększać jak i pomniejszać nieliniową podatność elektryczną. Dzieje się tak dlatego, że na ogół dla molekuł, których moment dipolowy jest skierowany wzdłuż krótszej osi, jak w przypadku CHCl_3 , parametr korelacji jest większy od jedności, a mniejszy od jedności jest wtedy, gdy moment dipolowy leży wzdłuż dłuższej osi molekuly ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ lub $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$). Jeśli w szczególności przyjmiemy, że dana drobina oddziałuje tylko z jedną sąsiednią molekułą, wtedy parametr Kirkwooda (23a) przyjmuje następujące wartości zależne od kąta, jaki tworzą ze sobą dwa sprzężone dipole elektryczne

$$K = \begin{cases} 0 & \text{dla } \theta_{pq} = 180^\circ, \\ 1 & \text{dla } \theta_{pq} = 90^\circ, \\ 2 & \text{dla } \theta_{pq} = 0^\circ, \end{cases} \quad (23b)$$

a więc zmieniając się od zera dla antyrównoległej orientacji dipoli, do wartości 2 dla równoległej orientacji dipoli. Zatem w ośrodkach zgęszczonych rola reorientacji dipoli elektrycznych w wytwarzaniu drugiej harmonicznej zależy w znacznej mierze od budowy molekuł i rodzaju ich wzajemnego oddziaływania.

3.2. Substancje niedipolowe

W ośrodkach silnie zgęszczonych istnieją elektryczne pola molekularne F nawet wtedy, kiedy nie działają na ośrodek żadne pola zewnętrzne. Dzięki fluktuacjom pól molekularnych mogą powstać w molekułach niedipolowych

indukowane momenty elektryczne wyższych rzędów. W ten sposób w obszarach o rozmiarach molekularnych naruszona zostaje symetria zgodnie z wyrażeniami [8], [18]

$$M_{\alpha} = \sum_{p=1}^N \alpha_{\alpha\beta}^{(p)} F_{\beta}^{(p)} + \dots,$$

$$B_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega} = \sum_{p=1}^N c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{2\omega(p)} F_{\delta}^{(p)} + \dots, \quad (25)$$

w których $\alpha_{\alpha\beta}^{(p)}$ oznacza tensor liniowej polaryzowalności elektrycznej wywołanej w molekułe p polem elektrycznym $F^{(p)}$ sąsiednich molekuł ośrodka.

Podstawiając (25) do (19) oraz zaniedbując dla prostoty anizotropie tensorów $\alpha_{\alpha\beta}$ i $c_{\alpha\beta\gamma\delta}$ otrzymujemy:

$$\chi_{\nu\nu\nu}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{\rho}{4} c^{2\omega} L^{2\omega} \left(1 + \frac{\alpha}{kT} \langle F^2 \rangle \right), \quad (26)$$

gdzie $c^{2\omega} = c_{\alpha\alpha\beta\beta}^{2\omega}/5$ i $\alpha = \alpha_{\beta\beta}/3$ oznaczają średnią nieliniową i liniową elektryczną polaryzowalność molekuły, zaś $\langle F^2 \rangle$ oznacza średnią statystyczną wartość kwadratu elektrycznego pola molekularnego.

Wyrażenie (26) pokazuje, że również w cieczach niedipolowych istnieje temperaturowa część nieliniowej podatności elektrycznej wywołana reorientacją dipoli elektrycznych, indukowanych w molekułach, przez pola elektryczne bezpośrednio je otaczających molekuł ośrodka.

W przypadku molekuł osiowo-symetrycznych posiadających trwały elektryczny moment kwadrupolowy Θ (np. molekuły H_2 , CO_2) mamy [18]

$$\langle F^2 \rangle = \Theta^2 \langle r^{-8} \rangle, \quad (27)$$

gdzie średnia statystyczna wartość $\langle r^{-8} \rangle$ wynika z określenia [19]

$$\langle r^{-n} \rangle = 4\pi\rho \int r^{-n} g(r) r^2 dr, \quad (28)$$

dla $n = 8$, przy czym $g(r)$ oznacza funkcję radialnego rozkładu [17].

Wyrażenie (26) stosuje się również do molekuł o symetrii tetraedycznej (CH_4 , CCl_4), które posiadają różny od zera dopiero moment oktopolowy Ω_{123} , wywołujący średni kwadrat pola elektrycznego [18]:

$$\langle F^2 \rangle = \frac{16}{5} \Omega_{123}^2 \langle r^{-10} \rangle. \quad (29)$$

Średnie statystyczne wartości (28) mogą być obliczone numerycznie zarówno dla gazów rzeczywistych, jak i dla cieczy, w przypadku których możemy stosować z wystarczającą dokładnością model Kirkwooda [20] sztywnych kul o średnicach d i objętości $v = \pi d^3/6$ prowadzący do prostego wyniku [19]:

$$\langle r^{-n} \rangle = \frac{4\pi\rho}{n-3} \left(\frac{\pi}{6V} \right)^{(n-3)/3}; \quad n \geq 4. \quad (28a)$$

Uwzględnienie powyższych korelacji multipoli elektrycznych poprawia znacznie zgodność teorii z pomiarami Mayera [5] dla H_2 , O_2 i CCl_4 .

4. Molekularno-statystyczna teoria dla silnego pola elektrycznego

Rozważmy teraz przypadek, kiedy izotropowy ośrodek poddany jest działaniu bardzo silnego pola elektrycznego E^0 . Dla prostoty przyjmujemy teraz, że mikroukłady nie oddziałują ze sobą i posiadają symetrię osiową (oś 3 jest osią symetrii, wzdłuż której leży moment dipolowy μ_3). W ten sposób orientacja trwałych dipoli elektrycznych w polu E^0 określona jest bezwymiarowym parametrem Langevina-Debye'a [7, 9]:

$$p = \frac{\mu_3 E_y^0}{kT}, \quad (30)$$

zaś orientacja indukowanych dipoli elektrycznych parametrem Langevina [7]:

$$q = \frac{|a_{33} - a_{11}|}{2kT} E_y^{02}, \quad (31)$$

w którym a_{33} i a_{11} określają składowe tensora liniowej polaryzowalności wzdłuż osi symetrii mikroukładu i prostopadle do niej.

Oba parametry (30) i (31) wchodzą do funkcji rozkładu Maxwella-Boltzmana [10]

$$f(\vartheta, E_y^0) = \frac{\exp(p \cos \vartheta \pm q \cos^2 \vartheta)}{\int \exp(p \cos \vartheta \pm q \cos^2 \vartheta) d\Omega} \quad (32)$$

opisującej stopień reorientacji mikroukładu wywołanej stałym polem elektrycznym E_y^0 w elementarnym kącie bryłowym $d\Omega$, przy czym ϑ jest kątem między osią symetrii mikroukładu a kierunkiem pola E_y^0 .

Znak „plus“ w funkcji (5) odnosi się do wydłużonych mikroukładów posiadających dodatnią anizotropię elektryczną ($a_{33} - a_{11} > 0$), zaś znak „minus“ do mikroukładów o ujemnej anizotropii elektrycznej ($a_{33} - a_{11} < 0$).

W nieobecności korelacji molekularnych możemy tensor fenomenologicznej podatności nieliniowej $\chi_{ijk}^{2\omega}(E_y^0)$ wyrazić przez wielkości molekularne w sposób następujący [10]

$$\chi_{ijk}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{\rho}{4} \int (b_{ijk}^{2\omega} + c_{ijk}^{2\omega} E_y^0 + \dots) f(\vartheta, E_y^0) d\Omega. \quad (33)$$

Oczywiście tensor $b_{ijk}^{2\omega}$ posiada różne od zera składowe dla mikroukładów, które w stanie podstawowym nie mają środka inwersji (np. symetrie grup punktowych C_{2v} , C_{3v} etc), natomiast tensor $c_{ijk}^{2\omega}$ posiada różne od zera składowe dla wszelkich symetrii molekularnych włączając w to atomy o symetrii sferycznej w stanie podstawowym. Dla niskich symetrii molekularnych ilość niezależnych składowych tensorów $b_{ijk}^{2\omega}$ i $c_{ijk}^{2\omega}$ jest dość znaczna, przeto ograniczymy się dalej tylko do mikroukładów osiowo-symetrycznych o symetriach grup punktowych C_{3v} (np. NH_3 , CH_3Cl , CH_3I), C_{4v} (np. BrF_5) oraz $C_{\infty v}$ (CO , HCl , HCN , N_2O).

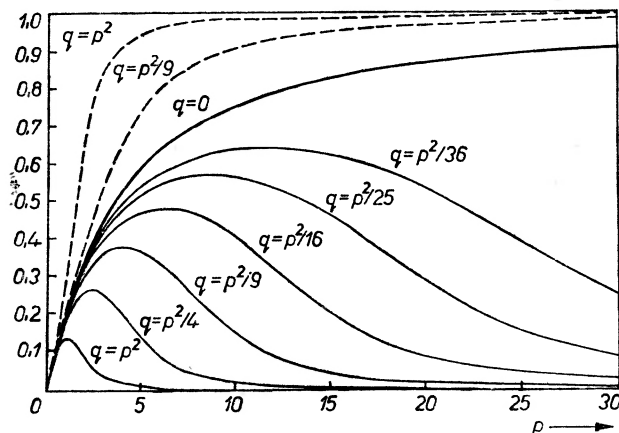
4.1. Elektryczna reorientacja mikroukładów.

Przyjmujemy najpierw, że przyłożone do ośrodka stałe pole elektryczne powoduje tylko samą reorientację mikroukładów określoną funkcją rozkładu (32) bez udziału efektu dystorsyjnego określonego drugim członem $c_{ijk}^{2\omega} E_y^0$ w wyrażeniu (33). Przy tym ograniczeniu i poczynionych poprzednio założeniach, otrzymujemy na podstawie (32) i (33)

$$\chi_{xzy}^{2\omega}(E_y^0)_R = \frac{\rho}{8} \{ (b_{333}^{2\omega} - b_{113}^{2\omega}) L_1(p, \pm q) - (b_{333}^{2\omega} - 3b_{113}^{2\omega}) L_3(p, \pm q) \},$$

$$\chi_{yzy}^{2\omega}(E_y^0)_R = \frac{\rho}{4} \{ 3b_{113}^{2\omega} L_1(p, \pm q) + (b_{333}^{2\omega} - 3b_{113}^{2\omega}) L_3(p, \pm q) \}, \quad (34)$$

gdzie występują uogólnione funkcje Langevina nieparzystego rzędu $L_1(p, \pm q)$ i $L_3(p, \pm q)$ określone analitycznie w pracach [21] i wykreślone na rysunkach 3 i 4 w zależności od p przy poszczególnych wartościach $q = p^2/n$ dla $n = 1, 4, 9, 16, 25, 36, \dots$

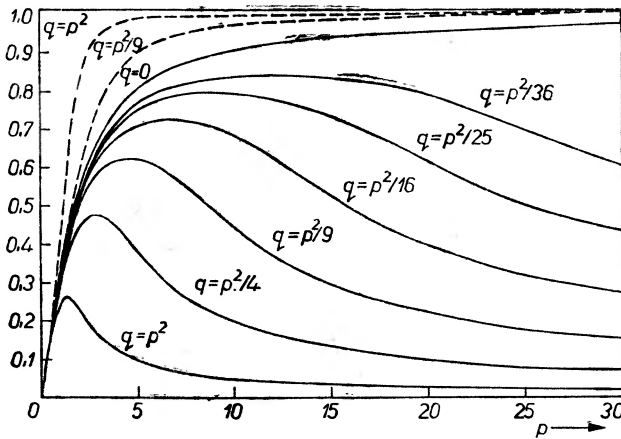


Rys. 3. Wykresy funkcji Langevina $L_1(p, \pm q)$ w zależności od parametrów reorientacji p i q . Powyżej krzywej $L_1(p, 0)$ dla molekuł dipolowych niepolaryzowalnych ($q = 0$) przebiegają krzywe przerywane dla molekuł o dodatniej anizotropii $-L_1(p, +q)$, natomiast poniżej przebiegają krzywe funkcji $L_1(p, -q)$ odnoszące się do molekuł o anizotropii ujemnej

W przypadku mikroukładów wydłużonych (dodatnie anizotropie) zarówno trwałe dipole elektryczne, jak ich indukowane dipole mają zgodną tendencję do orientowania się wzdłuż kierunku pola elektrycznego E^0 , w wyniku czego przy wzroście pola i wartości parametru q wartości funkcji $L_1(p, +q)$ i $L_3(p, +q)$ zmierzają bardzo szybko od zera do granicznej wartości 1, określającej stan pełnego nasycenia elektrycznego orientacji mikroukładów (krzywe przerywane na rys. 3 i 4).

W przypadku mikroukładów o ujemnej anizotropii mamy zupełnie inną sytuację. W tym przypadku, jeśli trwały moment dipolowy μ skierowany jest wzdłuż osi symetrii mikroukładu, to polaryzowalność a_{33} wzdłuż tej osi jest

mniejsza od polaryzowalności a_{11} — prostopadłej do osi symetrii. W ten sposób moment siły trwałych dipoli elektrycznych stara się zorientować mikroukład równoległe do pola elektrycznego, natomiast indukowane dipole orientują mikroukład prostopadłe do kierunku pola E^0 . Ze wzrostem natężenia E^0 po-



Rys. 4. Wykresy funkcji Langevina $L_3(p, \pm q)$ w zależności od parametrów reorientacji p i q . Powyżej krzywej $L_3(p, 0)$ dla molekuł dipolowych niepolaryzowalnych ($q = 0$) przebiegają krzywe przerywane dla molekuł o dodatniej anizotropii $-L_3(p, +q)$, natomiast poniżej przebiegają krzywe funkcji $L_1(p, -q)$ odnoszące się do molekuł o anizotropii ujemnej

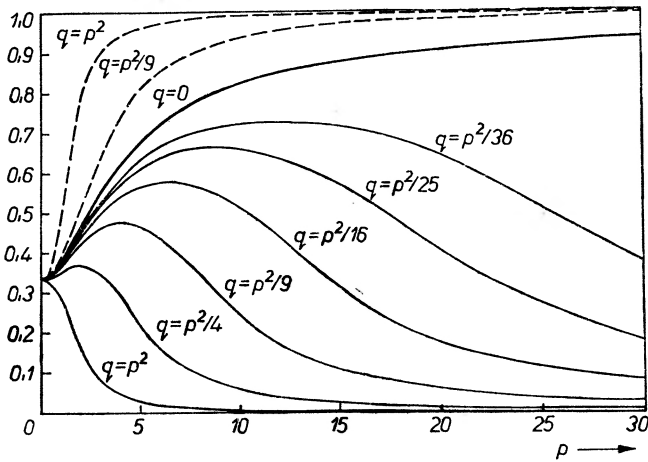
większającym parametr indukowanego dipola (31) mikroukład przechodzi od orientacji równoległej do prostopadłej względem kierunku pola E^0 . W wyniku takiego przeorientowania mikroukładów, ze wzrostem pola E^0 funkcje Langevina $L_1(p, -q)$ i $L_3(p, -q)$ obniżają swoje wartości i zmierzają szybko do zera ze wzrostem parametru reorientacji q indukowanych dipoli (krzywe ciągłe na rys. 3 i 4, poniżej krzywej dla $q = 0$).

4.2. Krzyżowy efekt dystorsyjno-reorientacyjny

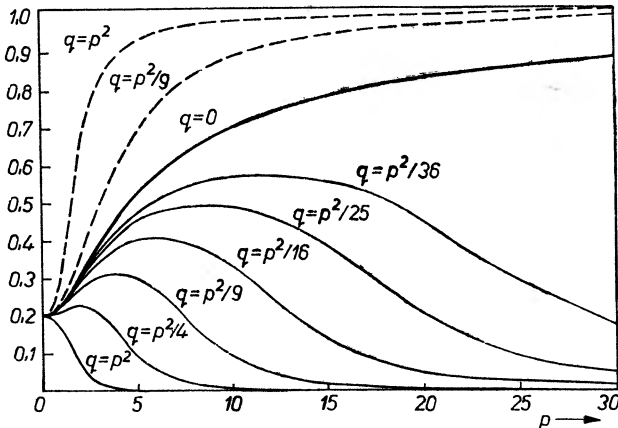
W dostatecznie silnym polu elektrycznym E^0 zachodzi nie tylko reorientacja mikroukładów, ale również ich deformacja elektronowa przejawiająca się w naszym przypadku w liniowej zmianie tensora $b_{ijk}^{2\omega}$ opisanej drugim członem prawej strony rozwinięcia (33). Biorąc ponadto pod uwagę, że ten dystorsyjny proces jest w ogólności sprzężony z efektem reorientacji mikroukładów poprzez funkcję rozkładu, otrzymujemy ostatecznie w nieobecności dyspersji elektronowej

$$\chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{\rho}{24} \{ c_{1111}^{2\omega} + 3c_{1133}^{2\omega} + (2c_{1111}^{2\omega} - 15c_{1133}^{2\omega} + 3c_{3333}^{2\omega})L_2(p, \pm q) - \\ - 3(c_{1111}^{2\omega} - 6c_{1133}^{2\omega} + c_{3333}^{2\omega})L_4(p, \pm q) \} E_y^0,$$

$$\chi_{yyv}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{\rho}{4} \{ c_{1111}^{2\omega} + 2(3c_{1133}^{2\omega} - c_{1111}^{2\omega})L_2(p, \pm q) + \\ + (c_{1111}^{2\omega} - 6c_{1133}^{2\omega} + c_{3333}^{2\omega})L_4(p, \pm q) \} E_y^0, \quad (35)$$



Rys. 5. Wykresy funkcji Langevina $L_2(p, \pm q)$ w zależności od parametrów reorientacji p i q . Powyżej krzywej $L_2(p, 0)$ dla molekuł dipolowych niepolaryzowalnych ($q = 0$) przebiegają krzywe przerywane dla molekuł o dodatniej anizotropii $-L_2(p, +q)$, natomiast poniżej przebiegają krzywe funkcji $L_2(p, -q)$ odnoszące się do molekuł o anizotropii ujemnej



Rys. 6. Wykresy funkcji Langevina $L_4(p, \pm q)$ w zależności od parametrów reorientacji p i q . Powyżej krzywej $L_4(p, 0)$ dla molekuł dipolowych niepolaryzowalnych ($q = 0$) przebiegają krzywe przerywane dla molekuł o dodatniej anizotropii $-L_4(p, +q)$, natomiast poniżej przebiegają krzywe funkcji $L_4(p, -q)$ odnoszące się do molekuł o anizotropii ujemnej

gdzie teraz występują uogólnione funkcje Langevina parzystego rzędu [21] $L_2(p, \pm q)$ i $L_4(p, \pm q)$ wykreślone w zależności od parametrów reorientacji p i q na rys. 5 i 6.

W nieobecności reorientacji elektrycznej ($p = q = 0$) parzyste funkcje Langevina są różne od zera przyjmując wartości $L_2(0) = 1/3$ i $L_4(0) = 1/5$, wobec czego wyrażenia (35) redukują się do procesu czysto dystorsyjnego

$$\begin{aligned}\chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0) &= \frac{\varrho}{180} (3c_{3333}^{2\omega} + 8c_{1111}^{2\omega} + 12c_{1133}^{2\omega}) E_y^0, \\ \chi_{yyv}^{2\omega}(E_y^0) &= \frac{\varrho}{60} (3c_{3333}^{2\omega} + 8c_{1111}^{2\omega} + 12c_{1133}^{2\omega}) E_y^0.\end{aligned}\quad (36)$$

Widzimy, że efekt czysto dystorsyjny zależy w tym przybliżeniu liniowo od pola E_y^0 i składowe tensora podatności (36) spełniają relacje symetrii (6) i (7).

W bardzo silnych polach elektrycznych efekt dystorsyjny zmieniony jest przez reorientację mikroukładów zgodnie z wzorami (35). Z wykresów 5 i 6 widzimy, że parzyste funkcje Langevina rosną szybko do nasycenia ze wzrostem pola dla mikroukładów wydłużonych (krzywe parzyste) i równie szybko maleją do zera dla mikroukładów dyskowych (krzywe ciągłe poniżej krzywych dla $q = 0$). W przeciwieństwie do rozważanego poprzednio przypadku 4.1 musimy teraz pamiętać, że proces reorientacyjny zgodnie z wyrażeniami (35) modyfikuje tylko odpowiednio proces dystorsyjny, który, jak widzimy na podstawie (36), występuje w słabym polu niezależnie od reorientacji molekularnej.

Jeśli w wyrażeniach (35) położymy $p = 0$, wtedy stosują się one dla mikroukładów niedipolowych osiowo-symetrycznych o symetriach grup punktowych $D_{6h}(C_6H_6)$ oraz $D_{\infty h}(H_2, O_2, CO_2, CS_2)$. Oczywiście, dla takich molekuł ze środkiem symetrii składowe podatności (34) znikają.

4.3. Optyczna reorientacja molekularna

Elipsoidy polaryzowalności mikroukładów doznają reorientacji również w polu elektrycznym światła laserowego, a nawet jej nasycenia optycznego, jeśli natężenie wiązki laserowej jest bardzo duże [22, 23]. W świetle przeprowadzonych dotąd rozważań staje się oczywiste, że wpływ reorientacji optycznej na składowe tensora $\chi_{ijk}^{2\omega}$ w ciałach izotropowych może mieć miejsce tylko w obecności stałego pola elektrycznego powodującego indukowaną anizotropię ośrodka. Dla częstości optycznych nie występuje reorientacja trwałych dipoli i ma miejsce tylko orientacja indukowanych dipoli określonych parametrem analogicznym do (31)

$$q_y^\omega = \frac{|\alpha_{33}^\omega - \alpha_{11}^\omega|}{2kT} I_y, \quad (31a)$$

gdzie $I_y = E_y^\omega E_y^{-\omega}/2$ oznacza natężenie światła laserowego liniowo spolaryzowanego z drganiami wzdłuż kierunku pola elektrycznego E_y^0 . Jednakże w tym przypadku według (8) mierzyć będziemy tylko składową polaryzacji

$$P_y^{2\omega}(E_y^0) = \chi_{yyv}^{2\omega}(E_y^0) E_y^\omega E_y^\omega; \quad (37)$$

przy czym w wyrażeniach (34) i (35) na składową $\chi_{yyv}^{2\omega}(E_y^0)$ należy w funkcjach Langevina dodać do parametru q reorientacji elektrycznej indukowanych dipoli dodatkowy parametr (31a) orientacji optycznej w świetle o natężeniu I_y . W ten sposób nałożenie się orientacji optycznej na orientację elektryczną po-

większy jeszcze bardziej wartość polaryzacji (37) dla mikroukładów pałeczkowatych, zaś jej szybsze zmniejszanie dla mikroukładów dyskowych.

Zwykle w doświadczeniu, aby nie wywołać przebiecia dielektrycznego, nie możemy stosować zbyt silnych stałych pól elektrycznych, wobec czego w substancjach molekularnych reorientacja elektryczna jest dość słaba i możemy ograniczyć się z wystarczającą dokładnością do liniowej zależności $\chi_{ijk}^{2\omega}$ od E_y^0 . To ograniczenie może na ogół nie dotyczyć pola elektrycznego światła laserowego, które może być duże i spowodować znaczne uporządkowanie lub nasycenie optyczne jeszcze przed wystąpieniem przebiecia optycznego. Oczywiście teraz przy obliczeniu funkcji rozkładu statystycznego (32) musimy uwzględnić rodzaj polaryzacji wiązki laserowej. I tak jeśli światło laserowe rozchodzące się wzdłuż osi z jest kołowo spolaryzowane, wtedy składowe podatności spełniają relacje symetrii (6) i (7), przy czym oba przyczynki mają postać następującą:

$$\chi_{xzy}^{2\omega}(E_y^0)_R = \frac{\rho\mu_3}{32kT} \{b_{113}^{2\omega} + b_{333}^{2\omega} + 2(b_{113}^{2\omega} - b_{333}^{2\omega})L_2(\mp q_c^{\omega}) + (b_{333}^{2\omega} - 3b_{113}^{2\omega})L_4(\mp q_c^{\omega})\} E_y^0, \quad (38)$$

$$\chi_{xzy}^{2\omega}(E_y^0)_D = \frac{\rho}{288} \{25c_{1111}^{2\omega} - 30c_{1313}^{2\omega} + 9c_{3333}^{2\omega} + 2(42c_{1313}^{2\omega} - 5c_{1111}^{2\omega} - 9c_{3333}^{2\omega})L_2(\mp q_c^{\omega}) + 9(c_{1111}^{2\omega} - 6c_{1313}^{2\omega} + c_{3333}^{2\omega})L_4(\mp q_c^{\omega})\} E_y^0, \quad (39)$$

gdzie teraz parametr reorientacji optycznej ma postać:

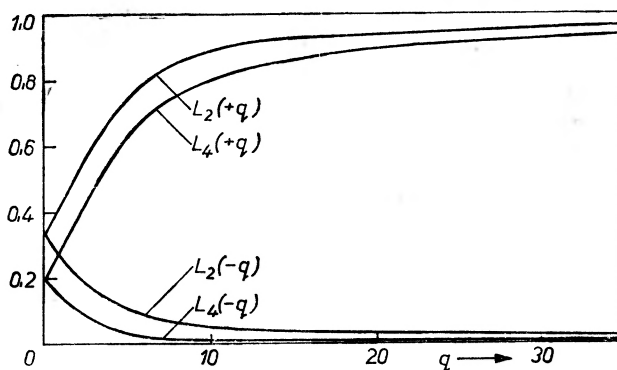
$$q_c^{\omega} = \frac{|a_{33}^{\omega} - a_{11}^{\omega}|}{4kT} (I_+ + I_-); \quad (31b)$$

I_+ i I_- określają natężenie światła odpowiednio dla drgań prawoskrętnych i lewoskrętnych. We wzorach (38) i (39) mikroukładowi pałeczkowatym odpowiada teraz górny znak „minus“, a mikroukładowi dyskowemu dolny znak „plus“. To odwrócenie znaków wiąże się z tym, że w przypadku światła kołowo spolaryzowanego mikroukłady mają tendencję do orientowania się swoimi osiami symetrii wzdłuż kierunku propagacji światła, który jest kierunkiem indukowanej osi optycznej ciała izotropowego. Mikroukłady w kształcie pałeczek ustawiają się tak, że ich dłuższa oś, która jest osią symetrii, ma tendencję prostopadłą do płaszczyzny drgań światła, w której leżą krótsze osie mikroukładu co powoduje, że funkcje orientacji $L_2(-q_c)$ i $L_4(-q_c)$ maleją do zera w przypadku nasycenia (rys. 7). W przypadku mikroukładów płytkowych mamy odwrotną symetrię, bowiem w płaszczyźnie drgań wektora świetlnego leżą dłuższe osie mikroukładu, zaś ich krótsze osie symetrii ustawiają się w kierunku propagacji światła, co prowadzi do wzrostu funkcji orientacji $L_2(+q_c)$ i $L_4(+q_c)$, które w nasyceniu zmierzają do wartości 1. Powyższe rozważania wraz z wzorami (38) i (39) zachowują swoją ważność również dla światła naturalnego o natężeniu $I_n = I_x + I_y$, kiedy należy w parametrze (31b) zastąpić $I_+ + I_-$ przez I_n .

Jeśli światło padające na ośrodek wzdłuż osi z jest liniowo spolaryzowane z drganiami w kierunku pola elektrycznego E_y^0 , to wtedy zgodnie z równaniem (8) mierzymy tylko składową podatności:

$$\chi_{yvv}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{\rho\mu_3}{4kT} \{3b_{113}^{2\omega}L_2(\pm q_y^0) + (b_{333}^{2\omega} - 3b_{113}^{2\omega})L_4(\pm q_y^0)\} E_y^0, \quad (40)$$

gdzie parametr reorientacji optycznej q_y^0 określony jest przez (31a).



Rys. 7. Wykresy parzystych funkcji Langevina w zależności od parametru q optycznej reorientacji molekuł

W drugim przypadku, gdy drgania liniowo spolaryzowanego światła zachodzą prostopadłe do pola E_y^0 (wzdłuż osi x), wtedy zgodnie z równaniem (8) mierzymy tylko następującą składową podatności nieliniowej:

$$\chi_{yxx}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{\rho\mu_3}{8kT} \{b_{113}^{2\omega} + (b_{333}^{2\omega} - 4b_{113}^{2\omega})L_2(\pm q_x^0) - (b_{333}^{2\omega} - 3b_{113}^{2\omega})L_4(\pm q_x^0)\} E_y^0, \quad (41)$$

gdzie parametr q_x^0 określa wyrażenie (31a), jeśli zastąpimy w nim I_y przez I_x .

5. Zastosowania i dyskusja

5.1. Relacje symetrii makroskopowej i mikroskopowej

Jeśli reorientacja mikroukładów w polu elektrycznym E^0 nie jest zbyt duża ($p < 1$, $q < 1$), wtedy funkcje Langevina dają się wyrazić w wystarczającym przybliżeniu szeregami [21]:

$$\begin{aligned} L_1(p, \pm q) &= \frac{p}{3} - \frac{p^3}{45} \pm \frac{4pq}{45} + \dots, \\ L_2(p, \pm q) &= \frac{1}{3} + \frac{2p^2}{45} \pm \frac{4q}{45} + \dots, \\ L_3(p, \pm q) &= \frac{p}{5} - \frac{p^3}{105} \pm \frac{8pq}{105} + \dots, \\ L_4(p, \pm q) &= \frac{1}{5} + \frac{4p^2}{105} \pm \frac{8q}{105} + \dots, \end{aligned} \quad (42)$$

Jeśli powyższe rozwinięcia podstawimy do (34) i (35), wtedy w liniowym przybliżeniu względem pola E_y^0 spełnione będą relacje symetrii (6) i (7), przy czym przyczynek pochodzący tylko od efektu dystorsyjnego określony jest przez (36), zaś drugi przyczynek wywołany procesem reorientacji dipoli jest

$$\chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0)_R = \frac{1}{3} \chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0)_R = \frac{\rho\mu_3}{60kT} (b_{333}^{2\omega} + 2b_{113}^{2\omega}) E_y^0. \quad (43)$$

W przypadku pełnego uporządkowania wszystkich mikroukładów wzdłuż pola ($p \rightarrow \infty$, $q \rightarrow \infty$, kiedy pole jest silne lub znaczne momenty dipolowe i polaryzowalności mikroukładów) funkcje Langevina szybko zbiegają do 1 dla dodatniej anizotropii i wzory (34) oraz (35) redukują się do postaci

$$\begin{aligned} \chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0) &= \frac{\rho}{4} (b_{113}^{2\omega} + c_{1133}^{2\omega}) E_y^0, \\ \chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0) &= \frac{\rho}{4} (b_{333}^{2\omega} + c_{3333}^{2\omega}) E_y^0. \end{aligned} \quad (44)$$

W przypadku pełnego uporządkowania mikroukładów o ujemnej anizotropii funkcje Langevina zbiegają do zera, wobec czego składowe (34) znikają, zaś składowe (35) redukują się do postaci

$$\begin{aligned} \chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0)_D &= \frac{\rho}{24} (c_{1111}^{2\omega} + 3c_{1133}^{2\omega}) E_y^0, \\ \chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0)_D &= \frac{\rho}{4} c_{1111}^{2\omega} E_y^0. \end{aligned} \quad (45)$$

Gdybyśmy w obu przypadkach zażądali spełnienia relacji symetrii makroskopowej (6) i (7), wtedy pociągnęłoby to za sobą konieczność spełnienia następujących relacji mikroskopowych dla indywidualnych mikroukładów

$$b_{333}^{2\omega} = 3b_{113}^{2\omega}, \quad (46)$$

$$c_{3333}^{2\omega} = c_{1111}^{2\omega} = 3c_{1133}^{2\omega}. \quad (47)$$

Warto tutaj odnotować, że relacje symetrii (47) spełnione są ściśle tylko dla symetrii sferycznej (np. atomów w stanie podstawowym w nieobecności dyspersji i absorpcji elektronowej). Relacje symetrii Bloembergena [8], [10], które podaliśmy tutaj dla składowych tensora nieliniowej podatności $\chi_{ijk}^{2\omega}(E_y^0)$ w postaci (6) spełnione są, jak widzieliśmy, ściśle w przybliżeniu liniowym względem pola E^0 , przy zaniedbaniu dyspersji elektronowej. W przypadku bardzo silnego pola elektrycznego E^0 relacje symetrii (6) i (7) nie są na ogół spełnione. W przypadku nasycenia elektrycznego wyrażenia (44) i (45) sugerują, że symetria własności elektro-optycznych indywidualnych mikroukładów utożsamia się z symetrią mikroskopową ciała izotropowego jako całości, które w obecności pola elektrycznego uzyskuje symetrię typu $C_{\infty v}$. Wniosek ten wydaje się dość oczywisty, bowiem przy zgodnym uporządkowaniu wszystkich mikroukładów wzdłuż pola, własności ciała jako całości powinny pokrywać się z własno-

ściami mikroukładów. Wszystkie odstępstwa od stanu uporządkowanego mają zgodnie z wyrażeniami (34) i (35) charakter statystyczny i mogą dostarczyć również informacji o nieliniowych własnościach elektro-optycznych indywidualnych mikroukładów.

Jeśli dla mikroukładów asymetrycznych przyjmiemy relację (46), zaś zamiast relacji (47) następującą:

$$c_{133}^{2\omega} = \frac{1}{6} (c_{1111}^{2\omega} + c_{3333}^{2\omega}), \quad (47a)$$

wtedy wyrażenia (34) i (35) upraszczają się do postaci:

$$\chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0)_R = 3\chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0)_R = \frac{\rho}{4} b_{333}^{2\omega} L_1(p, \pm q), \quad (48)$$

$$\chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0)_D = 3\chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0)_D = \frac{\rho}{12} \{c_{3333}^{2\omega} + 2c_{1111}^{2\omega} + 2(c_{3333}^{2\omega} - c_{1111}^{2\omega})\Phi(p, \pm q)\} E_y^0. \quad (49)$$

W wyrażeniu (49) pojawiła się funkcja reorientacji [24, 25]

$$\Phi(p, \pm q) = \frac{3}{2} L_2(p, \pm q) - \frac{1}{2}, \quad (50)$$

która określa znany efekt Kerra w silnym stałym polu elektrycznym [24]:

$$n_{\parallel} - n_{\perp} = \frac{2\pi}{n} \rho (a_{33}^{\omega} - a_{11}^{\omega}) \Phi(p, \pm q), \quad (51)$$

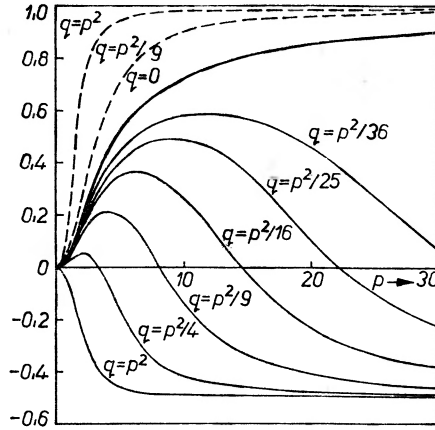
gdzie n jest współczynnikiem załamania ośrodka w nieobecności pola elektrycznego, zaś $n_{\parallel} = n_y$ i $n_{\perp} = n_x$ są współczynnikami załamania dla drgań wektora świetlnego E^{ω} równoległych i odpowiednio prostopadłych do wektora E_y^0 .

Widzimy, że przy zastosowaniu relacji symetrii (46) przyczynek reorientacyjny (48) nieliniowej podatności optycznej ma charakter izotropowy i jego zależność od pola elektrycznego określona jest funkcją Langevina $L_1(p, \pm q)$, a więc analogicznie jak nasycenie elektryczne statycznej polaryzacji gazów dipolowych w znanej teorii dielektryków Debyea [9]. Założenie relacji symetrii (47a) spowodowało, że przyczynek dystorsyjny (49) rozdzielił się na część izotropową $c_{3333}^{2\omega} + 2c_{1111}^{2\omega}$, niezależną od procesu reorientacji, oraz drugą część anizotropową, która związana jest z procesem reorientacji molekularnej w ten sam sposób jak indukowana stałym polem elektrycznym dwójłomność optyczna ośrodka (51). Przebieg funkcji reorientacji (50) przedstawia rys. 8, z którego widzimy, że dla mikroukładów o dodatniej anizotropii funkcja $\Phi(p, +q)$ rośnie ze wzrostem pola i parametrem q , do wartości granicznej 1, natomiast dla mikroukładów o ujemnej anizotropii, funkcja $\Phi(p, -q)$ spada ze wzrostem pola i przy określonej wartości q doznaje odwrócenia znaku dążąc w stanie nasycenia do wartości $-\frac{1}{2}$. Wykresy funkcji (50) w zależności od $p^2 \pm 2q$ podane są w pracach [24]–[26].

Rozważmy jeszcze przypadek, gdy stałe pole elektryczne E^0 jest niezbyt silne, natomiast pole elektryczne E^{ω} światła laserowego bardzo silne, które wy-

wołując reorientację optyczną mikroukładów modyfikuje nieliniowe podatności, jak to widać np. ze wzorów (38) i (39). Ograniczymy się dalej tylko do przy- czynku reorientacyjnego (38), który wobec relacji (46) upraszcza się do

$$\chi_{xy}^{2\omega}(E_y^0)_R = \frac{\rho b_{113}^2 \mu_3}{12 k T} \{1 - \Phi(\mp q_c^0)\} E_y^0, \quad (52)$$



Rys. 8. Wykresy funkcji dwójłomności $\Phi(p, \pm q)$ w zależności od parametrów p i q . Powyżej krzywej $\Phi(p, 0)$ przebiegają krzywe przerywane funkcji $\Phi(p, +q)$ dla mikroukładów wydłużonych, zaś poniżej przebiegają krzywe ciągłe funkcji $\Phi(p, -q)$ dla mikroukładów w kształcie dysków lub płytek

gdzie $\Phi(\mp q_c^0)$ jest funkcją reorientacji mikroukładów w polu elektrycznym światła laserowego kołowo spolaryzowanego określoną przez (50) dla $p = 0$ i $q = -q_c^0$.

Funkcja $\Phi(\mp q_c^0)$ określa nieliniową zmianę kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji Θ , wywołaną silnym światłem laserowym kołowo spolaryzowanym w substancjach optycznie aktywnych [27]:

$$\frac{\Theta - \Theta_0}{\Theta_0} = \frac{(2g_{33} - g_{11} - g_{22})}{2(g_{11} + g_{22} + g_{33})} \Phi(\mp q_c^0), \quad (53)$$

gdzie Θ_0 jest kątem skręcenia płaszczyzny polaryzacji w nieobecności silnego światła laserowego, zaś g_{11} , g_{22} i g_{33} są wartościami głównymi tensora $g_{\alpha\beta}$ naturalnej giracji [15].

Biorąc pod uwagę własności przedstawionej na wykresie 9 funkcji $\Phi(\pm q)$ widzimy, że reorientacja optyczna powiększa nieliniową podatność (52) w przypadku mikroukładów cygarowych, natomiast zmniejsza je do zera w przypadku mikroukładów dyskowych.

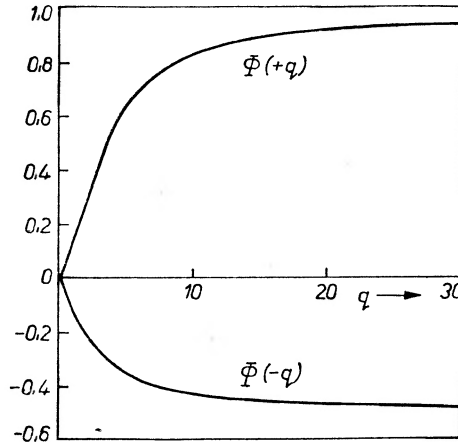
W przypadku światła liniowo spolaryzowanego z drganiami równoległymi do stałego pola elektrycznego (osi y) otrzymujemy na podstawie (40)

$$\chi_{yvy}^{2\omega}(E_y^0)_R = \frac{\rho b_{113}^2 \mu_3}{4 k T} \{1 + 2\Phi(\pm q_c^0)\} E_y^0. \quad (54)$$

Podobnie wyrażenie (41) dla światła z drganiami prostopadłymi do E_y^0 (oś x)

$$\chi_{yxz}^{2\omega}(E_y^0)_R = \frac{\rho b_{113}^{2\omega}}{12kT} \{1 - \Phi(\pm q_x^{\omega})\} E_y^0. \quad (55)$$

Występujące w wyrażeniach (53) i (54) funkcje reorientacji $\Phi(\pm q_y)$ i $\Phi(\pm q_x)$, których przebieg przedstawia wykres 9, określają dwójłomność optyczną, jaka może być indukowana w ośrodku przez silne światło laserowe liniowo spolary-



Rys. 9. Wykresy funkcji dwójłomności wywołane tylko reorientacją dipoli indukowanych molekuł o anizotropii dodatniej $\Phi(+q)$ i ujemnej $\Phi(-q)$

zowane [11]. Indukowana optycznie dwójłomność określona jest przez wyrażenie (29) dla $p = 0$ i $q = q_y^{\omega}$ i jak dotychczas została wykryta w cieczach molekularnych [28] w liniowym przybliżeniu względem q_y^{ω} jako optyczny efekt Kerra.

Widzimy, że w przypadku molekuł o dodatniej anizotropii w miarę wzrostu reorientacji optycznej najsilniej powiększa się podatność (54), w mniejszym stopniu wzrasta podatność (52), natomiast podatność (55) maleje do zera. Z wyjątkiem (55) taka prawidłowość zgodna jest z pomiarami Mayera [5] dla substancji dipolowych CH_3J , $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ i $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$. W tych samych substancjach dla wartości pola E_y^0 bliskich progu przebicia pojawił się gwałtowny wzrost mocy promieniowania drugiej harmonicznej (rys. 2) nie obserwowany przez Mayera w innych substancjach słabo dipolowych (CO , CHCl_3) i niedipolowych (H_2 , O_2 , CH_4 i CCl_4). Powstaje zatem pytanie, w jakim stopniu wolno wiązać występowanie anomalnego wzrostu $I^{2\omega}$ ze wzrostem reorientacji mikroukładów, a w jakim stopniu z innymi mechanizmami, których tutaj nie uwzględniliśmy?

5.2. Substancje molekularne rozrzedzone

Obecnie mamy jeszcze zbyt mało materiału doświadczalnego dla przeprowadzenia pełnej analizy porównawczej rozważań teoretycznych z danymi doświadczalnymi. Oczywiście, w gazach czy cieczach molekularnych nie mo-

zemy oczekiwać osiągnięcia pełnego nasycenia elektrycznego, czy też optycznego, bowiem wcześniej może wystąpić przebiecie dielektryczne czy też optyczne [29]. W substancjach dipolowych badanych przez Mayera parametry reorientacji elektrycznej są w najlepszym wypadku rzędu $p = 10^{-3} E_y^0$ i $q = 10^{-9} E_y^{02}$, wobec czego jak widzimy z rysunków 3—7 osiągnięcie początkowego nasycenia wymagałoby stosowania bardzo silnego pola elektrycznego o natężeniu większym od 10^3 jES. W takich warunkach wydaje się bardziej prawdopodobne wystąpienie silnego optycznego uporządkowania molekuł, a może nawet pewnego nasycenia optycznego [22] (w pomiarach Mayera [5] natężenie pola laserowego E^ω wynosiło 5×10^3 jES). Należy właściwie wziąć również pod uwagę to, że pewien wzrost wartości liczbowej parametrów p i q może być wywołany tym, że molekuly posiadają na ogół w stanach wzbudzonych silnym polem elektrycznym momenty dipolowe i polaryzowalności znacznie większe aniżeli w stanie podstawowym.

Dotychczasowe pomiary $I^{2\omega}$ nie pozwalają jeszcze na rozstrzygnięcie ilościowe, który z dyskutowanych tutaj procesów mikroskopowych: nieliniowa dystorsja elektronowa czy reorientacja molekularna odgrywa przeważającą rolę. Za procesem reorientacji molekularnej przemawia fakt, że anomalny wzrost natężenia $I^{2\omega}$ ze wzrostem pola elektrycznego E_y^0 obserwował Mayer [5] tylko w substancjach CH_3J , $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ i $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, których molekuly mają duże momenty dipolowe rzędu 2×10^{-18} cm oraz dodatnią anizotropię polaryzowalności elektrycznej i optycznej. Natomiast w chloroformie i innych słabo dipolowych lub niedipolowych substancjach badania te nie wykazały anomalnego wzrostu $I^{2\omega}$, co w świetle naszej teorii należy prawdopodobnie tłumaczyć tym, że molekuly CHCl_3 mają mniejszy moment dipolowy oraz ujemną anizotropię polaryzowalności, która zgodnie z rys. 3—7 powoduje zmniejszenie wartości nieliniowych podatności, a więc i natężenia $I^{2\omega}$. Liczbowe oszacowania pokazują [8], że w substancjach dipolowych proces reorientacji molekularnej przeważa zdecydowanie nad procesem nieliniowej dystorsji elektronowej. Definitywne rozstrzygnięcie tego problemu mogłyby dać badania generowania drugiej harmonicznej w zależności od temperatury, stężenia roztworu lub w zależności od częstości drgań światła, albo powoli zmiennego pola elektrycznego $E^{\omega_0} = E^0 e^{i\omega_0 t}$ drgającego z częstością ω_0 znacznie mniejszą od częstości optycznych ω . W tym przypadku, gdy ośrodek izotropowy polaryzujemy nie stałym polem E^0 , ale polem zmiennym E^{ω_0} , należy w równaniach (21) i (22) zastąpić stały moment μ przez oscylujący w czasie moment dipolowy $\mu(t)$ wynikający z relaksacyjnej teorii Debye'a [9] i Perrina [30]

$$\mu_a(t) = \frac{\mu_a e^{i\omega_0 t}}{1 + i\omega_0 \tau_a}, \quad (56)$$

gdzie τ_a jest czasem relaksacji odpowiadającym momentowi bezwładności wzdłuż osi głównej a molekuly. Zwiększając odpowiednio częstość drgań przyłożonego pola elektrycznego możemy zmniejszyć lub wyeliminować całkowicie proces reorientacji dipoli w określonych substancjach.

5.3. Rola korelacji molekularnych

W substancjach zgęszczonych wpływ na nieliniową podatność optyczną mają rozmaite korelacje molekularne, jak redystrybucja molekularna [19], [31]—[34] i kątowe korelacje między anizotropowymi molekułami [19], [34], [35] oraz pole lokalne i jego anizotropia [19], [31]. Wszystkie te korelacje mogą zarówno wzmacniać, jak i pomniejszać proces reorientacji elektrycznej zależnie od struktury indywidualnych molekuł i stopnia zgęszczenia substancji. Duże znaczenie w nieliniowych procesach ma redystrybucja molekularna, która prowadzi do anizotropii nawet w przypadku oddziałujących ze sobą prawie kulistych molekuł, takich jak CCl_4 [19], [31], [32]. W tym przypadku w stanach zgęszczonych zachodzą tylko korelacje typu radialnego powodujące takie przegrupowanie przestrzenne molekuł, w wyniku którego powstają zespoły dwójkowe, trójkowe, które doznają orientacji w zewnętrznym polu elektrycznym. Sam proces nieliniowej deformacji molekularnej tylko w niewielkim stopniu ulega zmianie pod wpływem redystrybucji przestrzennej. Natomiast uwzględnienie redystrybucji molekularnej w procesie reorientacji powoduje, że parametr (31) jest różny od zera nawet wtedy, gdy molekuły są w stanie podstawowym polaryzowalne izotropowo. Najprościej można to pokazać w oparciu o teorię polaryzowalności Silbersteina [36], według której efektywna anizotropia dwóch oddziałujących ze sobą izotropowych molekuł (o równych polaryzowalnościach α w stanie podstawowym) znajdujących się w średniej odległości d od siebie wynosi

$$\alpha_{33} - \alpha_{11} = \frac{2\alpha}{1 - \frac{2\alpha}{d^3}} - \frac{2\alpha}{1 + \frac{\alpha}{d^3}} \simeq \frac{6\alpha^2}{d^3}. \quad (57)$$

Przyjmując to przybliżenie za wystarczające dla cieczy złożonych z prawie symetrycznych molekuł, dochodzimy na podstawie wyrażenia (51) do wyniku

$$n_{\parallel} - n_{\perp} = \frac{12\pi\alpha^2}{nd^3} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right) \Phi(q_s), \quad (58)$$

pokazującego możliwość indukowania w takim ośrodku dwójłomności optycznej, którą obserwuje się w CCl_4 zarówno w stałym polu elektrycznym [37], jak i w polu silnej wiązki laserowej [28]. Wobec (31) i (57) parametr reorientacji elektrycznej symetrycznych molekuł ma postać (przyjmując pole lokalne Lorentza w ośrodku o stałej dielektrycznej ϵ):

$$q_s = \alpha^2 (\epsilon + 2)^2 E_y^{02} / 3d^3 kT. \quad (59)$$

W przypadku reorientacji optycznej należy tutaj zastąpić $\epsilon = n^2$ oraz E_y^{02} przez natężenie światła liniowo spolaryzowanego I_y lub kołowo spolaryzowanego $I_c/2$ (porównaj 31a, b). Dla ciekłego CCl_4 można łatwo obliczyć, że $q_s = 2 \times 10^{-10} E_y^{02}$, a więc parametr reorientacji jest prawie tego samego rzędu co dla molekuł anizotropowych w stanie podstawowym.

Oczywiście, efekt redystrybucji molekularnej odgrywa ważną rolę również w cieczach złożonych z anizotropowych molekuł, ale w tym przypadku obliczenia są dość złożone i można je doprowadzić do końca w przybliżeniu liniowym względem parametru q (porównaj [31]—[33]).

W nieobecności zewnętrznego pola elektrycznego anizotropowe molekuly dzięki różnym korelacjom tworzą fluktuujące w czasie uporządkowanie bliskiego zasięgu, czyli strukturę cybotaktyczną. Przyłożone zewnętrzne pole elektryczne współdziałając z kolektywnymi procesami w cieczy może wywołać przejście od fazy częściowo uporządkowanych molekuł do fazy bardziej uporządkowanej, podobnej do nematycznej mezafazy ciekłego kryształu [34]. W polowo indukowanej mezofazie substancji prawie nematycznych może nastąpić wzmoczenie natężenia generowania drugiej harmonicznej, podobnie jak to ma miejsce w ciekłach kryształach [38]. Wzrost natężenia $I^{2\omega}$ może być wywołany również silnymi fluktuacjami molekularnych orientacji kątowych w pobliżu punktu krytycznego [39].

W substancjach niedipolowych zgodnie z równaniami (19) i (26), dzięki istnieniu multipolowych oddziaływań może wystąpić temperaturowo-statystyczny proces, polegający na reorientacji pod wpływem stałego pola elektrycznego dipoli indukowanych w molekułach przez pola wewnętrzne elektrycznych kwadrupoli lub oktopoli sąsiednich molekuł.

Badania generowania drugiej harmonicznej przez roztwory molekularne w zależności od stężenia przyczyniłyby się również do określenia ilościowych udziałów pochodzących od omawianych wyżej procesów. Mianowicie, proces nieliniowej deformacji molekularnej w nieznacznym stopniu zależy od korelacji statystycznych, przeto należy oczekiwać, że będzie on prawie addytywny, to znaczy, podatności nieliniowe poszczególnych składników roztworu nie będą zależały od jego stężenia. W przeciwieństwie do tego, proces reorientacji molekularnej silnie zależy od rozmaitych korelacji radialnych i kątowych, w wyniku czego tensor nieliniowej podatności będzie zależał od wyższych potęg stężenia nie spełniając prawa addytywności, podobnie jak polaryzacja elektryczna lub stała Kerra roztworów ciekłych [40].

5.4. Roztwory makromolekularne

Rozwinięta w niniejszej pracy teoria może być zastosowana również do roztworów makromolekuł lub cząstek koloidalnych. Same cząstki lub makromolekuly winny być sztywne, zaś roztwór na tyle rozcieńczony, aby nie występowały w nim wzajemne oddziaływania między cząstkami ani między cząstkami i rozpuszczalnikiem, który jest izotropowy o przenikalności elektrycznej ϵ_0 . Jeśli cząstki są elektrycznie anizotropowe z przenikalnością elektryczną ϵ_3 wzdłuż osi symetrii i $\epsilon_1 = \epsilon_2$ w kierunku prostopadłym do osi 3, wtedy różnica między elektrycznymi polaryzowalnościami głównymi cząstki wynosi [41]:

$$a_{33} - a_{11} = \frac{V}{4\pi} \frac{(\epsilon_3 - \epsilon_1)\epsilon_0 + (\epsilon_1 - \epsilon_0)(\epsilon_3 - \epsilon_0)(A_1 - A_3)}{[\epsilon_0 + (\epsilon_1 - \epsilon_0)A_1][\epsilon_0 + (\epsilon_3 - \epsilon_0)A_3]}, \quad (60)$$

gdzie v jest objętością cząstki, której kształt geometryczny określają parametry A_1 i A_3 , przy czym $2A_1 + A_3 = 1$. Pierwszy człon w (60) $(\epsilon_3 - \epsilon_1)\epsilon_0$ — określa anizotropię własności elektrycznych cząstki, zaś drugi człon proporcjonalny do $A_1 - A_3$ — anizotropię postaci cząstki. Jeśli po prawej stronie (60) położymy $\epsilon_0 = n_0^2$, $\epsilon_1 = n_1^2$ i $\epsilon_3 = n_3^2$, wtedy będziemy mieli wyrażenie na anizotropię polaryzowalności optycznej cząstki koloidalnej.

Spśród polipeptydów syntetycznych najczęściej badane są makromolekuły poli-L-glutaminianu γ -benzylu w kształcie długich cylindrów posiadających duże momenty dipolowe (rzędu $10^3 D$) oraz znaczną anizotropię polaryzowalności elektrycznej (rzędu 10^{-18} cm^3) [24]. Dla takich makromolekuł parametry reorientacji (30) i (31) wynoszą odpowiednio $p = 0, 1E$ oraz $q = 10^{-5} E^2$, co oznacza, że reorientacja trwałych dipoli dominuje nad reorientacją indukowanych dipoli, przy czym nasycenie elektryczne może wystąpić już przy polu $E \geq 100 \text{ jES}$. Z cząsteczkami w kształcie płytek mamy do czynienia w zawiesinach bentonitu, dla których parametry reorientacji wynoszą odpowiednio [24] $p = 0,5 E$ i $q = 0,7 E^2$. W tym przypadku $q/p^2 > 1$ i ze wzrostem natężenia pola E przeważa szybko orientacja indukowanych dipoli powodująca w stanie nasycenia elektrycznego już przy polu większym od 10 jES przeorientowanie się cząstek krótszymi osiami wzdłuż kierunku E^0 , a więc szybkie malenie nieliniowych podatności do zera. Podobnie silne nasycenie elektrycznej orientacji można wywołać w roztworach kolagenu i wirusa mozaiki tytoniowej [24] i innych biomakromolekuł lub cząstek koloidalnych [42].

Pełne nasycenie elektryczne stałej Kerra obserwowano w roztworach poli-L-glutaminianu γ -benzylu w dwuchloroetanie i wirusa mozaiki tytoniu w wodzie [24] w zawiesinach bentonitu [25] oraz innych roztworach makromolekularnych [42], [43]. Ostatnio zaobserwowano pierwszy raz pełne nasycenie elektryczne zmiany przenikalności elektrycznej w roztworach poli-L-glutaminianu γ -benzylu w dioksanie [44] oraz w roztworach polistyrenu w benzenie i czterochlorku węgla [45].

Jeśli czasy trwania impulsów światła laserowego będą dłuższe od 10^{-4} s , to znaczy wystarczająco długie, aby zdażyło nastąpić optyczne zorientowanie makromolekuł lub cząstek koloidalnych, wtedy powstanie w ośrodku dodatkowa anizotropia optyczna, która zgodnie z wzorami (52)-(55) może przyczynić się do wzrostu lub zmniejszenia nieliniowych podatności. Łatwo się przekonać, że do badania takich substancji wystarczą lasery gazowe o ciągłym działaniu i średniej mocy. Z powyższych rozważań widoczne jest, że w roztworach makromolekuł lub cząstek koloidalnych w kształcie pałeczek lub nitki możemy indukować elektrycznie lub optycznie znaczne nieliniowości, które powinny wywołać silne wzrastanie natężenia $I^{2\omega}$ ze wzrostem stałego pola elektrycznego oraz natężenia samej fali świetlnej; ta zdolność tych substancji do silnego wzrostu nieliniowości optycznej z nasyceniem włącznie może odegrać dużą rolę w rozmaitych zagadnieniach opto-elektroniki. Doświadczalne badania w tym kierunku miałyby również wielkie znaczenie dla uzyskania nowych informacji o nieliniowych własnościach biomakromolekuł, wirusów i innych cząstek koloidalnych.

6. Zakończenie

Sformułowaliśmy pełną klasyczną teorię procesów wytwarzania drugiej harmonicznej w ciałach izotropowych umieszczonych w stałym polu elektrycznym. Pod wpływem stałego pola elektrycznego zniszczona zostaje naturalna symetria ciała izotropowego, które pozbawione środka symetrii na czas działania zewnętrznego pola elektrycznego jest zdolne do promieniowania drugiej harmonicznej światła laserowego. W przypadku słabego pola elektrycznego przedstawiliśmy teorię zarówno w ujęciu fenomenologicznym, jak i molekularno-statystycznym pozwalającym na ujawnienie mikroskopowych mechanizmów odpowiedzialnych za wytwarzanie drugiej harmonicznej. Pokazaliśmy, że tensor nieliniowej podatności elektrycznej składa się z części niezależnej od temperatury, wywołanej nieliniową deformacją powłoki elektronowej molekuł, oraz części zależnej od temperatury związanej z reorientacją molekuł pod wpływem stałego pola elektrycznego. W gazach niedipolowych występuje tylko efekt nieliniowej deformacji molekularnej, zaś w gazach polarnych pojawia się ponadto efekt reorientacji dipoli elektrycznych w stałym polu elektrycznym. W cieczech dipolowych efekt reorientacji jest zawsze powiększany przez elektrostatyczne siły dalekiego zasięgu, natomiast molekularne oddziaływania krótkiego zasięgu powodują wzrost lub malenie reorientacji zależnie od budowy molekuł oraz rodzaju ich wzajemnego oddziaływania. Efekt temperaturowy występuje również w niedipolowych substancjach, jeśli są na tyle zgęszczone, by mogły istnieć znaczne fluktuujące pola elektryczne kwadrupoli lub oktoli po indukujące w sąsiednich molekułach dipole, które doznają reorientacji pod wpływem przyłożonego stałego pola elektrycznego.

W przypadku bardzo silnego pola elektrycznego wszystkie molekuły ośrodka dążą do zupełnego ustawienia się wzdłuż linii sił pola, co powoduje nasycenie elektryczne nieliniowej deformacji oraz reorientacji molekularnej. W substancjach dipolowych, których molekuły posiadają dodatnią anizotropię polaryzowalności, nasycenie elektryczne powoduje wzrost promieniowania drugiej harmonicznej, natomiast jego malenie zachodzi w przypadku molekuł o ujemnej anizotropii polaryzowalności. W substancjach molekularnych, nawet silnie dipolowych, nie można osiągnąć pełnego nasycenia elektrycznego, jednakże uporządkowanie dipoli jest na tyle wystarczające, by mogło spowodować znaczny wzrost natężenia promieniowania drugiej harmonicznej. Pełne nasycenie elektryczne jest łatwo osiągalne w roztworach makromolekuł lub cząstek koloidalnych, gdzie powinno się obserwować silne promieniowanie drugiej harmonicznej lub jego zanikanie.

Mikroskopową metodą wyprowadzone zostały fenomenologiczne relacje symetrii Bloembergena między niezerowymi składowymi tensora nieliniowej podatności optycznej $\chi_{ijk}^{2\omega}$. Pokazano, że relacje te są ściśle spełnione tylko w przypadku, gdy do ciała przyłożone jest niezbyt silne pole elektryczne powodujące tylko liniowe zmiany indukowanej optycznie w ośrodku polaryzacji. Wyprowadzono proste wyrażenia dla poszczególnych mikroskopowych przy-

czynków, które pozwoliły na zadowalające jakościowe objaśnienia wyników pomiarów Mayera [5].

Badania wytwarzania drugiej harmonicznej w gazach dostarczają informacji o nieliniowych polaryzowalnościach optycznych (drugiego i trzeciego rzędu) indywidualnych molekuł, natomiast w cieczach lub ich roztworach mogą dostarczyć ponadto danych o momentach kwadrupolowych lub oktopolowych molekuł. Szczególnie obiecujące są badania promieniowania drugiej harmonicznej w obecności nasycenia elektrycznego, stanowiące nową metodę prostego i bezpośredniego określenia nieliniowych polaryzowalności makromolekuł oraz cząstek koloidalnych.

Podobne informacje otrzymujemy z badań innych nieliniowych zjawisk optycznych, a szczególnie dwuharmonicznego rozpraszania światła obserwowanego w gazach i cieczach [46], [47], które jest bardzo czułe na rodzaj symetrii indywidualnych molekuł [48]-[50] oraz radialne i kątowe korelacje molekularne [18], [19], [51], [52]. Uzyskane z tych badań wartości elektrycznych momentów kwadrupolowych i oktopolowych molekuł [18], [19], [47] są zgodne z wartościami uzyskanymi z badań współczynników wirialnych gazów rzeczywistych [53] oraz widm podczerwonych [54]. Wymienione wyżej zjawiska oraz inne nieliniowe zjawiska [16], [19], [28] stanowią podstawę rozwijającej się nieliniowej optyki molekularnej (w szczególności nieliniowej spektroskopii atomowej i molekularnej [46], [48], [50], [55]), która dostarcza nowych i ciekawych informacji o nieliniowych własnościach atomów, molekuł i makromolekuł oraz o ich wzajemnych korelacjach w środowiskach zgęszczonych, a także o mikrostrukturze badanych ciał i ich własnościach makroskopowych.

Literatura

- [1] N. Bloembergen *Nonlinear Optics*, W. A. Benjamin, New York 1965.
- [2] R. W. Terhune, P. D. Maker, C. M. Savage, *Phys. Rev. Letters*, **8**, 404 (1962); P. D. Maker, R. W. Terhune, *Phys. Rev.*, **137**, A801 (1965).
- [3] J. E. Bjorkholm, A. E. Siegman, *Phys. Rev.*, **154**, 851 (1967).
- [4] W. S. Suworow, A. S. Sonin, *ŽETF*, **54**, 1044 (1968).
- [5] G. Mayer, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **267B**, 54 (1968).
- [6] W. Voigt, *Lehrb. d. Magneto- u. Electrooptik*, Teubner, Leipzig Berlin 1908.
- [7] P. Langevin, *Ann. Chim. Phys.*, **5**, 70 (1905); *Le Radium*, **7**, 249 (1910).
- [8] S. Kielich, *Chem. Phys. Letters*, **2**, 569 (1968); *Acta Phys. Polon.*, **A37**, 205 (1970).
- [9] P. Debye, *Polar Molecules*, Dover Publications, Inc., New York 1945.
- [10] S. Kielich, *Optics Communications*, **1**, 86 (1969); *Acta Phys. Polon.*, **36**, 621 (1969); *IEEE, J. Quantum Electronics*, **QE-5**, 562 (1969).
- [11] S. Kielich, *Chem. Phys. Letters*, **1**, 675 (1968); *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 214 (1968); **34**, 228 (1970).
- [12] S. S. Jha, N. Bloembergen, *Phys. Rev.* **171**, 891 (1968).
- [13] J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **7**, 911 (1939).
- [14] S. Kielich, *Acta Phys. Polon.*, **17**, 239 (1958); **22**, 299 (1962); **32**, 405 (1967); *Physica*, **34**, 365 (1967).
- [15] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media*, Pergamon Press, Inc., New York 1960. Wydanie polskie, PWN, Warszawa 1960.
- [16] S. Kielich, *Proc. Phys. Soc.*, **90**, 847 (1967).
- [17] G. H. A. Cole *The Statistical Theory of Classical Simple Dense Fluids*, Oxford, Pergamon Press 1967.

- [18] S. Kielich, *Acta Phys. Polon.*, **33**, 89 (1968); *Phys. Letters*, **27A**, 307 (1968).
- [19] S. Kielich, *Chem. Phys. Letters*, **2**, 112 (1968); *IEEE J. Quantum Electronics*, **QE-4**, 744 (1968).
- [20] J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **4**, 592 (1936).
- [21] S. Kielich, *Acta Phys. Polon.*, **36**, 495 (1969); **A37**, 477 (1970).
- [22] R. G. Brewer, J. R. Lifshitz, E. Garmire, R. Y. Chiao, C. H. Townes, *Phys. Rev.*, **166**, 326 (1968).
- [23] S. Kielich, *Appl. Phys. Letters*, **13**, 371 (1968); *J. Colloid Interface Sci.*, **30**, 159 (1969).
- [24] C. T. O'Koński, K. Yoshioka, W. H. Orttung, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1558 (1959); K. Yoshioka, C. T. O'Koński, *Biopolymers*, **4**, 499 (1966).
- [25] M. J. Shah, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2215 (1963).
- [26] M. Matsumoto, H. Watanabe, K. Yoshioka, *Sci. Papers*, **17**, 173 (1967), College Gen. Educ. Univ. Tokyo.
- [27] S. Kielich, *Optics Communications*, **1**, 129 (1969); *J. Opto-Electronics*, **1**, 75 (1969).
- [28] G. Mayer, F. Gires, *C. R. Acad. Sci.* (Paris) **258**, 2039 (1964), M. Paillette, *Ibid*, **B262**, 264, (1966); **B267**, 29 (1968).
- [29] J. R. Lalanne, *Compt. Rend. Acad. Sci.* (Paris), **265**, 1181 (1967).
- [30] F. Perrin, *J. Physique Rad.*, **5**, 497 (1934); **7**, 1 (1936).
- [31] S. Kielich, *Acta Phys. Polon.*, **30**, 683 (1966); **34**, 1093 (1968).
- [32] R. W. Hellwarth, *Phys. Rev.*, **152**, 156 (1966); **163**, 205 (1967).
- [33] M. Takatsuji, *Phys. Rev.*, **165**, 171 (1968).
- [34] J. Hanus, *Phys. Rev.*, **178**, 420 (1969).
- [35] A. D. Buckingham, *Discussions Faraday Soc.*, **43**, 205 (1967).
- [36] L. Silberstein, *Phil. Mag.*, **33**, 521 (1917).
- [37] R. W. Hellwarth, N. George, *J. Opto-electronics*, **2**, 213 (1969); N. George, R. W. Hellwarth, C. R. Cooke (w druku).
- [38] L. S. Goldberg, J. M. Schnur, *Appl. Phys. Letters*, **14**, 306 (1969); G. Durand, C. H. Lee, *Mol. Cryst.*, **5**, 171 (1968).
- [39] I. Freund, *Phys. Rev. Letters*, **19**, 1288 (1967); *Chem. Phys. Letters*, **1**, 551 (1968); M. Luban, N. Wisner, A. J. Greenfield, *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, **3**, 1 (1970).
- [40] S. Kielich, *Molecular Physics*, **6**, 49 (1963); **9**, 549 (1965).
- [41] A. Peterlin, H. A. Stuart, *Z. Phys.*, **112**, 129 (1939).
- [42] C. T. O'Koński, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, **9**, 55 (1968).
- [43] K. Yoshioka, C. T. O'Koński, *J. Polymer Sci.*, **A-2**, **6**, 421 (1968); H. Watanabe, K. Yoshioka, A. Wada, *Biopolymers*, **2**, 91C (1964); M. Matsumoto, H. Watanabe, K. Yoshioka, *Biopolymers*, **6**, 929 (1968).
- [44] G. Parry Jones, M. Gregson, M. Davies, *Chem. Phys. Letters*, **4**, 33 (1969).
- [45] S. Kielich, Z. Przeniczny, *Chem. Phys. Letters*, **5**, 72 (1970).
- [46] R. W. Terhune, P. D. Maker, C. M. Savage, *Phys. Rev. Letters*, **14**, 681 (1965); P. D. Maker (w druku 1969).
- [47] D. L. Weinberg, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1307 (1967).
- [48] S. Kielich, *Acta Phys. Polon.*, **25**, 85 (1964); **26**, 135 (1964); *Proc. Phys. Soc.* **86**, 709 (1965); *J. Physique*, **28**, 519 (1967).
- [49] S. J. Cyvin, J. E. Rauch, J. C. Decius, *J. Chem. Phys.*, **43**, 4083 (1965).
- [50] A. D. Buckingham, B. J. Orr, *Quarterly Review*, **21**, 195 (1967).
- [51] R. Bersohn, Y. H. Pao, H. L. Frisch, *J. Chem. Phys.*, **45**, 3184 (1966).
- [52] W. L. Striżewski, W. M. Klimenko, *ŽETF*, **53**, 244 (1967).
- [53] D. E. Stogryn, A. P. Stogryn, *Molecular Phys.*, **11**, 371 (1966). Krishnaji, V. Prakash, *Rev. Mod. Phys.*, **38**, 690 (1966).
- [54] A. Rosenberg, G. Birnaum, *J. Chem. Phys.*, **48**, 1296 (1968); **52**, 683 (1970); G. Birnaum, A. Rosenberg, *Phys. Letters*, **27A**, 272 (1968); I. Ozier, K. Fox, *Phys. Letters*, **27A**, 274 (1968).
- [55] W. L. Peticolas, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **18**, 233 (1967).

Zbigniew Kecki

Zespół Badania Oddziaływań Międzymolekularnych
Instytutu Podstawowych Problemów Chemii
Uniwersytet Warszawski
Warszawa

Przesunięcie kontaktowe sygnałów jądrowego rezonansu magnetycznego w badaniach struktury molekuł*

NMR Contact Shift in the Study of Molecular Structure

Abstract: The basic principles of the contact shift in NMR are reviewed and discussed in connection with hyperfine structure of EPR signals. For an illustration some examples from literature like the aminotroponeiminoates of nickel and the acetylacetonates of nickel and cobalt as well as own results obtained from the solutions of paramagnetic salts in acetonitrile, methanol and ethanol are described.

The interpretation of the experimental data must take into account the pseudo-contact shifts and the electronic orbital structure in the complexes. On the other hand, the study of contact shifts is promising in elucidating the details of the electron density distribution in the molecules.

Przesunięcia chemiczne oraz rozszczepienia spinowo-spinowe sygnałów jądrowego rezonansu magnetycznego (JRM) mają ogromne znaczenie w określaniu struktury molekuł, struktury, którą umownie można by nazwać geometryczną. Służą one do wyznaczenia wzajemnego rozkładu przestrzennego jąder w molekułe. Badania tego typu są szeroko rozpowszechnione.

Natomiast mało są u nas w kraju znane przesunięcia kontaktowe, na podstawie których można określać rozkład gęstości elektronowej czyli strukturę elektronową molekuł.

Przesunięcia kontaktowe wynikają ze sprzężeń spinowo-spinowych między niesparowanymi elektronami a jądrami. Powszechnie są znane ich przejawy w elektronowym rezonansie paramagnetycznym (EPR). Powodują one rozszczepienie sygnałów EPR zwane strukturą nadsubtelną. Bezpośrednio mierzone odległości składowych nadsubtelných, czyli stałe sprzężenia A_i niesparo-

* Skróc referatu wygłoszonego na IV Ogólnopolskiej Konferencji *Radiospektroskopia i elektronika kwantowa*, Poznań 1970 r.

wanego elektronu z i -tym jądrem, są miarą wielkości sprzężenia. Stałe sprzężenia A_i są proporcjonalne do gęstości spinowej ρ na i -tym jądrze.

$$A_i = \frac{Q\rho_i}{2S}. \quad (1)$$

Współczynnik proporcjonalności Q może być obliczony teoretycznie. Dla jąder w pierścieniach aromatycznych $Q = -2,25$ mT ($= -22,5$ gaus). Wielkość S jest całkowitą liczbą spinową elektronów układu.

Sprzężenie niesparowanych elektronów z jądrami jest wzajemne. Musi się więc ono przejawiać również w jądrowym rezonansie magnetycznym w formie, którą nazwano przesunięciem kontaktowym. W obserwacji tego zjawiska w JRM przeszkadza jednak fakt, że obecność niesparowanych elektronów w układzie znacznie skraca jądrowy czas relaksacji i rozmywa sygnały jąder. Dlatego też przesunięcia kontaktowe są obserwowalne tylko w takich układach, w których spełniony jest jeden z warunków

$$\left(\frac{1}{T_1}\right) \text{ elektronowe} \gg A_i \quad (2)$$

lub

$$\left(\frac{1}{T}\right) \text{ wymiany} \gg A_i. \quad (3)$$

Warunek (2) oznacza bardzo krótki czas elektronowej relaksacji spinowo-sieciowej. Powoduje to uśrednienie wpływu niesparowanego elektronu na jądrowy czas relaksacji T_1 i sygnały JRM nie ulegają rozszerzeniu [1]. Warunek (3) oznacza podobne uśrednienie paramagnetycznego wpływu na jądrowy czas T_1 wywołane przez wymianę chemiczną protonów, wymianę ligandów w kompleksach itp.

Przesunięcie kontaktowe staje się obserwowalne wtedy, gdy sygnał EPR jest rozmyty z powodu spełniania warunku (2) i określenie wielkości A_i na podstawie widma EPR jest niemożliwe. W tym sensie oba widma rezonansów magnetycznych nawzajem się uzupełniają. Ponadto przesunięcie kontaktowe pozwala określić stałe sprzężenia sięgające 10^{-6} tesli (0,01 G), co jest nieosiągalne w widmie EPR ze względu na zbyt dużą szerokość naturalną sygnałów. I wreszcie przesunięcie kontaktowe jednoznacznie określa znak stałej sprzężenia, a co za tym idzie, znak gęstości spinowej, podczas gdy widmo EPR dostarcza danych tylko o bezwzględnej wielkości stałych sprzężenia nie rozróżniając dodatnich i ujemnych gęstości spinowych.

Teoretyczne podstawy zjawiska przesunięcia kontaktowego przedstawili w roku 1958 McConnell i Chesnut [2]. Nazwa wywodzi się ze zjawiska kontaktowego oddziaływania Fermiego opisanego kwantowo-mechanicznie przez człon kontaktowy Fermiego w wyrażeniu na stałą ekranowania jądra. Istota zjawiska polega na tym, że moment magnetyczny niesparowanego elektronu jest w „kontakcie“ z momentem magnetycznym jądra zmieniając jego ekranowanie.

Jeżeli wypadkowa polaryzacja spinu elektronowego na danym jądrze jest zgodna z kierunkiem zewnętrznego pola magnetycznego, to mamy do czynienia z dodatnią gęstością spinową, jeżeli zaś polaryzacja jest przeciwna, to gęstość spinową na jądrze określamy jako ujemną.

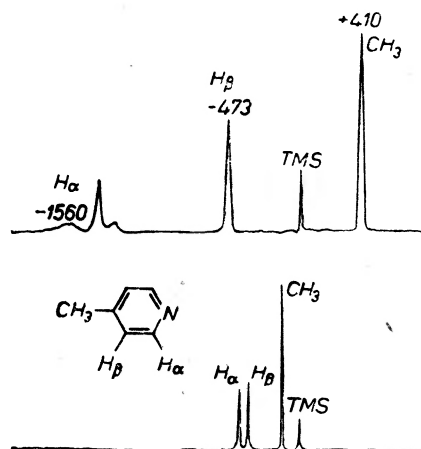
Dodatnia gęstość spinowa powoduje, że efektywne pole magnetyczne działające na jądro jest większe od pola zewnętrznego i sygnał JRM jest przesunięty w stronę niższego natężenia pola magnetycznego. W przypadku ujemnej gęstości spinowej sygnał JRM jest przesunięty w stronę wyższego natężenia pola w stosunku do układu diamagnetycznego. W ten sposób bezpośrednio określamy znak gęstości spinowej.

Wielkość stałej sprzężenia A_i wyznaczamy doświadczalnie na podstawie zależności

$$\left(\frac{\Delta H}{H}\right)_i = \left(\frac{\Delta \bar{\nu}}{\bar{\nu}}\right)_i = -A_i \frac{\gamma_e g \mu_B S(S+1)}{\gamma_N 3kT} \quad (4)$$

gdzie $(\Delta H/H)_i$ lub $(\Delta \bar{\nu}/\bar{\nu})_i$ jest względnym przesunięciem sygnału i -tego jądra wyrażonym w ppm; γ_e i γ_N są współczynnikami magnetogirycznymi elektronu i jądra; g jest współczynnikiem rozszczepienia spektroskopowego w widmie EPR; μ_B jest magnetonem Bohra; S jest sumaryczną kwantową liczbą spinową elektronów w układzie; k i T są odpowiednio stałą Boltzmanna i temperaturą bezwzględną.

Podstawiając odpowiednie wielkości do wzoru otrzymujemy stałą sprzężenia A_i wyrażoną w teslach (gausach). Z kolei stosując wzór (1) przy znajomości Q możemy określić wielkość gęstości spinowej ρ na i -tym jądrze.

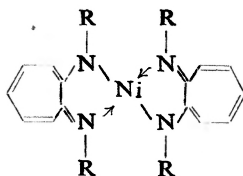


Rys. 1. Widmo PRM ciekłej γ -pikoliny (niżej) i γ -pikoliny znajdującej się w kompleksie acetyloacetonianu kobaltu w roztworze CDCl_3 (wyżej). Przesunięcia sygnałów podane w Hz w odniesieniu do TMS jako wzorca. Częstość rezonansowa 40 MHz. Cytowane wg [3]

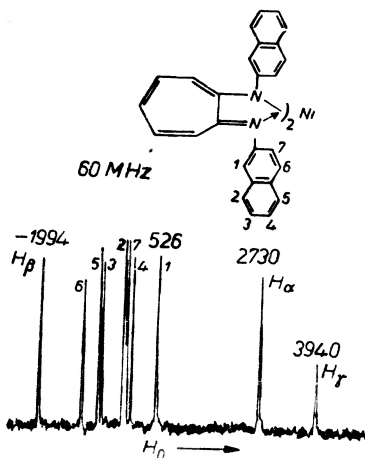
Przejdźmy do przykładów. Na rys. 1 pokazano widmo PRM γ -pikoliny znajdującej się w kompleksie acetyloacetonianu kobaltu porównane z widmem ciekłej γ -pikoliny [3]. Niesparowane elektrony centralnego jonu Co^{2+} rozprze-

strzeniają swą gęstość spinową na cały ligand γ -pikoliny powodując bardzo duże przesunięcia sygnałów PRM w porównaniu z γ -pikoliną w układzie diamagnetycznym. Sygnały aromatycznych protonów H_α i H_β są przesunięte w stronę niższego pola, co oznacza dodatnią gęstość spinową na tych protonach. Sygnał grupy CH_3 jest przesunięty w stronę wyższego natężenia pola, co oznacza gęstość ujemną.

Benson, Eaton, Josey i Phillips w serii prac [4] przedstawili wyniki badań kompleksów Ni^{2+} z aminotroponoiminami o wzorze



Autorzy zbadali ligandy o wielu różnych aromatycznych podstawnikach R. Wyodrębnione kompleksy badali w roztworze w $CDCl_3$. Przesunięcia kontaktowe wyznaczali w odniesieniu do podobnych, ale diamagnetycznych kompleksów Zn^{2+} . Rys. 2 przedstawia widmo kompleksu, w którym R jest podstawnikiem β -naftyłowym.

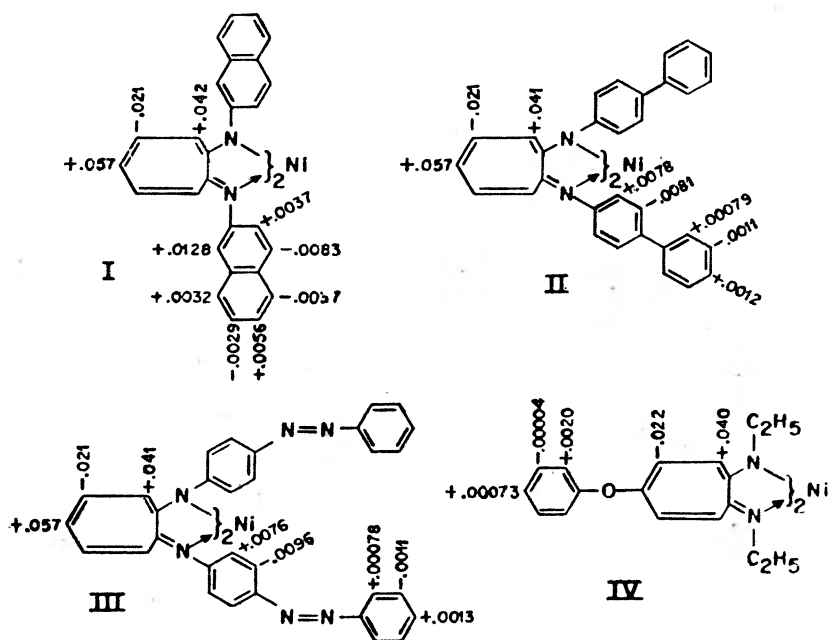


Rys. 2. Widmo PRM kompleksu β -naftyloaminotroponoiminianu niklu w $CDCl_3$. Cytowane wg [5]

Podobnie jak w przykładzie γ -pikoliny, gęstość spinowa niesparowanych elektronów niklu w kompleksach aminotroponoiminianów rozprzestrzenia się na cały ligand. Autorzy [4] stwierdzają, że gęstość spinowa na protonach siedmioczłonowego pierścienia aromatycznego praktycznie nie zależy od rodzaju podstawników R. Ciekawym zjawiskiem jest przemienność znaku gęstości spinowej na protonach aromatycznych zarówno siedmioczłonowego pierścienia, jak i podstawników R. Przesunięcia kontaktowe są duże w przypadku sygnałów pro-

tonów pierścienia siedmioczłonowego, a mniejsze w podstawnikach *R*. Sygnały H_α i H_β , przesunięte są o odpowiednio 2730 Hz (ok. 45 ppm) i 3940 Hz (ok. 66 ppm) w stronę wyższego pola, zaś sygnał H_β o 1994 Hz (ok. 33 ppm) w stronę niższego pola.

Wykorzystując wzór (1) autorzy [4, 5] obliczyli gęstości spinowe na jądrach węgla, z którymi połączone są protony (znaki gęstości na protonach są odwrotne).



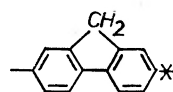
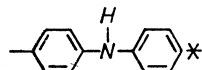
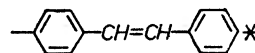
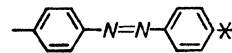
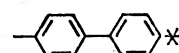
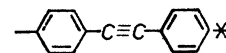
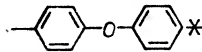
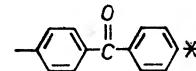
Rys. 3. Rozkład gęstości spinowej na jądrach węgla kilku kompleksów aminotroponoiminianu niklu. Cytowane wg [5]

Na rys. 3 zestawiono kilka przykładów wyników obliczeń. Zwraca uwagę fakt, że przesunięcia kontaktowe pozwalają określić nawet tak małe gęstości spinowe jak 0,00004, co jest nieosiągalne w metodzie EPR.

Alternacja znaku gęstości spinowej w układach aromatycznych skłania autorów do wniosku, że jest to cecha przenoszenia gęstości spinowej przez elektrony π . Autorzy sądzą, że przenoszenie przez elektrony σ powinno dawać wszędzie dodatnią gęstość spinową na protonach. Warto tu zwrócić uwagę, że takie uogólnienie jest wątpliwe w świetle wyników dla kompleksu γ -pikoliny (rys. 1), w którym znaki gęstości spinowej na sąsiednich aromatycznych protonach H_α i H_β są jednakowe.

Możliwość zmian podstawników *R* w kompleksach pozwoliła autorom [4] prześledzić zdolność przewodzenia gęstości spinowej przez grupy łączące pierścienie aromatyczne do protonu najbardziej oddalonego od jonu Ni^{2+} . Ilustrują to przykłady na rys. 4.

W omówionych wyżej trwałych kompleksach rozpuszczalnik (CDCl_3) nie wchodził w sferę koordynacyjną. Jeżeli jednak molekuly rozpuszczalnika wchodzą do kompleksu, to ich jądra wykazują przesunięcia kontaktowe. Przy-

	+ 0,00288
	+ 0,00146
	+ 0,00133
	+ 0,00128
	+ 0,00123
	+ 0,00070
	+ 0,0002
	< 0,0001

Rys. 4. Gęstość spinowa na jądrach węgla zaznaczonych gwiazdką w podstawnikach *R* kompleksów aminotroinoiminianu nikiel. Cytowane wg [6]

kładem tego mogą być przesunięcia kontaktowe protonów metanolu w metanolowych roztworach $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ obserwowane przez Luza i Meibooma [7], pokazane na rys. 5.

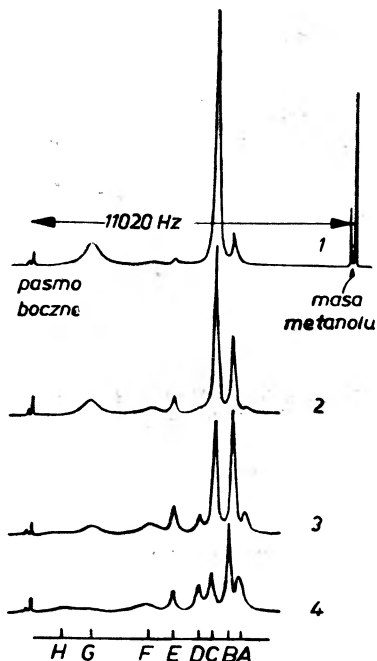
Sygnal oznaczony literą *G* został przypisany protonowi OH, a literą *C* — protonom CH_3 w kompleksie $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{2+}$. W miarę dodawania wody wypiera ona metanol ze sfery koordynacyjnej i zajmując jego miejsce zmienia położenia sygnałów (oznaczone pozostałymi literami).

Przesunięcia kontaktowe są znacznie większe niż przesunięcia chemiczne. W ostatnim przykładzie wynoszą one około 150 ppm dla OH i około 80 ppm dla CH_3 metanolu. Oba te przesunięcia w stronę niższego pola wskazują na dodatnią gęstość spinową na protonach OH i CH_3 .

Nasuwa się pytanie, czy można przewidzieć znak stałej sprężenia i gęstości spinowej. Jak wspomniałem wyżej, kryterium przewodzenia przez elektrony π lub σ jest zawodne. Interesujące jest inne rozumowanie Milnera i Pratta [8], którzy badali PRM kompleksów Ni^{2+} z etylenodwuaminą.

Widmo PRM takiego kompleksu i model rozumowania przedstawiono na rys. 6. Dwa niesparowane elektrony jonu Ni^{2+} w zewnętrznym polu H_0 wykazują

w boltzmannowskim rozkładzie orientacji spinów przewagę orientacji równoległej do H_0 . W myśl definicji jest to dodatnia gęstość spinowa. Z wolnej pary elektronowej azotu następuje przeniesienie ładunku elektronowego na jon Ni^{2+}

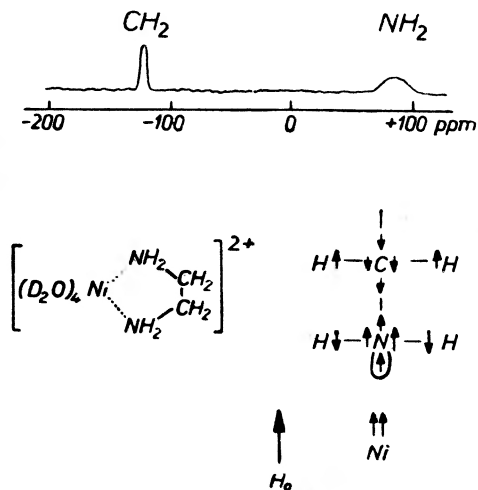


Rys. 5. Widma PRM [7] roztworów $Co(ClO_4)_2$ w metanolu z różnymi dodatkami wody w temperaturze $-60^\circ C$. Stężenie $Co(ClO_4)_2$ wynosi 0,24 mola na 1000 g metanolu. Stężenie wody: 1 — roztwór prawie bezwodny, 2 — 0,348, 3 — 1,17, 4 — 3,32 moli wody na 1000 g metanolu. W widmie 1 pokazano zarejestrowane przy odpowiednio mniejszym wzmocnieniu sygnały molekuł metanolu znajdujących się poza kompleksami w głębi roztworu

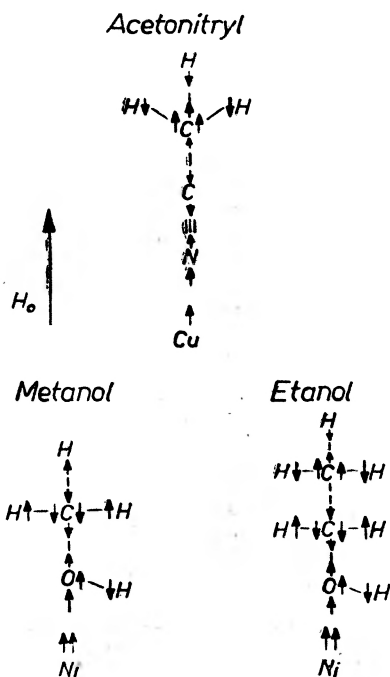
z przewagą dopełniającej antyrównoległej orientacji spinu. Wobec tego pozostałe elektrony walencyjne azotu będą miały przewagę równoległej orientacji spinu czyli dodatnią gęstość spinową na jądrze N . Dalej poprzez wiązania chemiczne nastąpi polaryzacja spinów elektronów dalszych jąder, która zgodnie z tym modelem stworzy ujemną gęstość spinową na protonach grupy NH_2 , a dodatnią gęstość spinową na protonach grupy CH_2 . Istotnie, w widmie tego kompleksu sygnał protonów NH_2 jest silnie przesunięty do wyższego pola, zaś sygnał CH_2 do niższego pola.

A więc model polaryzacji spinów przewiduje alternację znaku gęstości spinowej w przypadku przenoszenia przez wiązania σ .

W naszym Zespole rozpoczęliśmy badania przesunięć kontaktowych w roztworach soli paramagnetycznych w acetonitrylu, metanolu, etanolu i innych rozpuszczalnikach. Osiągnięcie sytuacji, w której sygnały JRM molekuł rozpuszczalnika związanych w kompleksach solwatacyjnych są oddzielnie widoczne, jak na rys. 5, jest bardzo trudne, ponieważ szybka wymiana ligandów

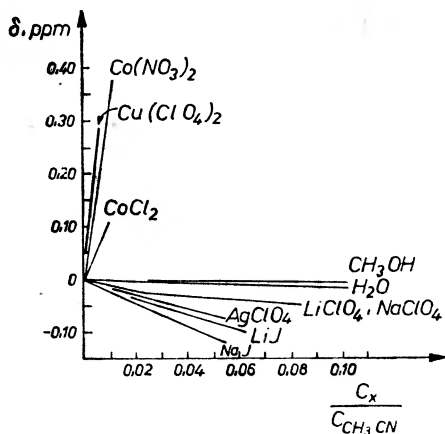


Rys. 6. Uproszczone widmo PRM kompleksu Ni^{2+} z etylenodwuaminą w D_2O i model rozumowania wg Milnera i Pratta [8]

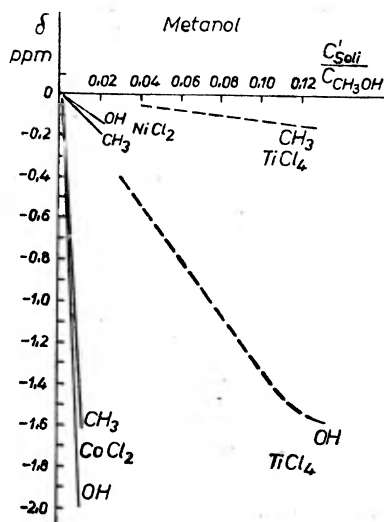


Rys. 7. Rozkład gęstości spinowej w skompleksowanych molekułach acetonitrylu, metanolu i etanolu przewidywany wg modelu polaryzacji spinów

z głębią roztworu uśrednia położenia sygnałów do pozycji średniej ważonej stężeniowo. Ale właśnie znając stężenie jonów paramagnetycznych i liczbę ligandów rozpuszczalnika w kompleksie można obliczyć przesunięcie kontaktowe, a stąd stałą sprzężenia A_i .



Rys. 8. Zależność przesunięcia sygnału PRM acetonitrylu od stosunku molowego substancji rozpuszczonej do CH_3CN [10]



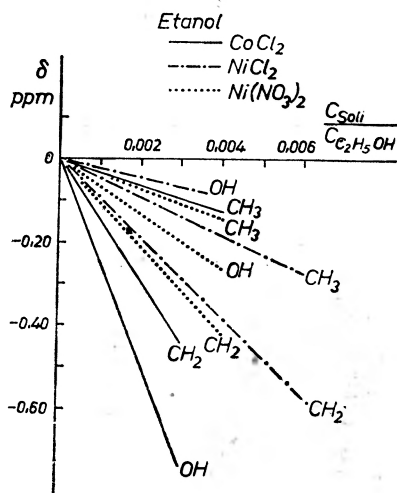
Rys. 9. Zależność przesunięć sygnałów PRM grup CH_3 i OH metanolu od stosunku stężenia normalnego soli do stężenia molowego CH_3OH [10]

Zastosowanie modelu polaryzacji spinów pozwala przewidzieć kierunek przesunięć sygnałów tych rozpuszczalników. Rozkład gęstości spinowej ilustruje rys. 7.

Zgodnie z tym modelem w acetonitrylu jądro N powinno mieć dodatnią, a protony CH_3 ujemną gęstość spinową. Istotnie, doświadczenie wykazuje silne przesunięcie sygnału ^{14}N w stronę niższego pola [9]. Np. w roztworze $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ o stosunku molowym 0,01 mierzone przesunięcie ^{14}N wynosi -436 ppm w odniesieniu do czystego acetonitrylu. Na rys. 8 przedstawiono przesunięcia sygnału protonów CH_3 acetonitrylu [10] w roztworach soli paramagnetycznych i diamagnetycznych. W przypadku soli paramagnetycznych przesunięcia sygnału

CH_3 w stronę wyższego pola potwierdzają przewidywanie ujemnej gęstości spinowej na protonach CH_3 tym bardziej, że wszystkie sole diamagnetyczne oraz rozpuszczalniki tworzące z acetonitrylem wiązanie wodorowe przesuwały sygnał CH_3 w stronę przeciwną i to znacznie słabiej.

W przypadku roztworów w metanolu model polaryzacji spinów (rys. 7) przewiduje dodatnią gęstość spinową na protonach CH_3 i ujemną na protonie OH. Tymczasem doświadczenie wykazuje dodatnią gęstość spinową na wszystkich protonach metanolu zarówno w wynikach Luza i Meibooma [7] (rys. 5), jak i w naszych wynikach [10] przedstawionych na rys. 9.



Rys. 10. Zależność przesunięć sygnałów PRM grup CH_3 , CH_2 , i OH etanolu od stosunku mowego soli do $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [10]

Poza niezgodnością z modelem polaryzacji spinów roztwory w metanolu wykazują inne niejasności. CoCl_2 silniej przesuwa sygnał OH niż CH_3 , czego można się spodziewać ze względu na mniejszą odległość protonu OH od jonu paramagnetycznego w kompleksie. Ale NiCl_2 silniej przesuwa sygnał CH_3 niż OH, przy czym na oba sygnały działa znacznie słabiej niż CoCl_2 . Diamagnetyczna sól TiCl_4 powoduje przesunięcia chemiczne, nie ustępujące pod względem wielkości przesunięciom w roztworach NiCl_2 . Interpretacja tych niejasności wymaga szczegółowych badań.

Na rys. 10 przedstawiono wyniki badania roztworów trzech soli paramagnetycznych w etanolu. Model polaryzacji spinów (rys. 7) przewiduje ujemne gęstości spinowe na protonach CH_3 i OH, a dodatnie na protonach CH_2 . I znów doświadczenie przeczy takiemu rozkładowi gęstości spinowej, wykazując dodatnią gęstość na wszystkich protonach. Ponadto, podobnie jak w metanolu, kolejność krzywych nie jest zgodna z oczekiwaniem. O ile bowiem we wszystkich przypadkach sygnały CH_2 są przesunięte silniej niż CH_3 , o tyle przesunięcia sygnału OH dają sekwencje nieoczekiwane.

Wyjaśnienie tych faktów wymaga przede wszystkim uwzględnienia wpływu tzw. przesunięcia pseudo-kontaktowego. Pojawia się ono wtedy, gdy współczynnik rozszczepienia spektroskopowego g w EPR wykazuje anizotropię. Wielkość przesunięcia pseudo-kontaktowego określona jest wzorem

$$\left(\frac{\Delta H}{H}\right)_i = \left(\frac{\Delta \nu}{\nu}\right)_i = -\frac{\mu_B^2 S(S+1)}{27kT} (g_{\parallel} + 2g_{\perp})(g_{\parallel} - g_{\perp}) \frac{3 \cos^2 \alpha_i - 1}{r_i^3}, \quad (6)$$

gdzie g_{\parallel} i g_{\perp} są składowymi współczynnika g równoległą i prostopadłą do osi pola ligandów; α_i jest kątem między osią pola ligandów kompleksu i wektorem wodzącym i -tego jądra; r_i jest odległością i -tego jądra od jonu paramagnetycznego. Gdy tensor g jest izotropowy, przesunięcie pseudo-kontaktowe wynosi zero.

Horrocks, Taylor i LaMar [11] wykazali, że o ile w kompleksach acetyloacetonianu nikiel z arylofosfinami i izonitrylami przesunięcie pseudo-kontaktowe jest do pominięcia, o tyle w podobnych kompleksach kobaltu przesunięcia pseudo-kontaktowe są duże i w niektórych przypadkach mogą nawet zmienić znak wypadkowego przesunięcia.

Inną sprawą wymagającą głębszej analizy jest rozkład elektronów w kompleksach w oparciu o teorię orbitali molekularnych. Pod tym względem przesunięcia kontaktowe stanowią bardzo cenną informację o elektronowej strukturze kompleksów i molekuł.

Stałe sprzężenia elektron-jądro w solwatacyjnych kompleksach Co^{2+} , Ni^{2+} i Cu^{2+}
(założenie: $[\text{MeL}_6]^{2+}$ oktaedr)

Sól	Stała sprzężenia elektronu z jądrem A_i , tesla $\cdot 10^4$ (gaus)			
	^{14}N	^1H		
		CH_3	CH_2	OH
Acetonitryl $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$				
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	+1,33	-0,018	—	—
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$	—	-0,011	—	—
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	—	-0,035	—	—
Metanol $\text{CH}_3\text{-OH}$				
$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$	—	+0,022	—	+0,043
NiCl_2	—	+0,016	—	+0,010
Etanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$				
NiCl_2	—	+0,038	+0,090	+0,025
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	—	+0,030	+0,088	+0,057
Aceton $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$				
CoCl_2	—	-0,008	—	—

Dla orientacji w wielkościach gęstości spinowych zestawiono w tabelicy przybliżone stałe sprzężenia A_i obliczone na podstawie wzorów (4) lub (5) i danych przedstawionych częściowo na rys. 8, 9 i 10. W obliczeniu stosowano grube przybliżenia pomijając ewentualne przesunięcia pseudo-kontaktowe oraz zakładając, że we wszystkich przypadkach tworzą się tylko kompleksy oktaedryczne z sześcioma ligandami rozpuszczalnika. Wielkości g przyjęto za równe 2,01, 2,00 i 2,09 odpowiednio dla Co^{2+} , Ni^{2+} i Cu^{2+} . Liczba niesparowanych elektronów na tych jonach wynosi odpowiednio 3, 2 i 1.

W obliczeniach nie uwzględniono możliwości istnienia kompleksów wysokospinowych i niskospinowych, równowagi dysproporcjonacji koordynacyjnej itp. Dane w tabelicy mają więc charakter orientacyjny i ich zadaniem jest zwrócenie uwagi, że w widmie EPR nie ma szans na zauważenie odpowiednich rozszczepień nadsubtelnych ze względu na zbyt małe stałe sprzężenia A_i .

Na zakończenie chciałbym wspomnieć o oryginalnym zastosowaniu przesunięć kontaktowych do rozszyfrowywania skomplikowanych multipletów PRM typu ABC. Eaton, Josey i Phillips (1963) [4] przekształcali multiplety ABC w znacznie łatwiejsze do interpretacji multiplety typu AMX przez wprowadzanie badanych molekuł jako podstawników R do kompleksów aminotropoiminionów niklu. Pod wpływem paramagnetyczności niklu stosunek różnicy przesunięć A do stałej sprzężenia J osiągał wartość: $10 \div 100$, co pozwalało na proste wyznaczanie stałych sprzężenia J jądro-jądro.

Badania przesunięć kontaktowych stwarzają perspektywy wniknięcia w szczegóły elektronowej struktury molekuł i chyba warto je rozwinąć.

Literatura

- [1] R. E. Richards, *Disc. Faraday Soc.*, **34**, 74 (1962).
- [2] H. M. McConnell, D. B. Chesnut, *J. Chem. Phys.*, **28**, 107 (1958).
- [3] E. de Boer, H. van Willigen, in *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, ed. J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, vol. 2, Pergamon Press, Oxford 1967, pp. 112—161; J. A. Happe, R. L. Ward, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1211 (1963).
- [4] R. E. Benson, D. R. Eaton, A. Josey, W. D. Phillips, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 3714 (1961); *Disc. Faraday Soc.*, **34**, 77 (1962); *J. Chem. Phys.*, **39**, 3513 (1963).
- [5] E. L. Muetterties, W. D. Phillips, in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, ed. H. J. Emeléus, A. G. Sharpe, vol. 4, Academic Press, New York 1962, pp. 231—292.
- [6] D. R. Eaton, W. D. Phillips, in *Advances in Magnetic Resonance*, ed. J. S. Waugh, vol. 1, Academic Press, New York 1965, pp. 103—148.
- [7] Z. Luz, S. Meiboom, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1058, 1066 (1964).
- [8] R. S. Milner, L. Pratt, *Disc. Faraday Soc.*, **34**, 88 (1962).
- [9] Widma JRM ^{14}N zostały zarejestrowane w Instytucie Chemii Organicznej PAN dzięki uprzejmości prof. dr J. Dąbrowskiego i jego współpracowników, za co wyrażam im głęboką wdzięczność.
- [10] Z. Kęcki, M. D. Olezak, w przygotowaniu do publikacji.
- [11] W. D. Horrocks Jr., R. C. Taylor, G. N. LaMar, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3031 (1964).

Anizotropia dyfuzji

Substancję *p*-azoxyanisol można w zakresie temperatur 118°—135°C łatwo spolaryzować polem elektrycznym. Fazę tę nazywamy fazą nematyczną. Okazuje się przy tym, że wiele zwykle izotropowych własności makroskopowych tej substancji staje się izotropowymi. M. Mięśowicz jeszcze w 1935 r. pokazał, że współczynnik lepkości *p*-azoxyanisolu w kierunku przyłożonego pola elektrycznego jest mniejszy o około 3,5 raza od współczynnika lepkości w kierunku prostopadłym do pola.

J. A. Janik i J. M. Janik z Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie oraz K. Otnes i T. Riste z Instytutu Energii Atomowej w Kjeller w Norwegii udowodnili, że również współczynnik samodyfuzji w fazie nematycznej *p*-azoxyanisolu zależy od kierunku przyłożonego pola elektrycznego. Przeprowadzono mianowicie pomiary quasi-elastycznego rozpraszania zimnych neutronów. Z szerokości pojawiającego się w widmie rozproszonych neutronów piku elastycznego, można ocenić wielkość współczynnika samodyfuzji. Pomiary przeprowadzono w temperaturze 123°C używając pola elektrycznego o natężeniu 6000 V/cm. Stwierdzono, że współczynnik samodyfuzji w kierunku pola elektrycznego jest równy $1,8 \cdot 10^{-5}$ cm²/s, a zmierzony w tych samych warunkach bez pola, uśredniony współczynnik dyfuzji — $1,3 \cdot 10^{-5}$ cm²/s. Przeprowadzając pomiary przy różnych kątach rozproszenia można było stwierdzić, jaki typ dyfuzji jest najbardziej prawdopodobny w tej substancji. Okazuje się, że w *p*-azoxyanisolu dyfuzja drobin ma raczej charakter dyfuzji ciągłej niż dyfuzji skokowej.

P-azoxyanisol należy do grupy ciekłych kryształów, które charakteryzują się tym, że w pewnym przedziale temperatur powyżej temperatury topnienia istnieją zespoły drobin częściowo zorientowanych. Dlatego też wiele

własności fizycznych ciekłych kryształów zależy od kierunku, w przeciwieństwie do zwykłych cieczy, które są izotropowe.

Szkola Rentgenografii Strukturalnej

W dniach od 9 do 18 czerwca 1970 r. odbyła się w Karpaczu II Szkoła Rentgenografii Strukturalnej zorganizowana przez Uniwersytet Wrocławski przy współudziale Komisji Krystalografii PAN. Szkoła miała na celu zaznajomienie uczestników z ostatnimi osiągnięciami w dziedzinie badań strukturalnych w powiązaniu z dziedzinami pokrewnymi. W pracy Szkoły brało udział 52 osoby. Najliczniej reprezentowany był ośrodek wrocławski, a także łódzki, poznański i krakowski. Kierownikiem Szkoły był dr Tadeusz Głowiak z Instytutu Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, a kierownictwo naukowe objął doc. dr Kazimierz Łukasiewicz z Instytutu Badań Strukturalnych PAN.

W pierwszej Szkole, która odbyła się 3 lata temu w Ustroniu, brali udział wykładowcy z ZSRR, obecną zorganizowano w oparciu o wykładowców krajowych.

Oto spis wykładów:

A. Badzian, *Dyfuzyjne rozpraszanie promieni rentgenowskich*; M. Bukowska-Strzyżewska, *Metody bezpośrednie w analizie strukturalnej*; Z. Gałdecki, *Przestrzeń wektorowa i funkcja Pattersona*; T. Gibiński, *Transformacja Fouriera*; Z. Kosturkiewicz, *Pomiary nateżeń refleksów rentgenowskich*; J. Leciejewicz, *Neutrono-graficzna analiza strukturalna*; K. Łukasiewicz, *Metody obliczeniowe w rentgenografii strukturalnej*; J. Mozrymas, *Teoria grup*; K. Parliński, *Dynamika sieci krystalicznej*; A. Pietraszko, *Dyfraktometria monokryształów*.

Cząstki szybsze od światła

W ostatnich latach więcej uwagi udziela się idei istnienia cząstek biegnących szybciej niż światło. Takiej możliwości szczególna

teoria względności nie wyklucza. Pomysłem tym po raz pierwszy zajmowano się już w 1962 roku i do dziś wynaleziono kilka przyczyn popierających tę ideę. Być może, rozwiązanie tego problemu, jak i dlaczego takie cząstki szybsze niż światło zwane takionami trudno znaleźć, jeżeli one nie są tylko fikcją matematyczną, wypływa z zupełnie innego działu, a mianowicie z teorii dyslokacji.

S. I. Ben-Abraham (*Phys. Rev. Letters*, 24, 1245 (1970)) zwrócił uwagę na analogię między modelem dyslokacji rozpracowanym przez Frenkla i Kontorova i teorią względności. W modelu tym atomy poruszają się pod działaniem sił harmonicznym między sąsiadami i oddziaływaniem sinusoidalnym w sztywnym podłożem, dając rozwiązanie, w którym można wyróżnić ponaddźwiękowe wzbudzenia nazywane dodatnimi lub ujemnymi antydyslokacjami. Autor twierdzi, że prędkość rozchodzenia się dźwięku wzdłuż łańcucha atomów gra rolę prędkości światła, a ponaddźwiękowe rozwiązanie odpowiada takionom. Tak zwana takiodyslokacja jest określona przez łańcuch atomów, z których większość siedzi na grzbietach potencjalnych jam. Ben-Abraham wykazuje, że przy prędkościach ponaddźwiękowych wzbudzenia takie są wysoce niestabilne i nie były dotąd obserwowane. Koncentracja energii w takim wzbudzeniu może spowodować zjawienie się masywnego obiektu w ciele stałym, a w jednym wymiarze może istnieć granica dzieląca przestrzeń na obszary ponad- i poddźwiękowe. Ben-Abraham sugeruje, że ponieważ takion może istnieć tylko w obszarze niedostępnym dla normalnych poddźwiękowych cząstek, to jest rzeczą bardzo mało prawdopodobną, aby taką cząstkę znaleźć w praktyce.

Magnetoemisja

Gdy rozżarzone ciało umieścimy w polu magnetycznym, to światło może wychodzić z niego częściowo spolaryzowane. Doświadczenie tego rodzaju zostało przeprowadzone przez grupę J. C. Kemp, J. B. Swedlund i B. D. Evans z Uniwersytetu Oregon. Kemp i inni badali magnetoemisję z metali i izolatorów mierząc ułamkową polaryzację promieniowania. Przewidywania bazujące na przejściach pochodzących od orbitalnego oddziaływania Zeemanowskiego sugerują, że efekt będzie za mały, gdy po prostu umieści

się żarówkę świetlną w polu magnetycznym, chociaż w tym wypadku źródło światła ma już tendencję do częściowej polaryzacji i dlatego w powyższym eksperymencie ukształtowano specjalnie magnes i próbkę. Światło o długości $1,5 \mu\text{m}$ w obszarze podczerwonym rejestrowano przy pomocy fotodiody germanowej i liniowego polaryzatora podczerwonego. Platyna, złoto i miedź dawały promieniowanie kołowo spolaryzowane o stopniu polaryzacji rzędu kilku stutysięcznych, tak jak oczekiwano. Użyto pole 25 kG. W izolatorach efektu nie odkryto, przynajmniej przy temperaturach niższych niż 1500°C i w podczerwieni. Kemp i inni zauważyli, że magnetoemisja spada poniżej poziomu szumów, gdy metal (miedź, wolfram, aluminium) utlenia się w czasie grzania, chociaż zdolność emisji wzrastała. Oprócz oczywistego zainteresowania magnetoemisją z punktu widzenia ciała stałego, należy zwrócić uwagę na ważność tego problemu w astrofizyce i badaniach wysokotemperaturowych.

Nowe czasopismo

Ukazał się pierwszy numer nowego czasopisma fizycznego „United Arab Republic Journal of Physics” wydanego przez Egipskie Towarzystwo Fizyczne. Do artykułów drukowanych w języku angielskim dołączone są abstrakty pisane w języku arabskim.

Krater księżycowy im. M. Smoluchowskiego

Na zebraniu Międzynarodowej Unii Astronomicznej (International Astronomical Union), które odbyło się w sierpniu 1970 roku w Anglii, jeden z kraterów księżycowych został oficjalnie nazwany imieniem Mariana Smoluchowskiego (1872-1917), w uznaniu jego niezwykłych zasług dla rozwoju współczesnej astronomii.

Krater ma średnicę 50 mil (ok. 80 km), jego środek ma współrzędne 60° szerokości północnej i 97° długości zachodniej. Wschodnie ściany krateru są widoczne w okresie między pełnią a nowiem, przy odpowiedniej fazie libracji. Stanowią one część widocznej w tym czasie krawędzi Księżyca. Zachodnie ściany krateru są prawdopodobnie z Ziemi niewidoczne.

List do Redakcji

Prosimy uprzejmie o umieszczenie w dwumiesięczniku „Postępy Fizyki“ następującego wyjaśnienia:

Przy pisaniu podręcznika „Fizyka dla klasy IV liceum ogólnokształcącego, technikum i liceum zawodowego“ (PZWS, Warszawa 1970) wzorowaliśmy się częściowo na podręczniku Bronisława Burasa i Jana Ehrenfeuchta „Fizyka dla klasy III technikum wariant C programu“ (PZWS, Warszawa 1969) i zapożyczyliśmy z tego podręcznika niektóre rysunki i ustępy. Przykro nam, że przez przeoczenie wzmianka o tym nie znalazła się w naszym podręczniku. Jednocześnie oświadczamy, że Prof. dr B. Buras i Mgr J. Ehrenfeucht nie są w żadnym wypadku odpowiedzialni za błędy, o ile takie wkradły się do naszego podręcznika.

Kraków, dnia 22 lutego 1971 r.

Jerzy Massalski
Michalina Massalska

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, Al. Pokoju 5.

Prenumeraty przyjmowane są do 15 dnia miesiąca poprzedzającego okres prenumeraty.

Cena prenumeraty: półrocznie zł 45.—
rocznie zł 90.—

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

Egzemplarze numerów zdezaktualizowanych można nabywać w Przedsiębiorstwie Upowszechnienia Prasy i Książki „Ruch“ w Krakowie, Al. Pokoju 5, 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 partet).

Tylko prenumerata zapewnia regularne otrzymywanie czasopisma

TREŚĆ

J. Bartke — Kolektywna metoda przyspieszania cząstek	131
Z. Szymański — Podwójna bariera potencjału w rozszczepiających się jądrach	147
M. Waligórski — Komory iskrowe w fizyce wysokich energii. Cz. III. Zdejmowanie informacji z komór iskrowych bez użycia filmu	163
S. Kielich — Podwojenie częstości drgań wiązki laserowej w ciałach izotropowych z usuniętym elektrycznie środkiem symetrii	181
Z. Kęcki — Przesunięcie kontaktowe sygnałów jądrowego rezonansu magnetycznego w badaniach struktury molekuł	211

KRONIKA

CONTENTS

J. Bartke — Collective Acceleration of Particles	131
Z. Szymański — Double Barrier of the Potential in Fissioning Nuclei	147
M. Waligórski — Spark Chambers in High Energy Physics. Part III. Filmless Spark Chambers	163
S. Kielich — Doubling of the Oscillation Frequency of a Laser Beam in Isotropic Bodies with Electrically Removed Centre of Symmetry	181
Z. Kęcki — NMR Contact Shift in the Study of Molecular Structure	211

CHRONICLE