

*Phys Ed*, 17(1979), 235.  
 [17] E. W. Fischer, J. H. Wendorff, M. Dettenmaier,  
*J. Macromol Sci*, B12(1976), 41.  
 [18] M. Moritani, T. Inoue, M. Motegi, H. Kawai,

*Macromol.*, 3(1970), 433.  
 [19] 陈寿委、龙程奋、胡世如、徐懋, 科学通报, 2(1979),  
 72.

# 少数原子的激光探测

汤 晓 张 祖 仁

(中国科学院物理研究所)

## 一、引 言

染料调频激光器的迅速发展,为激光光谱学提供了有力的工具。利用染料调频激光来探测少数原子(以及少数分子或基团)则是激光光谱中近年才形成和发展的一个领域,它在基础研究和应用科学技术方面有着十分广阔的前景。

就传统的光谱分析来说,原子吸收光谱分析法的灵敏度很高,其检测极限可达每立方厘米  $10^8$  个原子<sup>[1]</sup>(以下简称  $10^8/\text{cm}^3$  等)。如果在这种传统光谱技术的基础上,引进染料激光器作为光源,采用腔内吸收法,那么检测极限可提高到  $10^7-10^5/\text{cm}^3$ <sup>[2]</sup>。这里所说的“少数原子”,实际上是指浓度极低的原子,例如  $1/\text{cm}^3$ , 或是指流量极低的原子束,例如  $10/\text{sec}$ 。1970年 Creut 等人<sup>[3]</sup>报道了用电子显微镜观察到单个重元素原子的像,此后又有许多类似的报道,尽管这是一个了不起的技术,但它却不能灵敏地识别某一特种原子。我们这里说的用激光探测“少数”或“单个”原子,只要改变调频激光器的波长,在原子数极少的情况下,可以分辨出不同种类的原子或者同类原子的不同能级结构,甚至可以分辨出质量相同、结构不同的原子核,不但如此,这种方法还具有极高的空间和时间的分辨本领。因而,这比电子显微镜观察单个重原子像具有更大的实用价值。

由于这一领域刚刚形成,目前正在发展,综

述性评论文章<sup>[4]</sup>不多。本文介绍几种用激光检测少数原子的方法,并将这几种方法的理论依据、技术要点加以比较和评述,并给出经过比较后得出的几点结论。此外还简单地介绍它的应用前景。

## 二、荧光检测法

用调频激光对准原子的某共振跃迁,于是原子将发射荧光。如果荧光的波长与激光波长一致,这是共振荧光;如果原子激发态的能量通过碰撞或其他机理转移到别的能级,然后再发射荧光,这种荧光的波长与激光不一致,称为非共振荧光。当激光强度足够大时,激发逐渐趋向饱和,荧光的强度正比于原子密度,而与激光强度无关。所以测得荧光强度,即可算出原子密度。下面分别叙述共振与非共振荧光两种情况。

### 1. 共振荧光

在这种情况下,原子的能级可用一个简化的二能级系统来表示,如图1所示。 $|0\rangle$ 和 $|1\rangle$ 分别代表它的基态和激发态。设激发速率为 $W$ ,

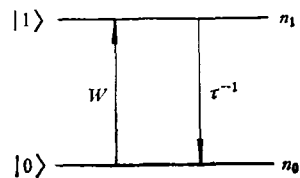


图1 原子的二能级模型

激发态的寿命为  $\tau_1$ ，于是激发态上的粒子数  $n_1$  以速率  $n_1/\tau_1$  向基态弛豫，并发射荧光。当激光功率密度足够高时，基态粒子数  $n_0$  与激发态粒子数  $n_1$  相等，即

$$n_0 = n_1 = \frac{1}{2} n_T, \quad (1)$$

其中  $n_T$  为原子密度。(1)式代表了饱和和激发的条件。这时光子计数器所记录到的荧光光子计数率  $\phi$  与激光照射区域内的原子密度成正比，也就是

$$n_T = a\phi, \quad (2)$$

比例系数  $a = 2\tau_1/\eta$ ， $\eta$  为光电接收器对于荧光的总转换效率，一般可达  $10^{-4}$ 。对于原子的强共振跃迁， $\tau_1 \sim 10^{-8}\text{sec}$ ；对于好的光子计数器，每秒约只出现一个本底计数，所以理论的检测极限约为每秒  $10^{-3} - 10^{-1}$  个原子。

实际上，因为所接受的荧光波长与人射激光波长是一致的，因而在荧光中不可避免地混入少量散射的激光，这些散射光虽然十分微弱，但却是提高检测灵敏度的主要障碍。在1975年，W. M. Fairhank 等人<sup>[5]</sup>用这种方法来检测 Na 原子，其检测极限为  $100/\text{cm}^3$ 。为了进一步提高检测灵敏度，一方面要积极提高荧光的收集和转换效率，另一方面又要努力克服混入的杂散光，或者提高从本底中辨认信号的能力。在1977年，G. W. Greenlees 等人<sup>[6]</sup>用一支 CW 染料激光器来检测 Na 与 Ba 原子束流，使激光束和原子束的交点处在椭球反射器的一个焦点上，而光电倍增管的光阴极处在它的另一个焦

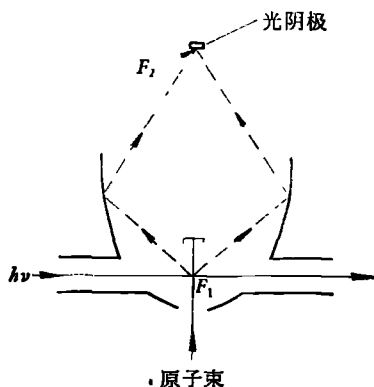


图2 Fairhank 的实验装置示意图<sup>[5]</sup>

点上，如图2所示。这种配置方式不仅大大提高了收集荧光的立体角，而且处在椭球焦点上的光电倍增管所能收到的信号，只能来源于椭球的另一个焦点，所以对杂散的激光有很好的抑制作用。当原子垂直地穿过激光束时，典型的渡越时间为  $10^{-5} - 10^{-6}\text{sec}$ ，而原子激发态的寿命为  $10^{-8}\text{sec}$ ，所以一个原子在穿过激光束时，能放出  $10^2$  个以上光子，而且这些光子的出现在时间上有关联的特点，记录这些在时间上有关联的信号组，就可以把真正的信号从随机的本底中鉴别出来。作者使用了这些方法以后，对流量低到  $10/\text{sec}$  的原子束流进行高分辨率测量，相应的原子空间密度约为  $0.2/\text{cm}^3$ 。

在1977年，V. И. Балыкин 和 В. С. Летохов 等人<sup>[7]</sup>也用共振荧光方法检测了原子束中的 Na 原子。为了使原子在激光束中有较长的渡越时间，以便在这过程中发射出数目更多的荧光光子，所以原子束与激光束并不垂直，而以  $\alpha = 8^\circ$  的夹角相交，原则上可以增加光子数  $(1/\sin \alpha) \approx 7$  倍。他们使用的装置经过特殊设计，尽量避免杂散光的影响，并且采用两套完全相同的收集荧光和光子计数装置，使它们在

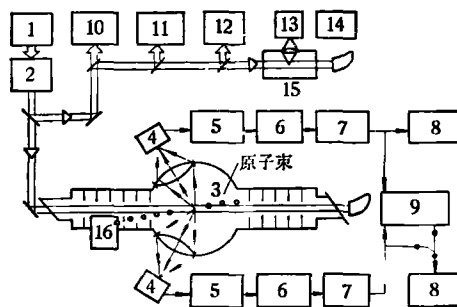


图3 Балыкин 等所用的实验装置示意图<sup>[7]</sup>

- 1—Ar 离子激光器；2—染料激光器；3—原子束池；4—光电倍增管；5—放大器；6—鉴别器；7—脉冲整形器；8—频率计；9—符合器；10—光谱仪；11—法布里-珀罗干涉仪；12—功率计；13—光电倍增管；14—示波器；15—Na 蒸气监视盒；16—原子束加热炉

符合计数状态下工作，从而进一步抑制那些不满足“符合”条件的杂散激光。他们在所观察的空间里测得了  $10^{-1}$  个原子所发出的荧光信号，最小的原子束流量也是  $10/\text{sec}$ 。

## 2. 非共振荧光

为了减少杂散激光的影响,还可以采用所谓“饱和光学非共振发射光谱学”(SONRES)方法。在1978年, Jerry A. Gelbwacks 等人<sup>[6]</sup>用这种方法检测了放在作为缓冲气体的 Ar 气中的 Na 原子,在信噪比为 15 时,检测到的原子数约为  $180/\text{cm}^3$ 。

这种方法是用激光对原子的一个激发态进行共振激发,然后依靠原子与周围缓冲气体原子的碰撞,使能量转移到附近的另一个能级,再接收由该能级向基态弛豫的自发辐射光子,由于所接收的光子波长与激光波长不同,可以用单色仪滤除杂散的激光,从而提高信噪比,这就是 SONRES 方法的特点。

J. A. Gelbwacks 使用一个简化的三能级图对这种方法进行了速率方程的分析(见图4),图中  $W$  代表激光的共振激发速率,  $\tau_1, \tau_2$  代表能级  $|1\rangle$  与  $|2\rangle$  的自然寿命,  $K_{10}$  与  $K_{20}$  代表这

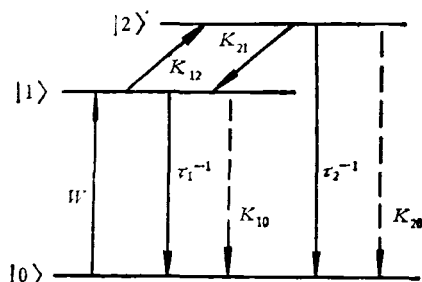


图4 原子的简化三能级图

两个能级上的粒子被缓冲气体淬灭回基态的速率,而  $K_{12}$  与  $K_{21}$  代表由于缓冲气体的存在,粒子数在这两个能级上的转移速率,根据速率方程的计算,SONRES 方法最终的检测极限灵敏度为

$$\phi = (\eta/\tau_2)(1 + 2K_2/K_{12})^{-1}, \quad (3)$$

其中  $K_2 = K_{21} + K_{20} + 1/\tau_2$ , 即能级  $|2\rangle$  上粒子数减少的总速率。由上式可知,必须选择  $\tau_2$  很小而  $K_{12} \gg 2K_2$  的原子能级。对于 Na 原子来说,态  $|0\rangle, |1\rangle$  和  $|2\rangle$  相应于  $3^2S_{1/2}, 3^2P_{1/2}$  和  $3^2P_{3/2}$  态,作者用一支 400mW 的 CW 染料激光器(带宽 8GHz)对  $D_1$  共振线 589.6nm 进行激发,接收  $D_2$  线 589.0nm 的荧光,由于  $3^2P_{1/2}$  与  $3^2P_{3/2}$  能

级相距不远,所以  $K_{12}$  较大,但这两个能级相距又不太近,可以用单色仪把荧光和杂散的激光区别开来。由于用 SONRES 方法对原子的能级有特殊的要求,而要求激光器有较大的功率,故它的应用受到限制。不过,它可以在大气压下进行实验,这对某些应用来说是有利的。

## 三、离子检测方法

上面谈的荧光检测方法,所检测的信号来自原子发射的荧光,下面所介绍的离子探测法,其信号来自原子被选择性激发,然后加以离化所产生的离子。由于原子的光电离截面比共振激发截面要小得多,所以离子检测方法所使用的染料激光器,一般以脉冲方式工作(因为脉冲激光的峰值功率比 CW 激光要高得多)。为了提高电离截面,除了光电离以外,还有通过 Rydberg 态的场电离以及具有两个以上价电子的原子可以采用的自电离等方法,电离截面可以比光电离方法分别提高 3—4 和 1—2 个数量级。

### 1. 共振电离光谱 (RIS) 方法

在 1975 年, P. B. Амбарцумян 等人<sup>[9]</sup>用一支红宝石激光 (6943 Å) 和一支染料激光同时激发 Rb 原子的  $5^2S$  和  $6^2P$  能级。实验结果表明:当脉冲激光的功率密度足够高时,光电离的量子产额接近于 1。于是 B. C. Летохов 提出了用共振激发光电离检测单个原子的可能性。

在 1977 年, G. S. Hurst 等人用两步光电离方法检测了单个原子<sup>[10]</sup>。他们对 Cs 原子用同一频率的光子同时完成选择性激发和光电离的两个过程,在  $10^{19}$  个其他原子中检测出一个 Cs 原子。这种方法称为共振电离光谱学 (RIS) 方法。图 5 表示 Cs 原子两步光电离的示意图。为了使被检测体积内的所有原子在激光脉冲期间都变成离子,必须满足两个条件:

$$\begin{aligned} \sigma_1 \phi &\gg \gamma_{12} + \beta, \\ g' \sigma_1 \phi' T &= g' \sigma_1 \phi \gg 1, \end{aligned} \quad (4)$$

式中  $\sigma_1$  为激发态  $|1\rangle$  的光电离截面,  $\phi$  为激光

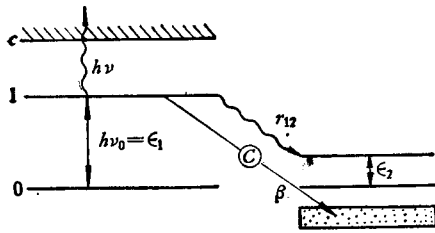


图5 双光子共振电离过程示意图<sup>[10]</sup>

在单位时间内流过的光子数,  $T$  为激光脉冲的持续时间, 因而  $\phi = \phi T$  为一个激光脉冲所产生的光子总数,  $g'$  为与状态  $|0\rangle$  和  $|1\rangle$  的统计权重有关的一个因子,  $r_{12}$  为从状态  $|1\rangle$  到  $|2\rangle$  的自发衰减速率,  $\beta$  为由于各种碰撞过程而引起状态  $|1\rangle$  粒子数减少的速率。(4) 式的第一个式子说明, 激光的功率密度必须足够大, 使能级  $|1\rangle$  的电离速率比起它向能级  $|2\rangle$  的自发衰减速率和由于碰撞引起的衰减速率要大得多。(4) 式的第二个式子表明, 不仅要求激光器有足够的功率密度, 而且需要有足够长的持续时间, 即一个激光脉冲所提供的光子数要足够多, 以便把所有原子全部电离。由于从基态  $|0\rangle$  到激发态  $|1\rangle$  是共振激发, 其激发截面是很大的, 所以只要满足上述两个条件, 态  $|1\rangle$  一定是饱和的。

Hurst 等人把核物理中常用于探测高能粒子的正比计数器用来探测单个原子。这种正比计数器中充有 90% 的 Ar 和 10% 的 CH<sub>4</sub>, 总压力为 800 托, 得到了很好的实验效果。

## 2. 通过 Rydberg 态的场电离

为了提高离子检测方法的灵敏度, 大的电离截面是个关键, 为此可以先把原子激发到 Rydberg 态, 再以场电离方式<sup>[11]</sup>使之电离。把原子从基态多步激发到 Rydberg 态, 每一步都是共振激发, 具有很大的激发截面。处于 Rydberg 态的原子在外电场作用下, 可以获得接近 100% 的电离几率。所以这样的激发方式, 比起光电离的截面要大得多。

对于某特定的 Rydberg 能级, 其有效主量子数为  $n^*$ , 存在一个临界电场  $E_{\text{crit}}$ , 刚好使处于该激发态的原子全部离化,  $E_{\text{crit}}$  满足下式<sup>[12]</sup>:

$$E_{\text{crit}} = \frac{1}{16(n^*)^4} \text{ [原子单位]。}$$

若直接从低能级进行光电离, 则需要波长较短的调频激光器, 且其光电离截面较小, 一般只有  $10^{-17} \sim 10^{-18} \text{ cm}^2$ , 而通过 Rydberg 态的场电离可以使电离截面增加 4—5 个数量级, 这样不仅降低了对激光器功率的要求, 同时避免了制作短波长调频激光器。

通过 Rydberg 态加场电离的方法, 除有很大的电离截面以外, 还有很高的选择性<sup>[13]</sup>。这是因为使原子从基态到达 Rydberg 态, 采用了逐步的选择性激发的途径, 如果每一步激发的选择性分别为  $S_1, S_2, S_3, \dots$ , 那么总的选择性  $S = S_1 S_2 S_3 \dots$  在三步激发的情况下, 选择性  $S$  可达  $10^{16} \sim 10^{20}$ , 这样高的选择性和灵敏度, 使这种方法在核物理领域有着重要的应用前景。

在 1977 年, Г. И. Бекон 等人<sup>[12]</sup>用波长分别为  $\lambda_1 = 5896 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_2 = 4196 \text{ \AA}$  的两支可调频染料激光器, 两步激发 Na 原子使之从基态经  $3P$  态到 Rydberg 态, 然后进行场电离。两支激光器的脉冲峰值功率均约 1kW, 外加延迟脉冲电场约 6kV/cm, 在所观察的空间中, 检测到了单个 Na 原子。

在 1978 年, Г. И. Бекон 等人<sup>[14]</sup>又用三步激发加场电离的方法, 在所观察的空间里检测到了单个 Yb 原子。同年, В. С. Лерохов 等人对先用多步选择性激发, 然后通过 Rydberg 态加场电离检测单个原子的方法, 进行了比较详细的理论探讨<sup>[15]</sup>。

为使离子讯号不依赖于激光能量密度, (以便准确判明原子的数目), 所以每一步激发都必须满足饱和条件, 饱和条件可根据理论<sup>[15]</sup>估计并由实验确定, 这时 Rydberg 态上的集居数  $n_i = Ng_i / (g_0 + g_1 + \dots + g_i)$ , 其中  $N$  为观察区域里存在的总原子密度,  $g_0, g_1, \dots, g_i$  分别为基态, 第一步被激发的能级……第  $i$  步被激发的能级的统计权重 (或简并度)。对于 Na 原子两步激发到  $13^2D_{5/2}$  能级,  $n_2 = \frac{1}{2} N$ ; 对于 Yb

原子三步激发到  $17^3P_2^0$  能级,  $n_3 = 5N/12$ , 这个数值与二能级系统饱和和激发时的上能级布居基本相同, 即只要适当地选择每步激发的能级, 高

激发态的布居并不由于多步激发而明显地减少。

用通过 Rydberg 态的选择性多步激发场电离的方法,可以对元素周期表内的大部分元素进行检测,特别是对于电离极限高于 6eV、具有复杂原子谱线的重元素更为有利。

### 3. 多光子自电离

如果原子有一个以上的外层电子,则在连续态中有分立的能级,称之为自电离能级,原子被激发到自电离能级,就会自动地电离。由于原子从分立能级跃迁到自电离能级的几率要比跃迁到连续态的几率大 2—3 个数量级,所以通过自电离能级使原子电离是增加截面的一个有效途径。

在 1978 年,Г. И. Бсков 等人<sup>[46]</sup>用三步激发的方式研究了稀土元素 Gd 的自电离能级。实验装置与研究 Yb 原子的一样,由同一支 N<sub>2</sub> 激光器泵浦三支染料激光器,其波长分别为 5618 Å, 6351.7 Å 和 6133.5 Å。实验测得了自电离截面为  $8 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ ,这个数值比起光电离截面来要大两个数量级左右。

### 4. 离子的检测方法

用各种方法使原子电离后,就可以检测离子、从而推算原子的数目。下面就目前少数原子检测中所使用到的方法作一简要介绍。

Hurst<sup>[40]</sup>使用正比计数器作为离子探测器。正比计数器是核物理中常用的探测仪器,它是一个圆筒形容器,中心轴上有一根钨丝,它和容器壁绝缘,分别作为正负极,加之以高压。容器内充有适当压力的惰性气体,如果气体中混有极少量待测原子,这些原子一旦被激光电离生成电子离子对时,就会产生雪崩式的放大过程。在合适的气压与电场强度下,中心电极上会产生一个电脉冲,它的高度与最初的电子离子对数目成正比,所以对脉冲的高度进行定标和分析,就可以确定被检测空间中的原子数目。它的有效放大倍数约为  $10^2-10^4$ 。

由于正比计数器里充有压力较高的工作气体,它与原子会产生碰撞而引起激发态的淬灭衰减、能级的碰撞加宽等。如果不希望存在这

些现象,那么原子就必须盛放在真空容器中,这时就可使用电子倍增器<sup>[41]</sup>作为检测器。电子倍增器与光电倍增管的结构及工作原理一样,只是没有光阴极,并且各电极的材料比较特殊(不怕暴露在大气中)。它的放大倍数一般为  $10^4-10^6$ ,甚至高达  $10^7-10^9$ ,是一种很理想的单电子探测器。还有一种称为通道式的电子倍增器,虽然结构与前者不同,但使用效果相仿,而且更加小巧方便。

空间电荷限制二极管,也是真空中(或较稀薄的原子蒸气中)探测离子的灵敏器件,放大倍数可达  $10^5$  左右,曾有不少作者<sup>[47,48]</sup>用这种器件来研究原子的各种性质。

## 四、应用前景和结论

用激光来探测少数原子(分子或基团等),无论对基础研究或应用研究都是很重要的,所以愈来愈受到人们的重视。

在基础研究方面,用少数原子探测的方法可以探测出原子在规定的空间和时间内出现的几率,并且具有很高的空间和时间分辨率,因而可以用来研究诸如核裂变,光化学反应等突发事件产生的中间产物的性质,例如寿命、输运特性等。

运用这种方法的高灵敏度,可以寻找和研究超高密度的核,检测中子、检测罕见的粒子,例如夸克粒子,新的元素以及核的同质异能素等。在用于研究某些稀有元素的性质时,可节省大量昂贵的样品。

统计物理中关于粒子数涨落的有趣课题,以前只能间接地通过旁的实验来检验,而 Hurst<sup>[40]</sup>用这种方法直接测量了原子的密度起伏,验证了 Poisson 统计的结论。这种方法还可用于测定原子的超低平衡蒸气压以及超高真空度的绝对值。

少数原子探测在应用科学和技术科学方面同样有广泛的用途,它可以用于环境污染的监测;核爆炸尘埃的成分分析;还可检测从固体中逸出的个别原子,这可用来进行探矿,例如直接

分析矿石中微量 Pb 同位素丰度的异常,可为寻找铀矿提供依据。还可制作激光雷达来探测超高层空间甚至别的星球上的物质组成和分布情况,已有作者探测了几十公里以外的高空中 Na<sup>[29]</sup> 和 K<sup>[20]</sup> 原子浓度,检测极限达 10<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>。

本文列举的几个例子所涉及到的原子,都是比较典型的容易探测的原子。如果激光器的调谐范围扩大一些,则这些方法对大部分元素都适用。文献[5]已列出了探测各种元素的原子所需激光器的种类和波长范围。

关于探测单个原子的概念以及探测水平的高低评论是一个复杂的问题,曾引起不少人很大的兴趣并进行过热烈讨论<sup>[10]</sup>,在此我们提出一些看法。

(1) 为评论探测灵敏度的高低,都必须按单位体积和单位时间内探测到的原子数目的多少为依据。要获得高的探测灵敏度,必须有波长合适的调频激光器与原子能级匹配。原子的激发截面愈大愈好,还要增加原子和激光相互作用的机会。所谓机会包括时间和空间两个方面,在时间方面可使用 CW 激光;在空间方面,应设法增加相互作用体积。

(2) CW 激光一般只能探测原子的稳定分布,而脉冲激光器却可以测出原子数目随时间的变化过程,脉冲愈窄,时间分辨本领愈高。

(3) 电离法相对于荧光法属于“破坏性”的检测方法,但使用通过 Rydberg 态的场电离方法,其选择性和灵敏度都很高,特别在外场作用下,有可能选择性地使原子从混合物中提取出来,这个特性构成了激光分离同位素和获得超纯物质的基础。

(4) 一般来说,在真空中探测原子的灵敏度要比有缓冲气体存在的情况高,因为缓冲气体对原子激发态有淬灭作用,但在某些情况下,

缓冲气体的存在是很方便和实用的,例如上述 SONRES 方法和 RIS 方法。

## 参 考 文 献

- [1] F. C. M. Coolen, *J. Opt. Soc. Am.*, 64-4(1974), 482.
- [2] 前田三男,松本三千人,宫副泰,应用物理,46-12(1977),1186.
- [3] A. V. Crewe, J. Wall and J. Langmsre. *Science*, 168-3937 (1970), 1338.
- [4] V. S. Letokhov, *Opt. and Laser Tech.*, 10-4 (1978), 175
- [5] W. M. Fairbank Jr., T. W. Hansch and A. L. Schawlow, *J. Opt. Soc. Am.*, 65-2 (1975), 199.
- [6] G. W. Greenlees, D. L. Clark, S. L. Kaufman, D. A. Lewis, J. F. Tonn and J. H. Broadhurst, *Optics Comm.*, 23-2(1977), 236.
- [7] В. И. Балыкин, В. С. Летохов, В. И. Мишин, В. А. Семчишен, *Письма в ЖЭТФ*, 25-6(1977), 492.
- [8] Jerry A. Gelbwachs, Christopher F Klein and John E. Wessel, *IEEE J. Quantum Electron.*, QE-14-2(1978), 121.
- [9] Р. В. Амбарцумян, В. М. Апатин, А. С. Летохов, А. А. Макаров, В. И. Мишин, А. А. Пурецкий, Н. П. Фурзиков, *ЖЭТФ*, 70-5(1976), 1660.
- [10] G. S. Hurst, M. H. Nayfeh, J. P. Young *Phys Rev. A*, 15-6(1977), 2283.
- [11] G. I. Bekov, V. S. Letokhov and V. I. Mishin, *Optics Comm.*, 23-1(1977), 85.
- [12] Р. И. Беков, В. С. Летохов, В. И. Мишин, *ЖЭТФ*, 73-1 (1977), 157.
- [13] V. S. Letokhov and V. I. Mishin, *Optics Comm.*, 29 2 (1979), 168
- [14] G. I. Bekov, V. S. Letokhov, O. I. Matveev and V. I. Mishin, *Opt. Lett.*, 3-5 (1978), 159.
- [15] Г. И. Беков, В. С. Летохов, О. И. Матвеев, В. И. Мишин, *ЖЭТФ*, 75-6 (1978), 2092.
- [16] Г. И. Беков, В. С. Летохов, О. И. Матвеев, В. И. Мишин, *Письма в ЖЭТФ*, 28-5(1978), 308.
- [17] K. C. Harvey and B. P. Stoicheff, *Phys. Rev. Lett.*, 38-10(1977), 537
- [18] S. M. Curry, C. B. Collins, M. Y. Mirza, *Optics Comm.*, 16-2(1976), 251.
- [19] M. R. Bowman, A. J. Gibson and M. C. W. Sandford, *Nature*, 221(1969), 456.
- [20] F. Felix, W. Keenlside, G. Kent and M. C. W. Sandford, *Nature*, 246(1973), 345.