

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

Karel Žďánský

Masery založené na elektronové paramagnetické rezonanci v pevných látkách

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 6 (1961), No. 3, 137--149

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/139219>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1961

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

MASERY ZALOŽENÉ
NA ELEKTRONOVÉ PARAMAGNETICKÉ REZONANCI
V PEVNÝCH LÁTKÁCH

KAREL ŽDÁNSKÝ, Praha

ÚVOD

Slovo *maser* (mejsr) vzniklo na Columbijské universitě, když byl poprvé vyvinut přístroj tohoto typu¹⁾²⁾. Je to vlastně zkratka několika slov, která vyjadřují stručně fyzikální princip nejmodernějšího mikrovlnného zesilovače: „Microwave Amplifier by Stimulated Emission of Radiation“. Je tedy podstatou zesilovače vynucená emise záření, o níž pojednáme v příštím odstavci. Díky odlišnému principu od ostatních zesilovačů mají masery řadu předností. Pracují obvykle na frekvencích v oblasti od 300 MHz do 10 000 MHz se ziskem 1000 při dosažitelné šířce pásma několika MHz. Jejich šumová teplota byla experimentálně odhadnuta na 2°K, což nebylo dosaženo u žádných jiných typů zesilovačů. Příznivé vlastnosti maseru jsou však vykoupeny jeho obtížnou technickou konstrukcí a z toho vyplývající vysokou cenou. Pro práci maseru obvykle potřebujeme kapalné helium a kapalný dusík a homogenní magnetické pole dosti značné intenzity. To vede k tomu, že se tohoto přístroje používá jen ke speciálním účelům v oborech, jako je výzkumná práce v oboru paramagnetické rezonance, radioastronomie, řízení umělých družic, radarové systémy a podobně.

Účelem tohoto článku je podat stručný výklad fyzikální podstaty určitých druhů maserů, a to těch, jejichž zesilovacím materiálem jsou vhodné paramagnetické krystaly. Dokonalé pochopení maseru není možné bez obšírné znalosti kvantové mechaniky, takže ani v tomto článku nebylo možno se vyhnout základním pojmům z tohoto oboru. Byla však snaha přiblížit tyto pojmy čtenáři na poloklasických modelech a představách všeobecně známých. Výklad je proveden tak, že napřed je pojednáno o působení elektromagnetického záření na atomy, dále o zesilovacím materiálu maserů a konečně o způsobech zesilování.

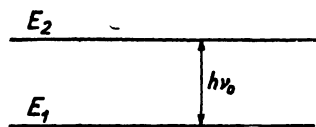
VYNUCENÁ ABSORPCE A EMISE. SPONTÁNNÍ EMISE³⁾

Řekli jsme, že zesilovací proces maseru je založen na vynucené emisi. Budeme si ilustrovat problém vynucené emise na jednoduchém modelu atomu, jak je všeobecně znám. Představme si pro jednoduchost atom, v němž okolo jádra krouží jeden elektron. Elektron v atomu může nabývat jen určitých diskrétních hodnot energie. Elektromagnetické záření umožňuje přeskoky

elektronu z jedné energetické hladiny na druhou, je-li jeho frekvence blízká k rezonanční frekvenci, dané BOHROVOU podmínkou (viz obr. 1)

$$(1) \quad E_2 - E_1 = h\nu_0,$$

kde ν_0 je rezonanční frekvence, E_2 , E_1 horní a dolní energetická hladina, h Planckova konstanta. Jestliže byl atom před dopadem záření ve vyšší energetické hladině, energie se při přeskoku vyzáří



Obr. 1. Bohrova podmínka pro rezonanční frekvenci ν_0

(indukovaná emise), byl-li v nižší hladině, energie se pohltí (indukovaná absorpce). Přitom existuje určitá pravděpodobnost, že dojde k přeskoku, která je úměrná intenzitě elektrické složky vysokofrekvenčního pole a vzdálenosti jeho frekvence od frekvence rezonanční. Poznamenejme ještě, že tato pravděpodobnost je v obou směrech stej-

ná, tj. pravděpodobnost indukované emise se rovná pravděpodobnosti indukované absorpce.

Jestliže je elektron ve vyšší energetické hladině, může na nižší hladinu přejít i samovolně bez zásahu vnějšího silového účinku a vyzáří přitom elektromagnetické kvantum $h\nu_0$. Tento jev nazýváme *spontánní emise*. Protože tato není korelována s dopadající elektromagnetickou vlnou, je vlastně zdrojem šumu maseru. Pravděpodobnost spontánní emise závisí na třetí mocnině rezonanční frekvence, takže ačkoliv je její hodnota značná u viditelného záření, je velmi malá na mikrovlnných frekvencích. To je důvod, proč mají masery tak nepatrný vlastní šum.

Ilustrovali jsme zde princip indukované absorpce a emise a spontánní emise na jednoduchém modelu atomu. Ve skutečnosti jsou vzdálenosti nejnižších energetických hladin, v nichž se atomy za normálních podmínek nacházejí, relativně veliké, takže elektromagnetické vlnění, které je schopno působit přechody, musí mít podle Bohrovy podmínky (1) frekvenci, která je v oblasti viditelných nebo ještě kratších vlnových délek. Vyskytuje se proto otázka, zdali máme k dispozici vhodný kvantově mechanický systém, v němž frekvence vnitřního pohybu je v oblasti mikrovlnného záření. Jednu z kladných odpovědí na tuto otázku dávají látky používané při zkoumání elektronové paramagnetické rezonance, o níž je pojednáno v dalším.

PARAMAGNETICKÉ KRYSTALY⁴⁾

Z teorie elektromagnetismu je známo, že každý pohybující se náboj vytváří okolo sebe magnetické pole. Proto elektron, který se pohybuje periodicky po rovinné uzavřené křivce v centrálním poli jádra, se chová, podle svých magnetických účinků, jako magnetický dipól, umístěný v místě jádra atomu. Magnetický dipólový moment je vždy úměrný momentu impulsu. Pouze v mechanické soustavě, která zachovává velikosti momentu impulsu (tj. v níž se moment impulsu v čase nemění), je zachována i hodnota magnetického dipólového momentu. Z mechaniky je známo, že hmotný bod zachovává všechny složky momentu impulsu pouze tehdy, když se pohybuje v silovém poli sférické symetrie. Osová symetrie např. zachovává již pouze jednu složku momentu impulsu. Z toho plyne, že když atom vystavíme účinku vnějšího elektrického pole obecně nižší symetrie, přestane se moment impulsu elektronu zachovávat, a ani jemu úměrný magnetický dipólový moment již nebude v čase konstantní;

jeho střední hodnota bude rovna nule. Tomuto procesu, v němž orbitální dipólový moment vymizí vlivem vnějšího elektrického pole, říkáme *zamrzání* (quenching) orbitálního momentu. Kromě toho má elektron také tzv. spinový moment impulsu nebo krátce *spin*, který souvisí s jeho vnitřním pohybem. Podle klasického pojetí je dán otáčením elektronu okolo vlastní osy, procházející jeho těžištěm. Spinu také přísluší určitý spinový magnetický dipólový moment, na který elektrické pole přímo nepůsobí.

Obsahuje-li atom více elektronů než jeden, jsou tyto elektrony uspořádány do slupek a podslupek podle energie a orbitálního momentu. Orbitální a spinové momenty jednotlivých elektronů se přitom skládají tak, že při úplně obsazené podslupce se vykompenzují a výsledné momenty jsou rovny nule. K dipólovému momentu atomu tedy přispívají pouze elektrony v neúplně obsazených podslupkách. Ve stavu s nejnižší energií, tzv. základním stavu atomu, jsou to jednak valenční elektrony z vnější podslupky, které však jsou méně závažné, protože v krystalu se jejich dipólový moment obvykle vykompenzuje. Důležité jsou atomy přechodných skupin, např. Fe, Ni apod., u nichž vlivem silné elektrostatické interakce mezi elektrony se začínou zaplňovat další podslupky dříve, než je plně obsazena některá z vnitřních podslupek. Tyto atomy pak zachovávají svůj magnetický dipólový moment, i když jsou v silné interakci s jinými atomy, a krystaly, které je obsahují, jsou paramagnetické, příp. feromagnetické. Následuje-li neúplně obsazená podslupka hned po valenční slupce, jest v krystalu vystavena silnému elektrostatickému působení okolních atomů a její orbitální dipólový moment tímto působením zamrzá, takže magnetické účinky pak má hlavně spinový dipólový moment. Je-li mezi neúplně obsazenou podslupkou a valenčními elektrony ještě další plně obsazená podslupka, je vliv krystalového pole značně odstíněn a orbitální dipólový moment je zachován. Později uvidíme, že pro účely maseru jsou důležité paramagnetické krystaly, u nichž orbitální dipólový moment zamrzá. V magnetickém poli se takový krystal jeví v prvním přiblížení jako soustava pevně umístěných spinů navzájem slabě vázaných svými magnetickými účinky. Jak se takový krystal chová v magnetickém poli a jak na něj působí střídavé magnetické pole, je předmětem zkoumání paramagnetické rezonance.

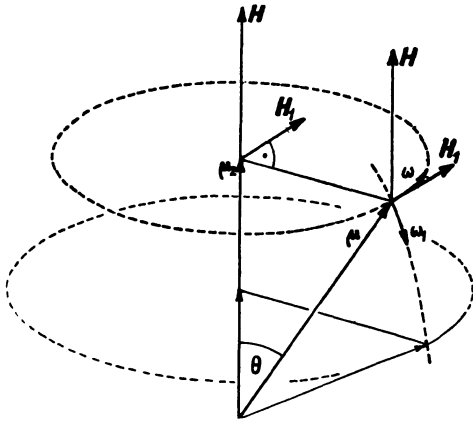
PARAMAGNETICKÁ REZONANCE⁵⁾

Uvažme, jak se bude chovat atom, který má nenulový spin, ve vnějším magnetickém poli H . Zobrazme si spinový magnetický moment vektorem μ , který svírá se směrem magnetického pole H úhel θ . Působením pole H na magnetický moment μ vzniká silová dvojice, která se snaží natočit vektor μ do směru H . Protože však má atom zároveň moment impulsu, nemůže se vektor μ natočit do směru H ; směr pohybu bude určen vektorovým součinem $\mu \times H$, takže vektor μ bude vykonávat precesní pohyb okolo tohoto směru s tak zvanou LARMOROVOU frekvencí (viz obr. 2)

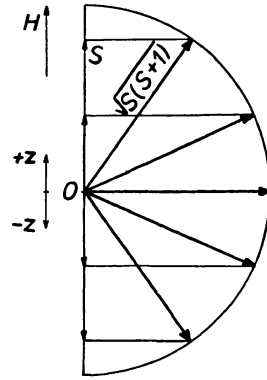
$$(2) \quad \nu_0 = \frac{\gamma H}{2\pi},$$

kde γ je gyromagnetický poměr spinu. Jestliže dále zavedeme kruhově polarisované střídavé elektromagnetické pole frekvence ν_0 , jehož magnetická složka H_1 se otáčí v rovině kolmé k H , bude tato složka působit na otáčející se vektor μ další silovou dvojicí rovnou $\mu \times H_1$, jejímž působením se bude

měnit úhel θ mezi μ a H . Podle kvantové mechaniky však nemůže úhel θ nabývat libovolných hodnot, nýbrž jen určitých diskrétních velikostí. Každému dovolenému natočení odpovídá jistá energie spinu v magnetickém poli, která tedy také může nabývat jen určitých hodnot. Střídavé magnetické pole, které se snaží změnit úhel θ , může takto způsobit přeskoky vektoru mezi různými směry vůči magnetickému poli, a tedy mezi jednotlivými energetickými hladinami spinu. Při každém přeskoku se musí rozdíl energií buď vyzářit



Obr. 2. Precese spinového magnetického momentu μ okolo statického magnetického pole H a vysokofrekvenčního magnetického pole H_1

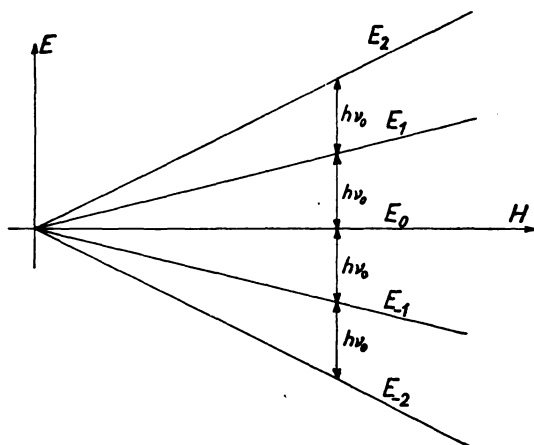


Obr. 3. Dovolená natočení spinu S ve statickém magnetickém poli H

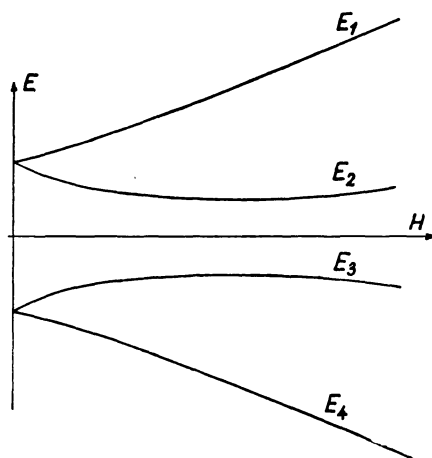
nebo pohltit ve formě elektromagnetického kvanta, čímž dochází k vynucené emisi nebo absorpci střídavým magnetickým polem. Počet dovolených natočení vektoru μ vůči poli H závisí na velikosti spinu. Spin jednoho elektronu má dovoleny dvě natočení vůči poli H . Jeho spin jest v jednotkách $\hbar/2\pi$ roven $\frac{1}{2}$. Spin atomu může být samozřejmě jen celistvým násobkem spinu jednoho elektronu, tedy číslo celé nebo polocelé. Označíme-li tento spin písmenem S , je počet dovolených natočení v magnetickém poli roven $2S + 1$ (viz obr. 3 a 4). Rozdíl energií dvou sousedních natočení spinu vůči poli H je roven $\hbar\nu_0$, kde ν_0 je Larmorova frekvence (2). Střídavé magnetické pole frekvence ν_0 bude tedy působit přeskoky spinu mezi sousedními natočeními, neboť při takovém přeskoku dojde podle Bohrovy podmínky (1) k pohlcení nebo vyzáření právě jednoho energetického kvanta $\hbar\nu_0$. Vzdálenosti mezi jinými než sousedními hladinami budou rovny celistvým násobkům hodnoty $\hbar\nu_0$, avšak střídavé magnetické pole příslušné frekvence tyto přechody neumožní, protože podle kvantové mechaniky nejsou tyto přechody dovoleny.

Složitější situace nastane, jestliže kromě vnějšího magnetického pole uvážíme také krystalové elektrické pole sousedních atomů, které mění orbitální pohyb elektronů v atomu, a tak prostřednictvím změny jejich orbitálních magnetických momentů působí na spin. Je-li při působení pouze vnějšího magnetického pole udán stav spinu jeho natočením vůči tomuto poli, vzniknou při současném působení magnetického a krystalového pole nové stavy, při čemž každý z těchto nových stavů bude dán superposicí obecně všech původních stavů (*namíchání stavů*). Potom již nelze hovořit o určitém natočení

spinu vůči H , protože spin se vlastně nachází ve všech natočeních s různou pravděpodobností. Každému novému stavu spinu odpovídá opět určitá energie, při čemž jednotlivé hodnoty energie nejsou již obecně stejně daleko od sebe (viz obr. 5), a v důsledku namíchání stavů může nyní střídavé magnetické pole vhodné frekvence působit přechody i mezi jinými energetickými hladinami než sousedními. Této důležité skutečnosti se využívá u tříhladinového maseru.



Obr. 4. Energie spinu v závislosti na velikosti intenzity magnetického pole H



Obr. 5. Energie spinu v závislosti na intenzitě magnetického pole H při působení silného krystalového pole. Osa symetrie krystalového pole nesplývá se směrem magnetického pole H

Doposud jsme se zabývali jedním atomem nebo jedním spinem v magnetickém poli. Ve skutečnosti při zkoumání paramagnetické rezonance nemáme co dělat s jedním spinem, nýbrž s krystalem, který obsahuje celý soubor spinů, které jsou ve vzájemné interakci a také v interakci s tepelnými kmity krystalu, čili, jak říkáme, v interakci s mřížkou. Spin-mřížková interakce je u elektronových spinů způsobena převážně spin-orbitální vazbou. Jádra atomů v krystalu nejsou v klidu, ale konají kmity, jejichž amplituda je přímo úměrná teplotě. Tím je způsobeno, že krystalové elektrostatické pole v místě každého atomu se mění s časem, a tedy podle toho se i mění orbitální magnetický moment atomu. Orbitální magnetický moment vytváří časově proměnné magnetické pole, které působí na spinový magnetický moment. Fourierova složka tohoto magnetického pole, která má vhodnou frekvenci, umožňuje přechody mezi jednotlivými spinovými energetickými hladinami. Tak dochází k výměně energie mezi spiny a mřížkou. Po dostatečně dlouhé době nastane dynamická rovnováha, tj. průměrně přejde stejné množství energie směrem z mřížky do spinového systému jako směrem opačným. Při tom bude každá spinová hladina obsahovat jistý podíl z celkového množství spinů. Nejpravděpodobnější rozdělení s minimální energií je tak zv. BOLTZMANNHOVO rozdělení:

$$(3) \quad \frac{N_i}{N} = \frac{e^{-E_i/kT}}{\sum_j e^{-E_j/kT}}$$

N_1 je počet spinů s energií E_1 , N je celkový počet spinů v krystalu, T je teplota ve stupních Kelvina, k je Boltzmannova konstanta. Vidíme tedy, že za normálních podmínek jsou více zastoupeny spiny s nižší energií. Počet přechodů za jednotku času způsobených elektromagnetickým polem je roven součinu pravděpodobnosti přechodu a obsazení hladiny, z níž se přechody dějí. Jak jsme ukázali dříve, je pravděpodobnost vynucené emise rovna pravděpodobnosti vynucené absorpce. To znamená, že při působení střídavého magnetického pole bude se více energie pohlcovat než vyzářovat, a nedojde tedy k zesílení, ale naopak k útlumu. Chceme-li dosáhnout zesílení, musíme se postarat o to, aby bylo více spinů ve vyšší energetické hladině než v nižší. Tj. pro

$$(4) \quad E_2 > E_1$$

musí platit

$$N_2 > N_1.$$

Jednotlivé druhy maserů se od sebe liší v podstatě tím, jak se dosahuje obráceného obsazení hladin. Je tedy maser zvláštním případem paramagnetické rezonance, při níž dochází k emisi energie.

ŠÍRKA ČÁRY

Na první pohled by se zdálo, že podle principu zachování energie by mělo dojít k rezonanci pouze při přesně definované frekvenci $\nu = \nu_0$, dané Bohrovou podmínkou (1). Avšak i u jediného izolovaného spinu je oblast rezonance rozšířena následkem tzv. *principu neurčitosti*.³⁾ Podle kvantové mechaniky nelze totiž částici přisoudit současně určitou polohu a impuls, nýbrž přesnost určení je omezena vztahem

$$(5) \quad \Delta x \cdot \Delta p_x \approx h,$$

kde Δx je interval, v němž se nachází souřadnice x naší částice, a Δp_x je interval, v němž se nachází x -ová složka impulsu. Podobně nelze částici přisoudit určitou velikost energie v jistém časovém okamžiku. Opět platí vztah

$$(6) \quad \Delta E \cdot \Delta t \approx h,$$

kde Δt je časový interval, během něhož má částice některou z energií z intervalu $(E, E + \Delta E)$. Ukažme nyní, jaký důsledek plyne z tohoto principu pro rozšíření rezonanční čáry. Sama skutečnost, že dochází k přechodu, má totiž za následek, že se spin nenachází nekonečně dlouho ve výchozím ani konečném energetickém stavu. Podle vztahu (6) tedy mají obě energie určitou nepřesnost ΔE , takže jejich rozdíl není roven přesně $h\nu_0$. To je základní rozšíření, které však u paramagnetické rezonance můžeme zanedbat, neboť je velmi malé ve srovnání s rozšířením, které vzniká vzájemnou interakcí jednotlivých spinů v krystalu. Další rozšíření je způsobeno spin-mřížkovou interakcí a jeho příčina je opět v principu neurčitosti. Kmity mřížky snižují dobu života spinu v jeho stavu, a tedy zvyšují neurčitost jeho energie. Toto rozšíření je jeden z důvodů, proč při paramagnetické rezonanci pracujeme nejčastěji při nižších teplotách. Je-li potlačeno rozšíření spin-mřížkovou interakcí, zůstává jako hlavní zdroj, který v podstatě potom určuje šířku křivky, dipólová magnetická interakce mezi jednotlivými spiny. K vnějšímu magnetickému poli, které působí na každý spin, se superponuje magnetické pole

jeho sousedů, které je různé podle toho, jak velké jsou statické složky jejich dipólů. Tím se vlastně nachází každý spin v jiném magnetickém poli a rezonuje tedy při jiné frekvenci. Důsledek je rozšíření rezonanční křivky. Kromě toho vytvářejí rotující složky dipólů v místě každého spinu střídavé magnetické pole přibližně stejné frekvence, které umožňuje přechody mezi hladinami. Tím se uskutečňuje předávání energie mezi jednotlivými spiny a zároveň dochází ke zkrácení doby života těchto spinů v určitém energetickém stavu a tedy, podle principu neurčitosti, k rozšíření křivky. Jestliže spin-mřížková interakce je podstatně slabší než spin-spinová, dochází k rychlejšímu vyrovnávání energie mezi jednotlivými spiny než mezi soustavou spinů a mřížkou a můžeme definovat teplotu pro kvasizolovaný spinový systém. Zavedeme-li pojem *tepelné vodivosti* pro přenos energie uvnitř spinového systému, nastane z hlediska termodynamiky podobná situace jako u dobře vodivého kovového bloku [spinový systém] tepelně izolovaného od okolní lázně [mřížka]. Uvažme krystal se spiny $S = \frac{1}{2}$; to znamená, že každý spin má pouze dvě energetické hladiny, v nichž se může nacházet. Pokud není přítomno vnější magnetické pole, jsou všechny směry orientace spinů ekvivalentní. Přiložíme-li náhle silné magnetické pole, budou na počátku obě hladiny stejně zastoupeny, ale postupně, vlivem spin-mřížkové interakce, se bude obsazení přibližovat k Boltzmannovu rozdělení na teplotě mřížky. Na základě představ spin-mřížkové relaxace, které jsme zavedli v odstavci o paramagnetické rezonanci, dá se ukázat, že toto přibližování probíhá v čase podle exponenciálního zákona s časovou konstantou T_1 , kterou nazýváme spin-mřížkovou relaxační dobou. Tato doba je nepřímo úměrná pravděpodobnosti výměny energetického kvanta mezi spinem a mřížkou. Teplotu spinového systému $T_1(S = \frac{1}{2})$ budeme definovat Boltzmannovým rozdělením:

$$(7) \quad \frac{N_1}{N_2} = e^{-\frac{E_1 - E_2}{kT_1}}$$

N_1, N_2 je obsazení energetických hladin E_1, E_2 . Jestliže je více zastoupena hladina E_2 než E_1 , to zn. N_2 je větší než N_1 , lze splnit vztah (7) pouze za předpokladu $T_1 < 0$, čili teplota spinů je záporná. Od kladných teplot ($N_1 > N_2$) přecházíme k tomuto stavu spojitě přes stav $N_1 = N_2$, pro nějž je podle (7) $T_1 \rightarrow \infty$. Tato zdánlivá nesrovnalost je však pouze formálního rázu a je důsledkem definice teplotní stupnice. Podle (4) a (7) vidíme, že pro dosažení emise je třeba přivést soustavu spinů na zápornou teplotu. Různé způsoby, jak toho dosahujeme, rozebereme v dalších odstavcích. V podstatě rozeznáváme dvouhladinové masery s impulsním provozem a tříhladinové masery s nepřetržitým provozem.

DVOUHLADINOVÝ MASER⁶⁾

Jak říká název, jsou pro emisi využity pouze dvě spinové hladiny. Hodí se tedy pro tento druh maserů nejlépe soustava spinů velikosti $S = \frac{1}{2}$. Vhodnými látkami jsou např. krystaly obsahující centra F . (Centrum F je elektron zachycený v místě krystalu s chybějícím atomem.) Uvidíme, že u tohoto druhu maserů můžeme nanejvýš prohodit obsazení energetických hladin (*inverze*), v žádném případě však nelze dosáhnout v absolutní hodnotě nižší záporné teploty soustavy spinů, než je teplota mřížky. Ježto při nízké teplotě je větší rozdíl v obsazení hladin čili větší emise po inverzi, je zřejmé, že se snažíme

pracovat vždy při pokud možno nízké teplotě. Dvouhladinový maser může pracovat pouze v přerušovaném režimu, při němž napřed provádíme inverzi hladin, potom dochází k vlastní emisi čili zesilování a konečně k opětovnému vyrovnání teploty spinů na teplotu mřížky. Je zřejmé, že pro úspěšnou činnost je třeba, aby spin-mřížková relaxační doba nebyla příliš krátká a nesnižovala tak zdatelně počet spinů ve vyšším energetickém stavu během zesilovacího procesu. Dosud byly navrženy tři mechanismy, kterými lze dosáhnout inverze hladin: 1. vysokofrekvenčním impulsem vhodného trvání, 2. pomalým adiabatickým průchodem (*passage*), 3. náhlou reverzační magnetického pole. Technicky úspěšné jsou hlavně první dva mechanismy, zatímco třetí je spíše pouze teoreticky zajímavý.

Přistupme nejprve k výkladu inverze pomocí vysokofrekvenčního impulsu. Mějme soustavu spinů $S = \frac{1}{2}$ v magnetickém poli intenzity H . Každý spin vykonává precesní pohyb s vlastní frekvencí $\omega_0 = \gamma H$. Jestliže zavedeme rotující souřadnice tak, že osa z splývá se směrem pole H a osy x a y se okolo ní otáčejí frekvencí ω_0 , nebude se spin vůči této soustavě pohybovat. Střídavé magnetické pole H_1 frekvence ω_0 kruhově polarisované v rovině xy se nebude také pohybovat vůči této soustavě souřadnic. Můžeme tedy v této soustavě napsat pro spin stejnou pohybovou rovnici jako (13) s vektorem H_1 místo H . Jejím řešením je precese spinu okolo směru vektoru H_1 s vlastní frekvencí $\omega_1 = \gamma H_1$. Jestliže nyní místo jednoho spinu uvážíme celý statistický soubor, je magnetizace dána superpozicí všech N spinových magnetických momentů v objemové jednotce krystalu. Za nepřítomnosti vysokofrekvenčního magnetického pole má vektor magnetizace směr vektoru statického magnetického pole a jeho velikost je určena Boltzmannovým rozdělením. U spinů $S = \frac{1}{2}$ platí

$$N_2 = N_1 e^{-2\beta H/kT};$$

β je Bohrov magneton, N_1 , N_2 je obsazení horní a dolní hladiny. Vzhledem k tomu, že pro běžné intenzity pole H platí, že $2\beta H$ je mnohem menší než kT , lze exponenciální funkci nahradit prvním členem z Taylorova rozvoje a platí:

$$N_2 - N_1 \doteq -2N_1 \beta H/kT \doteq -N \beta H/kT,$$

neboť $2N_1 \doteq N$. Každý spin má magnetický moment rovný jednomu Bohrovu magnetonu $\beta = \frac{1}{2} \gamma \hbar$, takže pro celkovou magnetizaci platí

$$(8) \quad M = N \beta^2 H/kT.$$

Této magnetizaci přísluší výsledný moment impulsu všech spinů v jednotce objemu, takže při vychýlení ze směru magnetického pole vykonává magnetizace okolo něho precesní pohyb s frekvencí $\omega_0 = \gamma H$. Při zavedení vysokofrekvenčního magnetického pole frekvence ω_0 nastane v rotující soustavě souřadnic dříve popsané precese s frekvencí $\omega_1 = \gamma H_1$ vektoru M okolo směru H vysokofrekvenčního magnetického pole. Složením obou precesí dostáváme spirálový pohyb magnetizace z polohy ve směru magnetického pole H do směru opačného a zpět. Je zřejmé, že antiparalelní poloze směru magnetizace vůči směru H odpovídá inverze spinových hladin. K provedení inverze tedy stačí vypnout vysokofrekvenční magnetické pole v okamžiku, kdy se M otočilo o lichý násobek úhlu π . Pro případ otočení o úhel π dostaneme vztah

$$(9) \quad \pi = \omega_1 \Delta t = \gamma H_1 \Delta t,$$

kde Δt je trvání vysokofrekvenčního impulsu, který provádí inverzi hladin. Vidíme, že inverze závisí na dvou nastavitelných parametrech H_1 (amplituda vysokofrekvenčního magnetického pole) a Δt . Jisté omezení vyplývá z podmínky, aby Δt bylo mnohem kratší než spin-mřížková relaxační doba T_1 , neboť jinak by během inverze docházelo k zdatelnému vracení spinů do původní polohy. Podstatnější omezení vyplývá ze spin-spinové interakce. Amplituda H_1 musí být větší než náhodné vnitřní magnetické pole v místě každého spinu, vznikající působením jeho sousedů. Pokud H_1 nepřekrývá vliv těchto polí, nebude se vektor M koherentně otáčet s pevnou amplitudou během inverze, protože každý spin bude vykonávat precesi s jinou frekvencí ω_1 . Pro úspěšnou funkci maseru na frekvenci 10 kHz potřebujeme pro inverzi hladin vysokofrekvenční magnetické pole s impulsním výkonem asi 500 W, při čemž doba trvání impulsu je 0,1–1,0 μs . Je zřejmé, že jako vysokofrekvenčního zdroje je třeba použít většího klystronu nebo magnetronu.

Další možnost dosažení inverzního obsazení hladin je dána metodou pomalého adiabatického průchodu. Matematický popis se usnadní zavedením rotačních souřadnic. Zavedeme je obdobně jako při výkladu inverze vysokofrekvenčním impulsem jen s tím rozdílem, že frekvence otáčení ω těchto souřadnic bude obecně různá od ω_0 . V těchto souřadnicích se frekvence rotace spinů změní na hodnotu $\omega_0 - \omega$. Vzhledem k tomu, že účinek magnetického pole na spin se projevuje precesí, lze této frekvenci přisoudit efektivní pole ve směru osy z o velikosti H_s :

$$\gamma H_s = \omega_0 - \omega;$$

tedy po dosazení $\omega_0 = \gamma H$:

$$(10) \quad H_s = H - \frac{\omega}{\gamma}.$$

Zavedeme-li dále vysokofrekvenční magnetické pole kruhově polarisované v rovině xy o amplitudě H_1 a frekvenci ω , bude na spin působit výsledné pole H_a dané vektorovým součtem H_s a H_1 (viz obr. 6):

$$(11) \quad H_a = H_s + H_1.$$

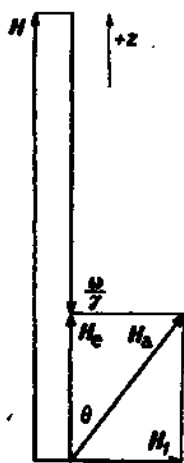
V blízkosti rezonance $\omega \approx \omega_0$ vykonává vektor magnetizace M precesi okolo výsledného pole H_a s frekvencí

$$(12) \quad \omega_a = \gamma H_a.$$

Jestliže chceme převrátit vektor M , musíme měnit pomalu úhel Θ mezi H_a a H od 0 do π . Má-li se změna dít adiabaticky, musí přitom být každá porucha energie systému pomalá ve srovnání s vnitřním pohybem. Úhel Θ je dán vztahem

$$(13) \quad \operatorname{tg} \Theta = \frac{H_1}{H - \omega/\gamma}.$$

Vidíme, že k dosažení inverze můžeme měnit buď frekvenci střídavého pole ω nebo velikost statického magnetického pole H . Změnou velikosti H_1 nelze dosáhnout větší změny úhlu než 90° . Nejsnadnější je měnit pole H pomocným vinu-



Obr. 6.

tím na pólech magnetu. Jestliže použijeme střídavé modulační magnetické pole harmonického průběhu o frekvenci ω_m a amplitudě H_m , musí platit pro splnění adiabatické podmínky

$$(14) \quad \omega_m H_m \ll \omega_a H_1.$$

Dosadíme-li $\omega_a \doteq \gamma H_1$, dostaneme pro výraz (27)

$$(15) \quad \omega_m H_m \ll \gamma H_1^2.$$

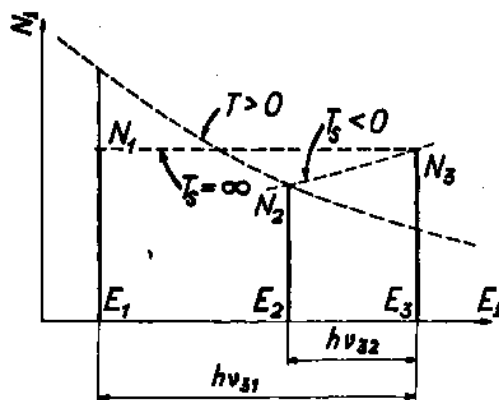
Po otočení o 180° vypneme modulační magnetické pole H_m a systém je připraven jako zesilovač nebo oscilátor.

Poslední metodou pro dosažení inverze hladin je náhlá reverzace magnetického pole. Aby nedošlo k narušení stavu systému spinů během reverzace, musí se tato změna provést v čase kratším, než dojde k znatelnému vnitřnímu pohybu systému. Znamená to především, že musí dojít k reverzaci v podstatně kratším čase, než je perioda precesního pohybu v poli H a doba spin-spinové relaxace, která s ní může být srovnatelná. Pro elektronový spinový systém vychází tato doba řádově $0,01 \mu s$, což je důvod, proč nebyla dosud reverzace technicky provedena, ačkoliv není principiálně nemožná. Úspěšné provedení náhlé reverzace pole bylo experimentálně dosaženo pouze pro systémy jaderných spinů (nízká frekvence jaderné spinové precese).

Tím jsme vyčerpali všechny tři typy dvouhladinových maserů. Viděli jsme, že jejich hlavní nevýhodou je přerušovaný provoz. Přistupme nyní k tříhladinovému maseru, který odstraňuje tento nedostatek.

TŘÍHLADINOVÝ MASER⁶⁾

Jak říká název, pro činnost tohoto druhu maserů je třeba mít k dispozici krystal, jehož spiny mají nejméně tři energetické hladiny, tedy $S > \frac{1}{2}$. Další



Obr. 7. Dosažení záporné teploty pro obsazení energetických hladin E_2 a E_3 pumpováním na frekvenci ν_{31}

nutnou podmínkou jest, aby v magnetickém poli vzdálenosti hladin od sebe nebyly stejně velké, čehož lze dosáhnout u krystalu, kde je dostatečně silné rozštěpení spinových hladin vlivem elektrostatického pole krystalu nižší symetrie než kubické. Jak jsme se zmínili již dříve, působí elektrostatické krystalové pole přes spin-orbitální vazbu na spin a při natočení vnějšího magnetického pole vůči krystalové ose nastává namíchání kvantových stavů. Tím můžeme dosáhnout v našem případě tří hladin toho, že jsou umožněny přechody mezi všemi dvojicemi hladin, každý při jiné frekvenci vysokofrekvenčního magnetického pole. Předpokládejme, že vložením do magnetického pole intensity H jsme dosáhli rozložení spinových hladin $E_1 < E_2 < E_3$ podle obr. 7. Bohrovou podmínkou jsou dány frek-

vence vysokofrekvenčního magnetického pole, které umožňuje přechody mezi jednotlivými hladinami:

$$(16) \quad \begin{aligned} E_3 - E_1 &= h\nu_{31}, \\ E_2 - E_3 &= h\nu_{32}. \end{aligned}$$

Pokud není přítomno vysokofrekvenční magnetické pole, je obsazení dáno Boltzmannovým rozložením, takže při splnění podmínky $E_i \ll kT$ platí pro počet spinů N_i v hladině E_i ($i = 1, 2, 3$)

$$(17) \quad N_i \doteq \frac{N}{3} \left(1 - \frac{E_i}{kT} \right),$$

kde $\Sigma N_i = N$ je celkový počet spinů v krystalu. Jestliže zavedeme silné vysokofrekvenční magnetické pole o frekvenci ν_{31} , můžeme dosáhnout nasycení (saturace) hladin E_3 a E_1 (to zn. stejného obsazení těchto hladin). Při vhodné volbě spin-mřížkových relaxačních dob pro jednotlivé rozdíly hladin a umístění hladiny E_2 nastane po nasycení převrácené obsazení hladin E_3 a E_1 čili možnost vynucené emise na frekvenci ν_{32} . Ukažme nyní, jaké podmínky musí platit pro relaxační doby a rozložení hladin pro dosažení nepřetržité operace maseru.

Aby mohlo nastat Boltzmannovo rozdělení při rovnovážném stavu (podmínka rovnováhy je, že počet přechodů z horní hladiny $N_i w_{ij}$ je roven počtu přechodů z dolní hladiny $N_j w_{ji}$), musí být pravděpodobnost tepelné relaxace z vyšší hladiny do nižší w_{ij} větší než opačným směrem w_{ji} . Poměr těchto pravděpodobností je roven exponenciálnímu koeficientu v Boltzmannově rozdělení při teplotě mřížky T ($i > j$):

$$(18) \quad \frac{w_{ji}}{w_{ij}} = e^{-\frac{h\nu_{ij}}{kT}} \doteq 1 - \frac{h\nu_{ij}}{kT}.$$

Pravděpodobnost přechodů vysokofrekvenčním magnetickým polem označíme velkými písmeny W_{ij} . Silnému saturačnímu poli s frekvencí ν_{31} odpovídá tedy pravděpodobnost přechodu W_{31} , slabému zesilovanému poli s frekvencí ν_{32} pravděpodobnost přechodu W_{32} . Zavedeme předpoklad, že pravděpodobnost přechodu W_{31} je mnohem větší než W_{32} a než všechny relaxační pravděpodobnosti w_{ij} . Pak můžeme napsat rovnice pro změnu v obsazení hladin:

$$(19) \quad \begin{aligned} \frac{dN_3}{dt} &\doteq W_{31}(N_1 - N_3), \\ \frac{dN_2}{dt} &= w_{32}N_3 + w_{12}N_1 - w_{32}N_2 - w_{21}N_2 + W_{32}(N_3 - N_2), \\ \frac{dN_1}{dt} &\doteq W_{31}(N_3 - N_1). \end{aligned}$$

V ustáleném stavu jsou tyto změny v obsazení hladin rovny nule: $dN_i/dt = 0$. Dosadíme-li ze vztahu (19) a (18) a předpokládáme-li $N_i h\nu_{ij}/kT \approx N h\nu_{ij}/3kT$, dostaneme obsazení hladin:

$$N_1 = N_3,$$

$$(20) \quad N_3 - N_2 = \frac{\hbar N}{3kT} \cdot \frac{w_{21}\nu_{21} - w_{32}\nu_{32}}{w_{32} + w_{12} + W_{32}}.$$

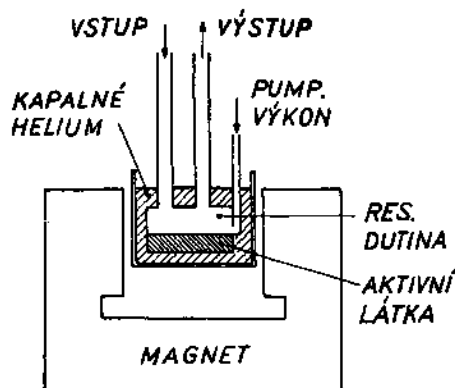
Vyzářený výkon je dán rozdílem v počtu emitovaných a absorbovaných energetických kvant za jednotku času. Počet emitovaných kvant je $N_3 W_{32}$, absorbovaných $N_2 W_{32}$. Po dosazení z (20) dostaneme pro výstupní výkon maseru výraz

$$(21) \quad P = \frac{\hbar^2 \nu_{32}}{3kT} \frac{(w_{21}\nu_{21} - w_{32}\nu_{32}) W_{32}}{w_{32} + w_{12} + W_{32}}.$$

Aby nastalo zesílení na frekvenci ν_{32} , musí být výraz (20) kladný, ($N_3 - N_2 > 0$). Pro případ $w_{21} \doteq w_{32}$ je tato podmínka splněna při $\nu_{21} > \nu_{32}$. Protože platí vztah $\nu_{21} + \nu_{32} = \nu_{31}$, musí být

$$(22) \quad \nu_{31} > 2\nu_{32}.$$

To znamená, že pro úspěšnou činnost maseru je v tomto případě třeba, aby frekvence saturačního vysokofrekvenčního pole byla více než dvakrát větší než frekvence zesilovaného signálu. Čím větší bude rozdíl těchto frekvencí, tím větší výkon dostaneme podle (21). Pravděpodobnost spin-mřížkové relaxace $w_{i,j}$ je nepřímo úměrná spin-mřížkové relaxační době $(T_1)_{i,j}$. Ze vztahu (21) je patrné, že pro dosažení maximálního výkonu je výhodné, aby byla pokud možno krátká relaxační doba $(T_1)_{21}$ a dlouhá relaxační doba $(T_1)_{32}$. Z obr. 7 je vidět, že relaxační doba $(T_1)_{21}$ odstraňuje spiny z hladiny E_2 po využití k emisi; proto je třeba, aby byla co nejkratší. $(T_1)_{32}$ naopak působí nezáživé přechody na zesilované frekvenci ν_{32} a snižuje požadovaný rozdíl v obsazení hladin E_3 a E_2 ; proto je třeba, aby byla co nejdelší. Vhodného rozdílu v délce relaxačních dob lze dosáhnout např. přidáním paramagnetické příměsi do krystalu, jejíž rozštěpení spinových hladin odpovídá rezonanční frekvenci blízké ν_{21} a jejíž spin-mřížková relaxační doba je podstatně kratší než $(T_1)_{21}$.⁹⁾ Vzájemným magnetickým působením mezi příměsí a základní paramagnetickou látkou se vyrovnává teplota hladin odpovídajících frekvenci ν_{21} a přes spin-mřížkovou relaxaci příměsi se tato teplota vyrovnává rychleji s teplotou mřížky [($T_1)_{21}$ se podstatně zkrátí, kdežto $(T_1)_{32}$ zůstane stejná]. Takovou úpravou se dá dosáhnout také toho, že frekvence zesilovaného signálu může být větší než polovina frekvence saturačního výkonu.



Obr. 8. Schéma tříhladinového maseru s rezonanční dutinou

EXPERIMENTÁLNÍ ZAŘÍZENÍ MASERU

Vhodné látky pro maser jsou ty, které mají delší spin-mřížkovou relaxační dobu. Ze známých látek jsou to krystaly s obsahem iontů Cr^{3+} , Fe^{3+} , Gd^{3+} a snad Ni^{2+} . Dobře fungujícího tříhladinového maseru bylo na příklad dosa-

ženo s monokrystalem $\text{La}(\text{C}_2\text{H}_3\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, v němž je jisté procento lanthanu nahrazeno ionty $\text{Gd}^{3+ 9)}$, a s monokrystalem $\text{K}_2\text{Co}(\text{CN})_6$ s přísadou iontů $\text{Cr}^{3+ 10)}$. Nejzajímavější a nejslibnější látkou je umělý rubín Al_2O_3 s přísadou iontů $\text{Cr}^{3+ 11)}$. Pro dosažení dostatečně dlouhé spin-mřížkové relaxační doby je třeba krystal ochladit na teplotu kapalného helia. Ukazuje se však, že tato doba je závislá na řadě faktorů, jako např. na koncentraci paramagnetických iontů, takže při volbě vhodných podmínek se v poslední době¹²⁾ podařilo dosáhnout vynucené emise i na teplotě kapalného dusíku a suchého ledu. Krystal se vkládá do rezonanční dutiny, která rezonuje při dvou frekvencích: pumpující ν_{21} a zesilované ν_{21} (obr. 8), případně se vkládá do vlnovodu se zpomalenou rychlostí šíření elektromagnetické vlny, aby bylo dosaženo delší doby interakce signálu s krystalem. Magnetické pole, do něhož vkládáme dutinu s aktivní látkou, musí být dostatečně homogenní v oblasti krystalu, neboť jinak by se nežádoucím způsobem rozšířila rezonanční čára. Jeho intenzita se obvykle pohybuje v oblasti 10^3 gauss.

ZÁVĚR

Problém zesilovačů založených na kvantovém chování hmoty je v poslední době velmi aktuální. Dotkli jsme se zde pouze určité oblasti řešení tohoto problému, neboť rozbor všech druhů maserů by byl příliš rozsáhlý. Nakonec budiž zdůrazněno, že problémy spojené s masery nemají pouze praktický význam, ale týkají se v prvé řadě základního výzkumu zvláště dynamického chování pevných látek. Ždá se, že pro úspěšnou činnost tříhladinového maseru je podstatná rovnováha mezi spin-mřížkovou relaxací a tak zvanou *cross-relaxací*¹³⁾¹⁴⁾, jejíž mechanismus je předmětem nových prací fyziků. Velice lákavá je také otázka syčení hladin pomocí infračerveného nebo viditelného záření, případně otázka syčení hladin pomocí nižší frekvence, než je frekvence zesilovaná.

Literatura

- [1] GORDON, ZEIGER, TOWNES: *Phys. Rev.* 95 (1954) 282.
- [2] GORDON, ZEIGER, TOWNES: *Phys. Rev.* 99 (1955) 1264.
- [3] D. I. BLOCHINCEV: *Základy kvantové mechaniky*.
- [4] CH. KITTEL: *Introduction to solid state physics*.
- [5] BLANEY, STEVENS: *Rep. Progr. Phys.* 16 (1953) 108.
- [6] FEHNER, GORDON, BUCHLER, GERE, THURMOND: *Phys. Rev.* 109 (1958) 221.
- [7] CHESTER, WAGNER, CASTLE: *Phys. Rev.* 110 (1958) 281.
- [8] BLOMBERGEN: *Phys. Rev.* 104 (1956) 324.
- [9] SCOVIL, FEHNER, SEIDEL: *Phys. Rev.* 105 (1957) 762.
- [10] WHORTER, MEYER: *Phys. Rev.* 109 (1958) 312.
- [11] MAKHOV, KIKUCHI, LAMBE, TERHUNE: *Phys. Rev.* 109 (1958) 1399.
- [12] MAJMAN: *Journal of Applied Physics* 31 (1960) 222.
- [13] BLOMBERGEN, SHAPIRO, PERSHAN, ARTMAN: *Phys. Rev.* 114 (1959) 445.
- [14] SHAPIRO, BLOMBERGEN: *Phys. Rev.* 116 (1959) 1453.