

Формирование холодного пучка атомов методом подстройки лазерной частоты

Ю.В.Рожественский, А.К.Вершовский, Е.А.Агейчик, **В.С.Жолнеров**

Исследована возможность формирования замедленного пучка атомов с характерной скоростью ~ 1 м/с методом «чирпирования» – охлаждения лазерным излучением переменной частоты. Рассмотрены модификации метода, позволяющие существенно уменьшить габариты замедлителя, ширину продольного скоростного распределения атомного пучка, а также площадь его поперечного сечения. Проведено математическое моделирование процесса охлаждения атомов рубидия модифицированным методом подстройки частоты лазерного излучения.

Ключевые слова: лазерное охлаждение, холодные пучки атомов, стандарты частоты.

1. Введение

Формирование пучков холодных (замедленных) атомов стало возможным с появлением методов лазерного охлаждения [1–3]. Холодные атомные пучки находят применение в различных областях науки и технологии, в частности в задачах атомной литографии. Однако основной областью их применения остаются стандарты частоты как наземного, так и космического базирования – важная составная часть глобальных навигационных систем.

Наиболее перспективными среди устройств, использующих в качестве источника холодных атомов замедлители атомного пучка, являются оптические стандарты частоты (ОСЧ), лабораторные образцы которых уже демонстрируют уникальные (на уровне 10^{16} – 10^{18}) стабильности. Обязательными составными частями ОСЧ являются сверхвысокочастотные оптические резонаторы, а также реализованные на базе фемтосекундных лазеров схемы переноса стабилизированной частоты из оптического диапазона в радиочастотный, что в ближайшей перспективе исключает возможность использования ОСЧ в космосе. Устройства же космического базирования предъявляют ряд жестких требований к объему, массе и энергопотреблению компонентов, входящих в их состав, тем самым вынуждая разработчиков использовать относительно простые и компактные по сравнению с ОСЧ решения. В первую очередь это – радиочастотные стандарты частоты (РСЧ) на пучке атомов, охлажденных лазерным излучением [4–7].

Если в РСЧ наземного базирования возможно использование гравитации для дальнейшего замедления и

обнуления скорости атомного пучка (стандарты частоты типа «фонтан»), то в РСЧ космического базирования должны использоваться атомные пучки, характеризующиеся достаточно малой скоростью и высокой плотностью уже на выходе замедлителя. Поэтому в работах [8–10] были предложены варианты модификации стандартных методов лазерного охлаждения, позволяющие добиться существенного снижения скорости теплового пучка при одновременном уменьшении объема и энергопотребления замедлителя. Регистрация радиооптического резонанса в такой схеме должна производиться методом КПН-Рамзея [6].

В настоящей работе теоретически рассмотрена возможность получения медленного пучка атомов с продольной скоростью 1 м/с методом линейной модуляции частоты замедляющего лазера. Характерно, что формирование такого пучка оптическим излучением представляет собой сложную задачу вследствие ограничений, свойственных известным схемам замедления атомного пучка. В процессе его замедления происходит изменение доплеровского сдвига излучения в системе координат атома; это изменение должно быть скомпенсировано на всей траектории атомного пучка, иначе атомы перестают оптимальным образом взаимодействовать с охлаждающим излучением. Существуют два метода такой компенсации: метод изменения частоты замедляющего излучения (чирпирование частоты лазера [1–3]) и метод изменения частоты атомного перехода в пространственно-неоднородном магнитном поле (зеemanовское охлаждение) [2, 3]. Метод чирпирования может быть применен только к импульсному пучку, что подразумевает наличие прерывателя, тогда как использование зеemanовского охлаждения позволяет получать непрерывный пучок холодных атомов. На практике, однако, ни одна из этих схем в их классическом варианте не позволяет замедлить атомы до скоростей ниже 10–20 м/с при сохранении требуемой плотности пучка, т. к. для сжатия начального скоростного распределения в узкий пик требуется значительное время, что приводит к избыточному расширению атомного пучка и к соответствующей потере его плотности.

Ю.В.Рожественский. Университет ИТМО, Россия, 197101 С.-Петербург, Кронверкский просп. 49; e-mail: rozd-yu@mail.ru
А.К.Вершовский. Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Россия, 194021 С.-Петербург, ул. Политехническая, 26
Е.А.Агейчик, В.С.Жолнеров. ОАО Российский институт радионавигации и времени, Россия, 191124 С.-Петербург, пл. Растрелли 2

Поступила в редакцию 29 июня 2016 г., после доработки – 25 августа 2016 г.

Хотя предлагаемые нами модификации применимы к обоим методам замедления, в настоящей работе мы ограничимся моделированием метода чирпирования, т.е. подстройки частоты оптического излучения. Для того чтобы атомы в процессе охлаждения не могли изменить свою скорость на противоположную, мы, наряду с охлаждающим лазерным лучом, используем дополнительный лазерный луч (так называемое запирающее поле), частота которого имеет положительную отстройку от частоты атомного перехода и который распространяется по направлению пучка атомов, как было впервые предложено в [7]. Кроме того, для уменьшения времени взаимодействия атомов с полем лазерного излучения мы предлагаем выбирать начальную скорость замедления (скорость отсечки) меньшей, чем средняя тепловая скорость атомов в пучке, что позволит сократить время замедления и, в конечном счете, уменьшить размеры и энергопотребление замедлителя. Понятно, что результатом снижения скорости отсечки будет потеря определенного количества холодных атомов, однако с практической точки зрения эта потеря будет с избытком компенсироваться уменьшением времени замедления, поскольку от него зависит не только линейный размер области замедления, но и поперечное сечение атомного пучка на выходе из зоны охлаждения. Уменьшение отношения сигнал/шум за счет уменьшения общего количества холодных атомов в области регистрации при регистрации методом КПП-Рамзея может быть дополнительно скомпенсировано уменьшением ширины продольного скоростного распределения атомного пучка. Нами показано, что малая (доли см/с) ширина конечного скоростного распределения может быть реализована при линейном уменьшении интенсивности замедляющего излучения по мере охлаждения атомного пучка.

2. Лазерное охлаждение атомного пучка

Рассмотрим процесс продольного замедления пучка атомов монохроматической световой волной [1–3, 11–13]. Считается, что пучок атомов распространяется в положительном направлении оси Z, а оптическое излучение – в отрицательном. Тогда для получения конечного скоростного распределения необходимо решить пространственно-однородное уравнение Лиувилля

$$\frac{\partial}{\partial \tau} w = \frac{\partial}{\partial \tilde{v}_z} (f_z w), \tag{1}$$

где $\tau = (\hbar k^2/m_{Rb})t = \omega_\tau t$, $\tilde{v}_z = k\tilde{v}_z/\gamma$ – безразмерные переменные времени и скорости;

$$f_z = F_z/(\hbar k \gamma) = \frac{G}{1 + G + (\Omega + kv_z + \alpha t)^2 \gamma^2} \tag{2}$$

– безразмерная сила светового давления; $w \equiv w(v_z, t)$ – одномерная функция распределения атомов по скоростям; $G = 2g^2/\gamma^2$ – параметр насыщения (g – частота Раби); $\Omega = \omega - \omega_0$ – отстройка частоты лазерного излучения с частотой $\omega = kc$ от частоты атомного перехода ω_0 ; α – скорость подстройки лазерной частоты в режиме чирпирования. В качестве параметров модели двухуровневого атома были выбраны параметры, значения которых соответствуют D₁-линии атома рубидия (Rb), взаимодействующего с лазерным излучением на длине волны 780 нм. Это $2\gamma =$

37.7 МГц – полная радиационная ширина верхнего состояния атома, и $\omega_\tau = \hbar k^2/m_{Rb} = 4.7 \times 10^4$ Гц – частота отдачи. Считается, что тепловое начальное распределение атомов в пучке

$$w(\tilde{v}_z, \tau = 0) = (\tilde{v}_z^3 / \langle \tilde{v}_z \rangle^4) \exp[-(\tilde{v}_z / \langle \tilde{v}_z \rangle)^2], \tag{3}$$

где $\langle \tilde{v}_z \rangle$ – средняя безразмерная скорость.

Нами была использована следующая процедура построения конечного скоростного распределения: на первом шаге весь интервал изменения скоростей начального скоростного распределения разбивался на конечное число малых интервалов ($\Delta \tilde{v}_z(t=0)$) и в каждом интервале согласно (3) вычислялась доля атомов $N_i(t=0) = \Delta \tilde{v}_{z,i} w(v_{z,i})$, $\tilde{v}_{z,i} \in \Delta \tilde{v}_{z,i}$. На следующем шаге решались уравнения движения для двухуровневого атома с характерной силой светового давления (2) с начальными условиями, в качестве которых были взяты граничные скорости каждого из скоростных интервалов. Далее в момент времени t вычислялись новые значения скоростей ($\Delta \tilde{v}_z(t)$), поскольку в соответствии с теоремой Лиувилля (сохранение количества частиц в объеме фазового пространства) число атомов в скоростных интервалах должно сохраниться. В этом случае новые значения плотности атомов в каждом скоростном интервале могут быть получены как

$$N_i(t) = N_i(t=0) \frac{(\Delta \tilde{v}_z(t=0))_i}{(\Delta \tilde{v}_z(t))_i}.$$

Так были построены графики эволюции скоростного распределения пучка атомов рубидия ⁸⁷Rb при продольном охлаждении встречным лазерным полем, использующим для их замедления D₁-линию.

На рис.1 показана эволюция скоростного распределения теплового пучка атомов рубидия ⁸⁷Rb со средней скоростью $\langle v_z \rangle = 400$ м/с (температура источника атомов 568 К) в случае отсутствия изменения частоты лазерного излучения ($\alpha = 0$). Выбор частотной расстройки соответствовал резонансу оптического излучения для атомов со средней скоростью пучка и выбирался из условия

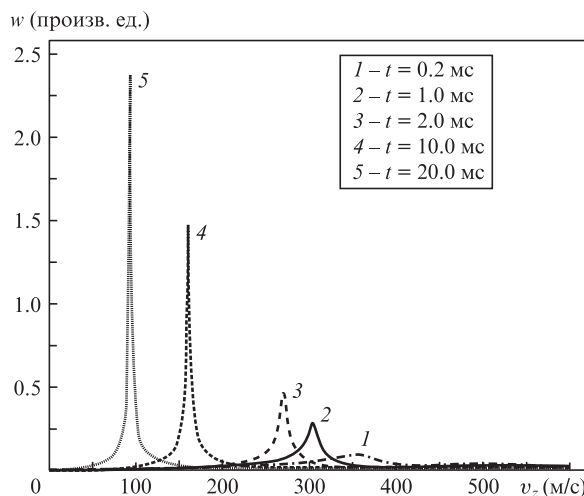


Рис.1. Стационарное замедление атомного пучка атомов рубидия в поле встречной бегущей световой волны при разных временах замедления. Лазерное излучение настроено в резонанс с атомами, продольная скорость которых равна средней скорости теплового пучка (400 м/с), параметр насыщения $G = 100$.

$$\Omega + k\langle v_z \rangle = \frac{\Omega}{\gamma} + \frac{k}{\gamma}\langle v_z \rangle = \Delta + \langle \tilde{v}_z \rangle = 0.$$

Как видно из рис.1, сначала быстро (за время ~ 1 мкс) происходит образование моноскоростного пика, смещение которого в область нулевых скоростей атомов замедляется по мере уменьшения действия силы (2) [12, 13]. В результате за время замедления $t = 20$ мс скоростной пик холодных атомов смещается только до скорости ~ 100 м/с, при этом область взаимодействия достигает нескольких метров. Следовательно, замедление пучка атомов излучением постоянной частоты принципиально не может быть использовано в бортовых стандартах частоты. Для уменьшения длины области взаимодействия атомов с полем лазерного излучения необходимо так подстраивать частоту, чтобы по мере замедления атомов не нарушалось условие резонанса между атомами и оптическим излучением [1–3].

Соответственно мы провели моделирование замедления пучка атомов рубидия лазерным излучением, частота которого меняется со временем по закону $\omega + \alpha t$. Тогда условие резонанса в зависимости от времени имеет следующий вид:

$$\frac{\Omega + kv_z + \alpha t}{\gamma} = \frac{\Omega}{\gamma} + \frac{k}{\gamma}v_z + \frac{\alpha}{\gamma\omega_r}\omega_r t = \Delta + \tilde{v}_z + \tilde{\alpha}t = 0,$$

где $\tilde{\alpha} = \alpha/(\gamma\omega_r)$, а для $t = 0$ начальная расстройка выбирается равной скорости отсечки \tilde{v}_0 и $\tilde{\alpha} = 1$. В рассматриваемом случае скорость отсечки v_0 равна начальной средней тепловой скорости: $v_0 = \langle v_z \rangle = 400$ м/с.

В случае использования одного светового поля, настроенного в резонанс на начальную среднюю скорость, имеет место быстрое формирование узкого моноскоростного пика атомов и смещение этого пика в область нулевых скоростей (рис.2). Использование режима чирпирования за время замедления $t \sim 1$ мс может обеспечить быстрое смещение интенсивного монохроматического пика атомов в область скоростей ~ 100 м/с, причем за это время атомы пролетают расстояние не более 25 см. Однако

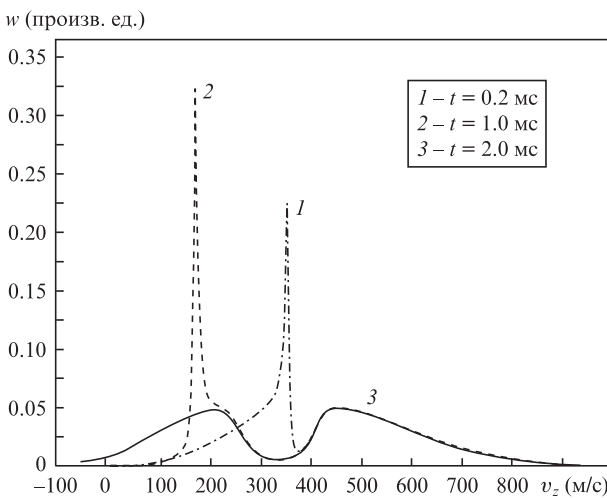


Рис.2. Эволюция скоростного распределения теплового пучка атомов рубидия с $\langle v \rangle = 400$ м/с в случае линейного изменения частоты лазерного излучения $\alpha = \gamma\omega_r$. Сначала происходит быстрое формирование моноскоростного пика атомов (1; $t = 0.2$ мс), а затем смещение в сторону нулевых скоростей (2; $t = 1.0$ мс) и резкое уменьшение интенсивности пика (3; $t = 2$ мс), связанное с изменением направления движения атомов.

увеличение времени взаимодействия до 1.8 мкс вызывает резкое уменьшение числа охлажденных атомов (см. рис.2): при взаимодействии со встречным световым полем холодные атомы меняют направление вектора скорости на противоположное и начинают ускоряться, т.е. происходит «выдувание» лазерным излучением холодных атомов обратно, в сторону источника атомного пучка.

Для предотвращения этого эффекта мы наряду с замедляющим лазерным лучом введем дополнительное лазерное излучение (запирающее поле), которое распространяется в том же направлении, что и пучок атомов, и имеет положительную частотную расстройку относительно частоты атомного перехода [7]. Изменяя величину расстройки запирающего поля, мы можем обеспечивать действие этой положительной силы на атомы с малой отрицательной скоростью – тогда по мере торможения атомы будут замедляться, но не смогут изменить направление вектора скорости на противоположное. Нами были исследованы различные законы изменения частотной расстройки охлаждающего поля, и наилучшие результаты были достигнуты с линейным законом изменения частоты при $\tilde{\alpha} = 1$.

На рис.3 представлена эволюция распределения по скоростям начального теплового пучка атомов рубидия в случае наличия запирающего поля. Заметим, что использование запирающего поля не только существенно повышает интенсивность пика холодных атомов, но и позволяет управлять его положением. Последнее обстоятельство открывает возможность формирования за время 2 мс интенсивного пика скоростного распределения, характеризующегося средней скоростью менее 1 м/с. При этом длина замедления остается по-прежнему значительной, в нашем случае – 34 см.

Поперечная расходимость пучка атомов определяется как отношение поперечной скорости к характерной тепловой скорости атомного пучка. Для начальной расходимости пучка $\sim 10^{-2}$ поперечный размер пучка после процедуры охлаждения будет составлять ~ 2 см, если источник атомов был точечным. Чтобы избежать уменьше-

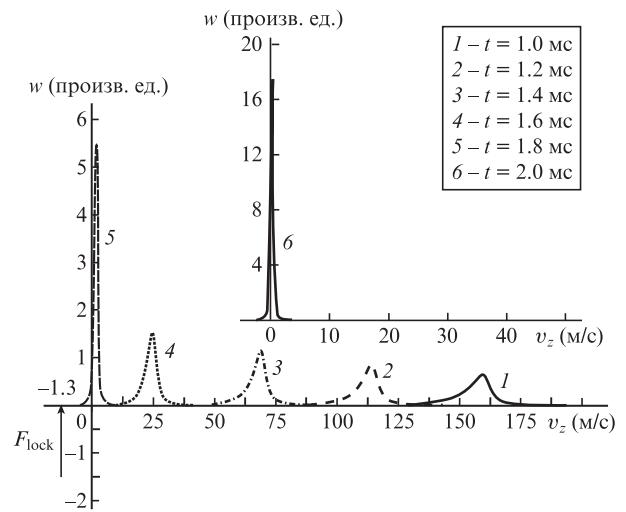


Рис.3. Эволюция скоростного распределения атомов рубидия в случае чирпирования с теми же параметрами, что и на рис.2, при наличии дополнительного запирающего поля F_{lock} с параметром насыщения $g = 3$, настроенного в резонанс с атомами с продольной скоростью -1.3 м/с. На вставке показано конечное распределение атомов, полученное методом чирпирования за время замедления $t = 2$ мс (6).

ния плотности пучка холодных атомов, следует либо применять дополнительное поперечное охлаждение, либо уменьшать время взаимодействия.

3. Уменьшение времени взаимодействия

Как уже отмечалось, при охлаждении атомного пучка можно или стараться охладить атомы с любыми распределениями скоростей, и тогда скорость отсечки нужно выбирать большей средней скорости теплового пучка (в этом случае будет получен интенсивный пучок холодных атомов, но значительное время взаимодействия приведет к увеличению габаритов замедлителя и к сильному поперечному расплыванию пучка), или сразу использовать для замедления только те атомы, начальные скорости которых меньше средней тепловой. В последнем случае происходит потеря интенсивности пучка, которая отчасти может быть компенсирована его малым поперечным расплыванием; при этом также уменьшаются габариты области замедления. Так, если v_0 – скорость отсечки, то расстояние до полной остановки атомов $z_0 = v_0^2/2a$, где a – ускорение замедления атомного пучка вне зависимости от способа подстройки (чирпирование или зеэмановское охлаждение). Длина области замедления пропорциональна квадрату начальной скорости, поэтому при уменьшении начальной скорости в два раза (с 400 до 200 м/с) расстояние L , которое пролетят атомы до полной остановки, уменьшится в четыре раза и составит ~ 8 см. При этом примерно в 20 раз уменьшится число атомов на выходе замедлителя, но зато при прочих равных условиях примерно в четыре раза уменьшится площадь поперечного сечения пучка.

На рис.4 представлены конечные распределения $w(v_z)$ для начальных скоростей атомов 500, 400, 300 и 200 м/с, причем время взаимодействия соответствует времени замедления атомов с начальной скоростью 200 м/с. В результате за время ~ 0.8 мс и при начальной скорости 200 м/с в случае использования метода чирпирования частоты при длине замедления ~ 8 см удастся сформировать интенсивный пик холодных атомов со скоростями менее 1 м/с.

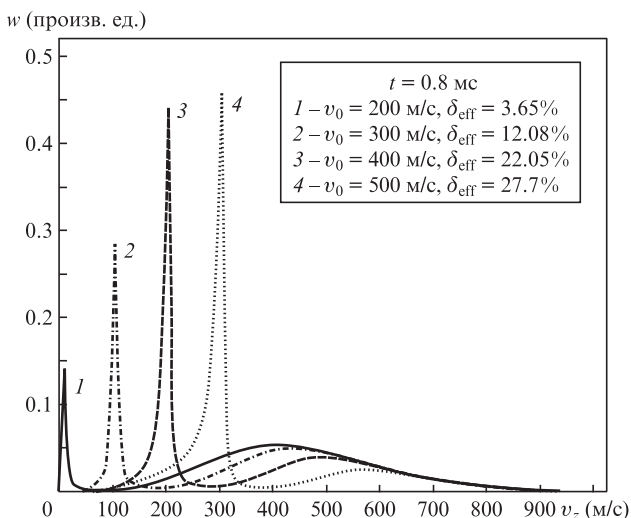


Рис.4. Зависимости положения конечного распределения атомов при различных скоростях отсечки v_0 для $t = 0.8$ мс в случае чирпирования и запирающего поля с теми же параметрами, что и для рис.2, 3; δ_{eff} – эффективное количество замедленных атомов.

4. Уменьшение ширины конечного скоростного распределения

Существенной проблемой, усложняющей достижение необходимой стабильности, является конечная ширина скоростного распределения холодных атомов, поскольку от нее зависит отношение сигнал/шум при оптической регистрации методом КПН-Рамзея. На рис.5 показано формирование узкого пучка атомов при постоянной (рис.5,а) и уменьшающейся по закону $G = 100 - 0.2\omega_r t$ (рис.5,б) интенсивностях охлаждающего лазерного излучения. Параметры запирающего поля те же, что и на рис.3. Из сравнения кривых рис.5,а и б следует, что при одном и том же времени замедления конечная ширина скоростного распределения атомов во втором случае (рис.5,б) меньше, а интенсивность пика – выше. При этом скорость, на которой фиксируется пик охлажденных атомов, в случае постоянной интенсивности лазерного излучения оказывается ниже, чем в случае переменной интенсивности, что объясняется уменьшением средней энергии, затраченной на охлаждение. Варьируя параметр насыщения во времени, можно путем несущественного увеличения времени замедления добиться значительного уменьшения ширины скоростного распределения пучка и увеличения его плотности (ср. рис.5,а и б).

Отметим, что мы не учитывали в расчетах ширину линии лазерного излучения, что здесь вполне уместно, поскольку частоты Раби велики, и только в самом конце

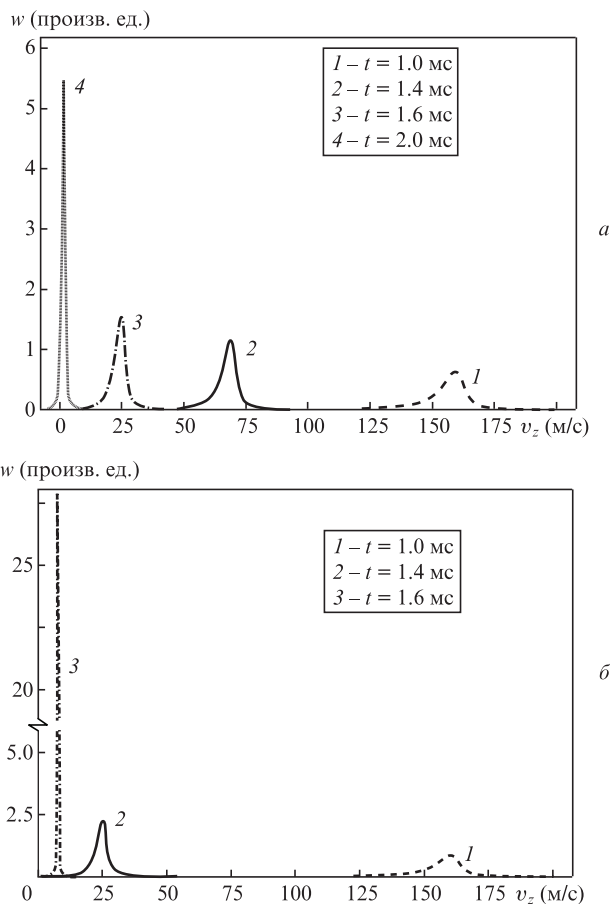


Рис.5. Эволюция скоростного распределения атомов рубидия в случае чирпирования и запирающего поля с теми же параметрами, что и для рис.2, 3, при $t = 1.8$ мс и $v_0 = 400$ м/с (а); то же при параметре насыщения охлаждающего поля, линейно уменьшающемся со временем, $G = 100 - 0.2 \omega_r t$ (б).

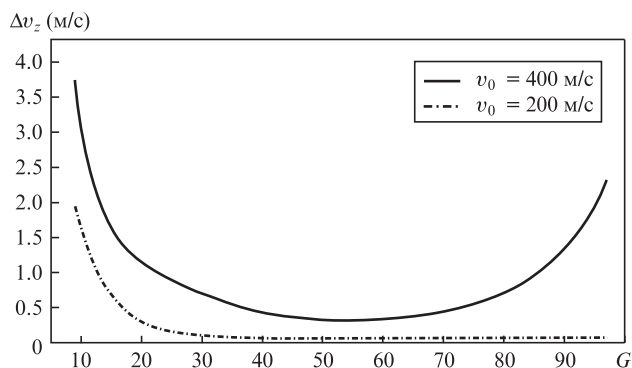


Рис.6. Полуширина конечного распределения скорости холодных атомов в зависимости от параметра насыщения G охлаждающего поля при $t = 2$ мс и разных скоростях отсечки. Остальные параметры те же, что и для рис.2, 3.

процесса замедления они становятся сравнимыми с единицей.

На рис.6 приведены зависимости полуширины конечного распределения холодных атомов от параметра насыщения в области нулевых скоростей для скоростей отсечки 400 и 200 м/с, а также времени взаимодействия 2 мс. Параметры запирающего поля те же, что и на рис.3. Видно, что имеется оптимальное значение параметра насыщения, при котором ширина конечного распределения минимальна. При больших насыщениях ширина увеличивается вследствие полевого уширения линии перехода, а при малых – из-за малости коэффициента динамического трения на крыле контура силы светового давления. При этом даже для скорости отсечки 400 м/с ширина конечного распределения составляет 50 см/с в достаточно широкой области изменения параметра насыщения. Для скорости отсечки 200 м/с минимальная ширина составляет ~10 см/с, что возможно только при динамическом режиме охлаждения. Другими словами, применение динамического режима охлаждения позволяет значительно уменьшить влияние импульсной диффузии и обеспечить достаточно малые ширины скоростного распределения пучка атомов в конце процесса замедления. При этом режим работы такого источника холодных атомов является принципиально импульсным.

На рис.7 приведены зависимости количества атомов (рис.7,а), времени замедления до скорости 1 м/с (рис.7,б) и пути замедления (рис.7,в) от скорости отсечки. Из сравнения кривых на рис.4 хорошо видно то преимущество, которое дает снижение скорости отсечки до 200 м/с. Так, например, время замедления сокращается до 1 мс, а длина замедления – до 8 см, что делает реальной возможность использования такой схемы формирования холодного пучка атомов в стандартах частоты космического базирования. При этом число атомов δ_{eff} , которые используются для опроса, составляет около 4% от общей интенсивности пучка. Последнее обстоятельство не является препятствием к применению данной схемы замедления, поскольку ее недостатки в значительной мере компенсируются уменьшением поперечной расходимости пучка.

5. Заключение

Таким образом, из расчетов следует, что, во-первых, для эффективного охлаждения целесообразно использовать линейное по времени изменение частоты лазерного

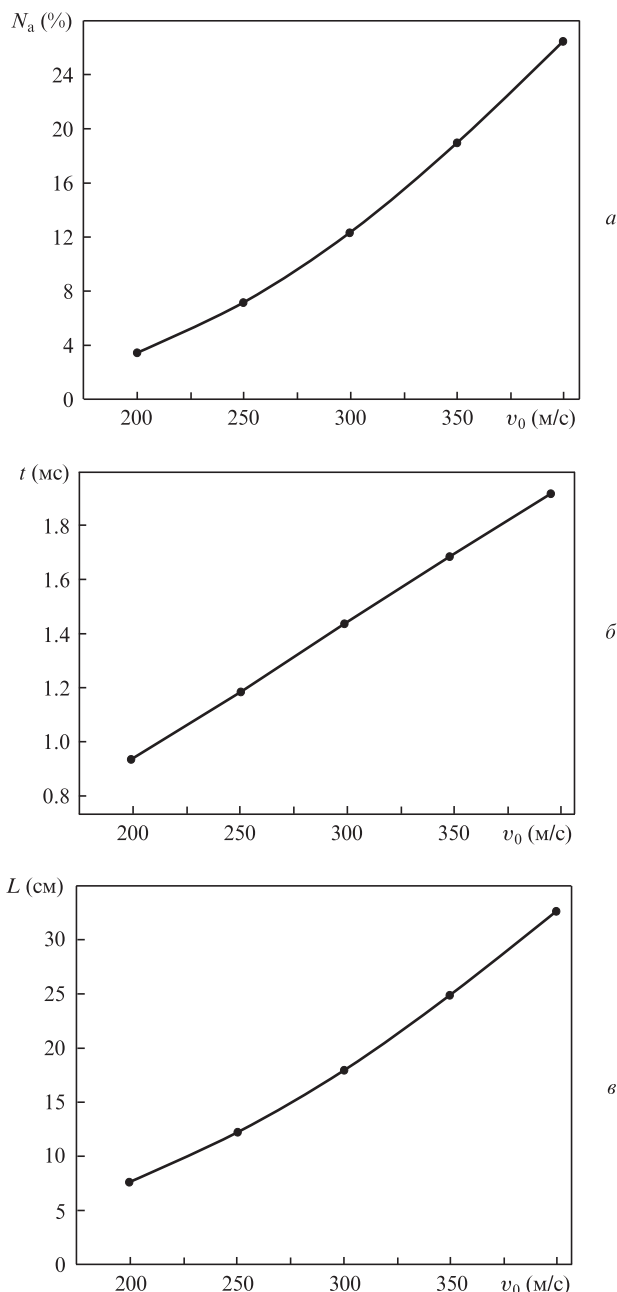


Рис.7. Зависимости от скорости отсечки в случае chirпирования и запирающего поля с теми же параметрами, что и для рис.2, 3, количества атомов в конечном распределении в процентах от полного количества атомов в пучке (а), времени взаимодействия до достижения конечной скорости пика распределения холодных атомов 1 м/с (б) и длины зоны замедления (в).

излучения. Во-вторых, для получения интенсивного пика холодных атомов необходим не только охлаждающий лазерный луч, направленный навстречу атомному пучку, но и дополнительный луч, однонаправленный с пучком атомов и обеспечивающий эффект запирающего поля. В третьих, для уменьшения габаритов охладителя начальную скорость замедления атомов (скорость отсечки) следует снизить как минимум до 200 м/с и, наконец, в четвертых, для уменьшения ширины конечного распределения атомов следует использовать линейное во времени изменение интенсивности лазерного излучения. Такие конфигурации позволяют получить необходимое для регистрации количество холодных атомов. Последнее обстоятель-

ство также является существенным аргументом в пользу предложенных методов охлаждения атомного пучка в стандартах частоты.

Рассмотренная выше схема, наряду с очевидными преимуществами, обладает рядом технологических недостатков: это невозможность работы в непрерывном режиме и, как следствие, необходимость добавления узла, перекрывающего пучок атомов; сложность введения запирающего лазерного луча вдоль оси пучка; опасность осаждения атомов на окне, через которое в систему вводится замедляющий луч. Однако технологические решения всех перечисленных проблем уже существуют, поэтому использование предложенной схемы замедления пучка представляется перспективным при реализации малогабаритных пучковых стандартов частоты.

Работа поддержана Минобрнауки РФ (проект 3.821.2014/К) и грантом 074-U01 для лидирующих университетов РФ.

1. Миногин В.Г., Летохов В.С. *Давление лазерного излучения на атомы* (М.: Наука 1986).
2. Phillips W.D. *Rev. Mod. Phys.*, **70**, 721 (1998).
3. Metcalf J., van der Straten P. *Laser Cooling and Trapping* (New York: Springer, Stony Brook, 2000).
4. Lee H.S., Park S.E., Kwon T.Y., Yang S.H., Cho H. *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **50**, 531 (2001).
5. Wang H., Iyanu G. *Proc. IEEE Int. Frequency Control Symp.* (Cal., USA, 2010, p. 454).
6. Jefferts S.R., Heavner T.P., Hollberg L.W., et al. *Proc. Joint Meeting and IEEE Intern. Frequency Control Symp.* (IEEE Cat No. 99CH36313, 1999, p.141).
7. Wang H., Camparo J.C., Iyanu G. *Proc. 39th Annual Precise Time and Time Interval Meeting* (Long Beach, Cal: Aerospace Corp., 2007, p.223).
8. Zholnerov V.S., Vershovskiy A.K., Rozhdestvenskiy Yu.V. *Proc. EFTF* (Gothenburg, Sweden, 2012, p.320).
9. Zholnerov V.S., Vershovskii A.K., Rozhdestvenskiy Yu.V. *Proc. Joint UFFC, EFTF, and PFM Forum* (Prague, 2013, p.217).
10. Вершовский А.К., Жолнеров В.С., Рождественский Ю.В., Харчев О.П. *Зеемановский замедлитель атомного пучка*. Патент RU 2490836 С1. Приоритет от 20.08.2013 г.
11. Haensch T., Schawlow A. *Opt. Commun.*, **13**, 68 (1975).
12. Андреев С.В., Балыкин В.И., Летохов В.С., Миногин В.Г. *Письма ЖЭТФ*, **34**, 463 (1981).
13. Акульшин А.М., Величанский В.Л., Гамидов Р.Г., Малахова В.И., Никитин В.В., Саутенков, В.А., Пак Г.Т. *Квантовая электроника*, **16**, 1507 (1989).