

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ

Гортер *)

1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее интересных областей современной физики является спектроскопия в диапазоне метровых и сантиметровых волн. Так же как и во всём интервале от гамма-лучей до инфракрасного излучения, здесь мы имеем дело с процессами перехода между уровнями энергии в ядерных, атомных, ионных или молекулярных системах, которые мы в дальнейшем обозначим одним словом — «атом». Эти процессы перехода сопровождаются либо самопроизвольным испусканием, приводящим к уменьшению энергии атома, либо поглощением, связанным с увеличением энергии атома на квант излучения $h\nu$, либо, наконец, вынужденным излучением кванта $h\nu$, обусловленным наличием внешнего электромагнитного поля с частотой ν .

Эйнштейн¹ показал, что для справедливости закона излучения чёрного тела Планка требуется допущение наличия вынужденного излучения. Такое излучение ничтожно по сравнению с самопроизвольным до тех пор, пока рассматриваются спектры γ -, рентгеновского, ультрафиолетового и видимого излучения; в области же радиоволн наблюдается обратная картина. Это происходит потому, что при испускании кванта видимого света среднее время жизни возбуждённого состояния равно, по порядку величины, 10^{-8} сек, тогда как при испускании кванта метрового или сантиметрового диапазона оно оказывается равным часам, годам и даже векам.

В радиодиапазоне самопроизвольным испусканием квантов можно полностью пренебречь. При обычной температуре процессы поглощения и вынужденного излучения, обусловленные так называемым чёрным электромагнитным излучением, также

*) C. J. Gorter, *Experientia* 9, № 5, 161 (1953). Доклад, сделанный в ноябре 1951 г. на *Faculté des Sciences de Paris*.

не имеют особого значения. Излучение, индуцируемое герцевскими волнами, становится значительным потому, что, применяя радиотехнические методы, оказывается возможным сконцентрировать в узкой полосе частот колоссальную энергию излучения. Если полоса частот совпадает с частотой, соответствующей спектральной линии атома, то герцевские волны могут вызывать миллионы актов поглощения и вынужденного излучения в секунду².

До сих пор мы рассматривали лишь взаимодействие атома с электромагнитным полем. Допустим теперь наличие взаимодействия атома со средой. При слабом взаимодействии оно может быть описано в первом приближении как возмущение, наложенное на состояние изолированной атомной системы. Это возмущение вызовет два эффекта. С одной стороны, оно приведёт к смещению или расщеплению энергетических уровней и спектральных линий (если смещение не избирательно, то наблюдается уширение спектральной линии). С другой стороны, возмущение может вызвать новые переходы между энергетическими уровнями (если число новых переходов сравнимо с числом переходов, осуществляющихся в изолированном атоме, то и в этом случае будет наблюдаться уширение спектральных линий). Оба эти эффекта хорошо известны и часто затрудняют исследование.

Переходы между энергетическими уровнями могут вести к увеличению или уменьшению энергии атома. Термодинамическая температура окружающей среды часто определяет относительную частоту осуществления процессов каждого типа. В этом случае взаимодействие со средой приводит к сохранению или, в некоторых случаях, к восстановлению больцмановского статистического распределения по энергетическим уровням для совокупности отдельных атомов. Иногда статистическое распределение по уровням соответствует эффективной температуре $T_{\text{эфф}}$, входящей в фактор Больцмана и не равной температуре окружающей среды. При этом взаимодействие приводит к уменьшению разницы между $T_{\text{эфф}}$ и температурой среды; экспоненциальная временная зависимость разности между этими величинами характеризуется временем релаксации, имеющим очень большое значение при исследовании процессов излучения.

Отметим, что если статистическое распределение по энергетическим уровням можно описать при помощи эффективной температуры, то можно также определить и удельную эффективную теплоёмкость ансамбля, равную энергии, необходимой для повышения температуры на один градус. Если уровни энергии атомов располагаются значительно ниже уровня энергии $kT_{\text{эфф}}$, то удельная эффективная теплоёмкость будет обратно пропорциональна квадрату $T_{\text{эфф}}$ ³.

Следует отметить, что для ансамбля атомов не всегда можно установить одно значение $T_{\text{эфф}}$. В некоторых случаях $T_{\text{эфф}}$ может

принимать неожиданные значения. Так, например, Перселлу⁴ удалось осуществить преимущественную заселённость верхних энергетических уровней, что соответствует отрицательной $T_{\text{эфф}}$. Из термодинамических соображений следует, что эти отрицательные температуры нужно рассматривать не как меньшие абсолютного нуля, а скорее как превышающие бесконечно большие.

Подведём итоги: радиоспектроскопия имеет дело с квантами, энергии которых меньше тепловой энергии $kT_{\text{эфф}}$. В отличие от оптической спектроскопии, рассматривающей области больших квантов энергии, в радиоспектроскопии важную роль играет эйнштейново вынужденное излучение. Рассмотрение процессов облегчается введением понятия эффективной температуры и удельной эффективной теплоёмкости.

Эксперименты показывают, что в большинстве случаев (однако не всегда) переходы обусловлены наличием переменного магнитного поля. Обычно имеют место магнитные дипольные переходы, а не электрические дипольные или квадрупольные переходы, как в оптических спектрах².

Следует различать методы, применяемые в области метровых и сантиметровых волн. При работе в диапазоне метровых волн магнитные поля, накладываемые на исследуемые атомные системы, создаются при помощи высокочастотных переменных токов. Если в атомах существовали наиболее заселённые уровни, то вероятность этих состояний можно уменьшить в результате вынужденных переходов. Для случая атомов в атомном или молекулярном пучке уменьшение преимущественной заселённости можно непосредственно наблюдать, применяя метод Раби и его сотрудников⁵. Каствлер⁶ предложил иные методы, из которых один уже успешно применялся. Если преимущественная заселённость некоторых уровней обусловлена фактором Больцмана, то уменьшение заселённости будет соответствовать увеличению эффективной температуры, которая принимает бесконечно большое значение при уменьшении заселённости до нуля. Такое увеличение температуры может привести к передаче энергии среде. Если атомы находятся в конденсированном веществе, то происходит выделение тепла.

Если имеет место повышение $T_{\text{эфф}}$, то исследование можно вести, измеряя реакцию в излучающем или приёмном контуре. Такие исследования требуют создания мостиков переменного тока или генераторов, характеристики которых будут очень чувствительны к малым изменениям в рабочих контурах. При работе методами Раби, когда каждый атом движется по индивидуальной траектории, можно регистрировать как процессы вынужденного излучения, так и процессы поглощения. Другие методы

дают возможность определять лишь изменения статистического распределения, вызванные различием между числом актов вынужденного излучения и поглощения. В то время как эффекты, наблюдаемые почти всеми методами, обратно пропорциональны температуре или, вернее, эффективной температуре, методы Раби пригодны даже для бесконечно больших температур.

При работе в диапазоне сантиметровых волн пользуются усовершенствованными методами, применяемыми в радиолокации. Работа ведётся с клистронными генераторами. Исследуется либо влияние образца на затухание радиоволн в полном резонаторе, либо ослабление электромагнитных волн, распространяющихся по волноводу. Последний метод применим лишь для исследования газов и паров. Затухание и ослабление электромагнитных волн обратно пропорциональны эффективной температуре.

Рассмотрим теперь вкратце различные направления исследований и их историческое развитие.

В 1934 г. Клетон и Уильямс⁸ обнаружили замечательную полосу в спектре поглощения молекулы аммиака, соответствующую длине волны 1,5 см. Эти авторы пользовались магнетроном в качестве генератора излучения и измеряли поглощение последнего в газе, заключённом в резиновом баллоне. Поглощение было очень незначительным, и структура полосы поглощения была полностью смазана в результате соударений.

В 1946 г. ряд учёных одновременно возобновил эти исследования, применив методы, разработанные в течение второй мировой войны для радиолокации. Сложную структуру оказалось возможным разрешить путём использования низких давлений⁹. Воодушевлённые этим успехом, исследователи занялись изучением вращательных спектров простых молекул. Особое внимание привлекли ярко выраженные изотопические эффекты, а также сверхтонкая структура, обусловленная магнитным и квадрупольным моментом ядра¹⁰. В 1950 г. Демельт и Крюгер¹¹ обнаружили переходы между квадрупольными уровнями ядра хлора в кристаллическом органическом соединении.

При исследовании атомных спектров часто пользуются регулируемым постоянным магнитным полем. В результате эффекта Зеемана энергетические уровни смещаются на несколько мегагерц на эрстед. (При ядерном эффекте Зеемана это смещение составляет несколько килогерц на эрстед.) Частота генератора поддерживается стабильной. Постоянное же магнитное поле выбирается таким образом, чтобы частота какой-нибудь спектральной линии совпадала с частотой генератора. Пользуясь этим методом, Раби, Лемб и их сотрудники¹², исследуя отдельные атомы в атомном пучке, получили фундаментальные результаты для водорода, дейтерия и других атомов.

В большинстве работ наблюдались переходы между зеемановскими подуровнями, полученными в результате магнитного расщепления одного энергетического уровня. Если обозначить через γ гиромагнитное отношение для атома, находящегося на таком уровне, то для разности энергий ΔW между двумя соседними зеемановскими подуровнями получим:

$$\Delta W = \gamma \frac{Hh}{2\pi},$$

т. е. частота линии так называемого магнитного резонанса будет равна

$$\nu = \gamma \frac{H}{2\pi}.$$

После бесплодных попыток голландских учёных¹³ эта линия была найдена для ядер Раби⁵ — при работе с атомными пучками, Альваресом и Блохом¹⁴ — при работе с пучком нейтронов и, наконец, Перселлом¹⁵ и Блохом¹⁶ — при исследовании конденсированного вещества. В настоящее время осуществляют точные измерения величины γ , что позволяет рассчитать магнитный момент ядра, если известен его механический момент. Исследуются также и квадрупольные моменты ядер¹⁷. В конденсированном веществе обнаруживается целый ряд малых смещений, расщеплений и уширений линий и обмен энергий между спинами ядер и окружающей средой. Эти исследования возбуждают чрезвычайно большой интерес.

Ядерный магнитный резонанс в полях напряжённостью порядка тысяч эрстед можно наблюдать на метровых волнах. Для наблюдения же расщеплений, вызванных электронным эффектом Зеемана, в полях такой же напряжённости следует применять частоты в тысячу раз большие. После нескольких бесплодных попыток голландских учёных¹⁸ Завойскому¹⁹ в 1946 г. и Гриффитсу²⁰ удалось обнаружить парамагнитный и ферромагнитный резонансы. Наконец, в 1951 г. в Лейдене²¹ был открыт антиферромагнитный резонанс (см. § 4). Так как в этих исследованиях ширина полос оказывается значительно больше, то ясно, что следует применять достаточно короткие волны и сильные магнитные поля.

Ферромагнитный резонанс (так же, как и другие свойства ферромагнетиков) сильно зависит от формы образца, помещённого в высокочастотное поле. Так как почти все ферромагнетики обладают хорошей электропроводностью, то, как показал Киттель²², наличие скин-эффекта значительно усложняет картину. Для большинства веществ значение γ , полученное из опыта, отличается от величины, найденной для свободного спина. Это может быть связано с влиянием орбитальной составляющей на эффективные механический и магнитный моменты. Следует отметить, что ширина

полосы оказывается значительно больше величины, которую даёт современная теория²³.

В первых исследованиях парамагнитного резонанса в порошкообразных солях, содержащих кристаллизационную воду, полосы получались довольно широкими. В безводных солях полосы были значительно уже. Этот эффект объясняется обменным взаимодействием между магнитными ионами²⁴. Почти во всех современных работах изучаются монокристаллы, в которых магнитные ионы сильно разбавлены немагнитными. При этом ширина полосы очень мала, что позволяет изучать расщепления, обусловленные кристаллическим полем, а также сверхтонкой структурой.

Первые попытки обнаружения антиферромагнитного резонанса на сантиметровых волнах в окислах и безводных порошкообразных солях дали отрицательные результаты. Недавно был обнаружен довольно сложный резонанс в $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, однако исчерпывающей интерпретации этого явления ещё нет²¹.

От разобранных выше вопросов, относящихся к ядерным спектрам атомов и молекул, отличается область радиоспектроскопии, рассматривающая частоты вращения свободной заряженной частицы, находящейся в однородном магнитном поле. Эта частота, называемая обычно «циклотронной частотой», равна

$$\frac{eH}{2\pi mc},$$

где e и m — заряд и масса частицы, а c — скорость света. Сопоставляя величину этой частоты с одной из частот магнитного резонанса в поле такой же напряжённости H , можно получить очень точное значение γ , выраженное в e/mc ²⁵.

Подведём итоги. Радиоспектроскопия уже позволила получить чрезвычайно интересные результаты в различных областях физики²⁶. В частности, физика элементарных частиц и ядер обязана радиоспектроскопии целым рядом фундаментальных открытий. Выполнение этих исследований стало возможным благодаря чрезвычайно точным измерениям частоты. Мы имеем в виду, например, работы по определению магнитного момента электрона и по тонкой структуре спектра водорода. При помощи методов радиоспектроскопии удаётся с большой точностью измерить некоторые атомные константы, получить данные о магнитном и квадрупольном моментах ядра, о слабом взаимодействии ядер с электронно-оболочкой и с конденсированным веществом, а также данные о строении жидкостей и твёрдых тел.

Чрезвычайно плодотворно применение радиоспектроскопии в химии и кристаллографии. Повидимому, вскоре радиоспектроскопия найдёт себе применение и в технике.

2. ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВАХ

Из опытов по ядерному магнитному резонансу можно получить величину постоянной γ — отношения спиновых магнитного и механического моментов. Умножив γ на механический момент $I\hbar/2\pi$, известный из наблюдений сверхтонкой структуры, получаем магнитный момент ядра. В выражении

$$\omega = 2\pi\nu = \gamma H$$

частота ν линии (обычно очень острой) определяется обычными методами техники УВЧ с относительной точностью порядка 10^{-5} . Точность определения H порядка 10^{-3} . Таким образом, определение отношения величин γ для двух ядер, как правило, значительно точнее определения их абсолютных значений. Однако и абсолютная точность измерений оказывается значительно больше точности определения соответствующих величин по оптической сверхтонкой структуре (примерно 10%). Объясняется это наличием магнитных полей валентных электронов, влияние которого трудно оценить.

При рассмотрении таблицы, в которой приведены известные значения γ или магнитных моментов, бросаются в глаза удивительные закономерности, как, скажем, имеющие место в ряду D^2 , Li^3 , N^{14} , где последовательное добавление α -частиц сопровождается одинаковым уменьшением значения γ .

На основании этой таблицы, а также таблицы значений квадрупольных моментов, полученных из других исследований, проведённых с использованием радиоволн, были созданы многочисленные гипотезы и теории строения ядра. Следует отметить, что точность экспериментальных данных до сих пор значительно выше возможностей теоретического расчёта.

Неоднородное электрическое поле, создаваемое окружением ядра, не действует непосредственно на спин. Несмотря на это, иногда наблюдается расщепление линий, обусловленное квадрупольным моментом ядра¹⁷.

Сравнительно рано уже было установлено, что магнитное поле, действующее на ядро, не вполне идентично наложенному внешнему полю. Следует учитывать, что поляризация электронной оболочки наложенным полем приводит к возникновению дополнительного поля в области ядра. Этот эффект имеет место в свободном атоме²⁷; в случае молекулы следует также учитывать её вращение как целого и влияние соседних атомов.

Для жидких и твёрдых веществ влияние окружения ядра проявляется многообразно. Форма образца сказывается в виде так называемого размагничивающего поля. Эти дополнительные поля

обычно пропорциональны приложенному полю и поэтому дают постоянную относительную поправку к величине γ . В веществах, обладающих в нормальном состоянии диамагнитными свойствами, поправка не превышает 10^{-4} ²⁸. Однако, как показал Рамсей²⁹, следует ожидать смещения линий, обусловленного парамагнетизмом, не зависящим от введённой Ван-Флеком³⁰ температуры. В отдельных случаях, например в комплексных соединениях, содержащих трёхвалентный ион кобальта²⁸, обнаруживаются относительные смещения порядка 10^{-2} . В самое последнее время работами сотрудников Блоха³¹ были обнаружены относительные смещения порядка 10^{-6} , обусловленные протонами, занимающими различные положения в молекулах органических соединений; это позволяет ожидать интересных приложений в области органической химии. С другой стороны, Найт³² обнаружил в металлах значительно большие смещения, обусловленные парамагнетизмом электронов проводимости.

В тех случаях, когда дополнительное поле обусловлено не поляризацией, а постоянными магнитными моментами, следует ожидать расщепления линий; если величина и направление смещения расщеплённых линий различны, то должно наблюдаться уширение линий. Взаимодействие между двумя протонами в молекуле кристаллизационной воды приводит к расщеплению линий, не зависящему от абсолютного значения частоты, но зависящему от угла между прямой, соединяющей протоны, и магнитным полем. Расщепления не происходит, если этот угол равен $54\frac{3}{4}^\circ$, так как тогда поле одного протона в точке, где находится второй протон, оказывается перпендикулярным к приложенному полю. Пак³³ изучал расщепление, обусловленное протонами в гипсе $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$, где оно соответствует магнитному полю порядка 10 эрстед. Уширение линий не наблюдается, однако, в таких жидкостях, как вода, жидкий парафин, спирт, и в твёрдых телах (парафин и лёд) при не очень низких температурах. Таким образом, ширина резонанса для протонов в этих веществах по крайней мере в сто раз меньше, чем ожидалось. Бломберген, Перселл и Поунд³⁴ установили, что уменьшение ширины линий обусловлено здесь быстротой относительного движения соседних протонов. Это и приводит к тому, что вековые возмущения соответствуют весьма слабым полям. Более или менее аналогичная картина наблюдается при изучении ядерного магнитного резонанса в веществе, содержащем ионы с постоянным магнитным моментом. В растворах парамагнетиков и во многих парамагнитных твёрдых солях уширение значительно, а в некоторых случаях настолько велико, что наблюдение полосы становится невозможным. Однако в твёрдых солях, в которых концентрация парамагнитных ионов достаточно велика для появления обменных взаимодействий с высокой частотой, ширина полосы уменьшается и становится доста-

точно малой²⁴. При низкой температуре происходит расщепление этой узкой полосы, обусловленное положительным знаком среднего момента каждого иона³⁵. В дальнейшем мы ещё вернёмся к этому вопросу.

Выше мы указывали, что неизбирательное, или переменное, смещение линии магнитного резонанса приводит к её уширению, если только изменения возмущений не происходят слишком быстро. Это — не единственная причина уширения. Следует ещё учитывать уширение, обусловленное спонтанными переходами между энергетическими уровнями. Блохом было введено понятие характеристического промежутка времени $t_2 = 1/2\pi\Delta\nu$, где $\Delta\nu$ — полная ширина полосы.

Обычно рассматривают взаимодействие с системой, обладающей большой теплоёмкостью, что способствует установлению или восстановлению бальмовского распределения по рассматриваемым энергетическим уровням. Совокупность переходов характеризуют чаще всего постоянной релаксации t_1 , определяющей время возвращения к температуре T для рассматриваемых энергетических уровней. В 1946 г. Блох¹⁶ дал свой знаменитый классический расчёт магнитного гироскопа. Уравнение движения гироскопа имеет следующий вид:

$$\frac{d\mu}{dt} = \gamma [\mu H],$$

где μ — магнитный момент, а квадратные скобки обозначают векторное умножение.

Гироскоп совершает прецессию вокруг направления постоянного поля; циклическая частота прецессии равна

$$\omega = \gamma H.$$

Эта прецессия оказывается существенно возмущённой при наложении добавочного слабого поля H_1 , перпендикулярного к H и обращающегося вокруг H с угловой частотой, близкой к ω . В этом случае перпендикулярная компонента μ следует за полем H_1 , в то время как компонента в направлении постоянного поля колеблется со значительной амплитудой.

Блох ввёл в динамические уравнения два члена для учёта поглощения: один — для компоненты, параллельной постоянному полю, а другой — для перпендикулярной компоненты. Первый член, связанный с передачей потенциальной энергии, характеризуется временем релаксации t_1 (во избежание путаницы мы пишем, следуя Перселлу⁴, t_1 и t_2 вместо T_1 и T_2 , оставляя эти обозначения для абсолютной температуры), а второй — временем релаксации t_2 . Иногда употребляют термины: параллельное и перпендикулярное времена релаксации. Можно показать, что ширина полосы поглощения (выраженная в частотах) равна $(1 + \gamma^2 H_1^2 t_1 t_2)^{-1/2} \cdot t_2^{-1}$.

а полная интенсивность пропорциональна $(1 + \gamma^2 H_1^2 t_1 t_2)^{-1/2}$. Таким образом, для малых амплитуд H_1 ширина полосы равна t_2^{-1} ; для больших значений H_1 полоса расширяется и, наконец, исчезает.

Уравнения Блоха справедливы для совокупности ядер, для которой результирующая векторов механического момента очень велика по сравнению с постоянной Планка. Без них нельзя обой-

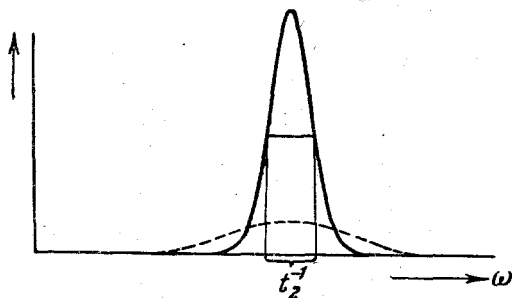


Рис. 1. Резонансная линия в переменном поле с малой (сплошная кривая) и большой (пунктирная кривая) амплитудой H_1 .

тись при определении фазы прецессии, а также при рассмотрении переходов и других эффектов. Однако некоторые результаты, выводимые из этих уравнений, можно получить при помощи более простых рассуждений, основанных на понятиях уровней энергии и эффективной температуры. Рассмотрим пример. Когда энергия переменного поля, пропорциональная H_1^2 , возрастает настолько, что число обусловленных полем переходов становится сравнимым по порядку величины с числом спонтанных переходов, то уровни энергии, а значит, и спектральные линии должны уширяться. Исходное распределение изменяется таким образом, что эффективная температура повышается, т. е. наблюдаемый избыток поглощения над вынужденным эйнштейновским излучением уменьшается обратно пропорционально эффективной температуре.

Наблюдаемая ширина полосы даёт непосредственно величину $1/t_2$. Более трудно, но и более интересно произвести измерение величины t_1 , характеризующей энергетическое взаимодействие между спинами ядер и их окружением. Существуют два метода определения величины t_1 ^{34, 36}. В первом методе сначала налагают очень сильное переменное магнитное поле, что значительно увеличивает эффективную температуру. Затем резко снижают напряжённость переменного поля. При помощи осциллографа наблюдают восстановление с течением времени поглощения или дисперсии в самой линии (либо вблизи от неё), которая почти полностью

исчезала под действием сильного поля. Таким способом удаётся измерять величины t_1 , большие 1 сек. Второй метод применяется

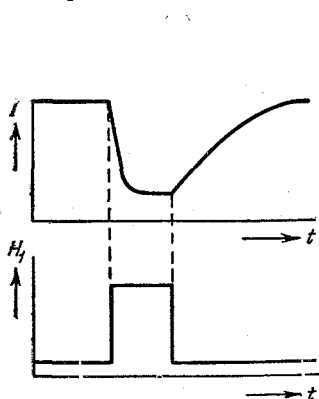


Рис. 2. Временная зависимость коэффициента поглощения при резком уменьшении первоначально значительной амплитуды переменного поля H_1 .

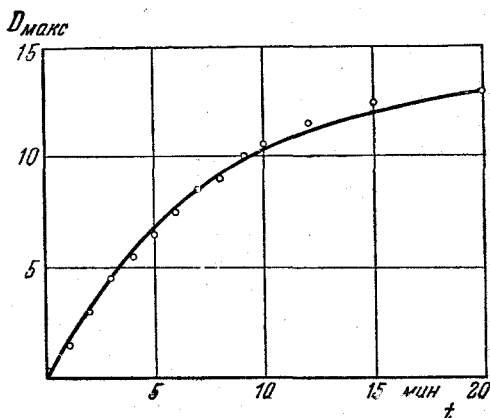


Рис. 3. Увеличение коэффициента поглощения в зависимости от времени после резкого уменьшения амплитуды переменного поля H_1 . Вещество CaF_2 ; температура $2,1^\circ \text{K}$.

специально для определения отношений между t_1 для ряда веществ, для которых t_2 можно считать по порядку величины одинаковыми. При помощи этого метода изучается зависимость поглощения

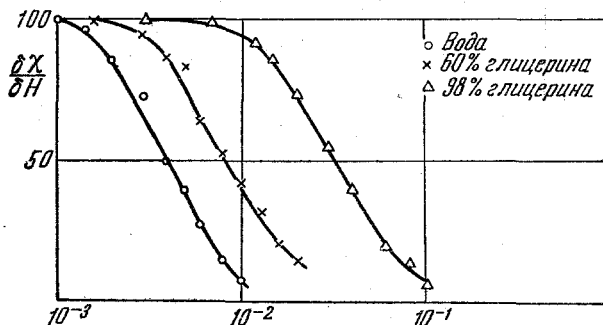


Рис. 4. Уменьшение коэффициента поглощения в воде и смеси воды с глицерином (60 и 98% глицерина) в зависимости от квадрата амплитуды H_1 переменного поля. Комнатная температура. Логарифмическая шкала для H_1^2 .

или дисперсии от H_1^2 . Получающееся уменьшение соответственной величины определяется произведением $\gamma^2 H_1^2 t_1 t_2$. Измеряя значения H_1^2 , обуславливающие данное уменьшение, можно рассчитать отношение произведений $t_1 t_2$. Этим способом удалось измерять величины t_1 вплоть до 10^{-5} сек.

При измерениях t_1 для протонов в ряде масел, спиртов и смесей глицерин — вода при различных температурах была найдена поразительная корреляция между t_1 и вязкостью. Время релаксации t_1 обычно обратно пропорционально вязкости; так как последняя примерно пропорциональна дебаевскому времени диэлектрической релаксации τ , то произведение $t_1\tau$ приблизительно постоянно. Эта корреляция подтверждает гипотезу, согласно которой за спонтанные переходы ответственно беспорядочное движение магнитных ядер в жидкости. Действительно, эти перемещения создают быстрые и беспорядочные изменения локального магнитного поля, вызывая акты вынужденного поглощения и излучения, которые в свою очередь приводят к восстановлению бoльцмановского распределения. При увеличении вязкости спектр этих беспорядочных изменений смещается в область низких частот и, следовательно, t_1 уменьшается.

Приведённое объяснение подтверждается тем, что t_1 проходит через минимум при увеличении вязкости и величина τ по порядку

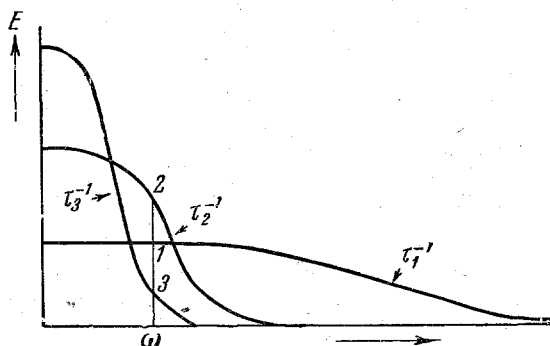


Рис. 5. Спектры беспорядочных перемещений в жидкости для трёх различных значений вязкости, т. е. постоянной релаксации τ . Как видно из рисунка, интенсивность спектра достигает максимума при $\omega\tau = 1$. При этом время релаксации t_1 проходит через минимум.

величины делается равной ω^{-1} . Аналогичные результаты получаются и для некоторых твёрдых тел (парафин, лёд).

Исследования ряда непроводящих кристаллов, выполненные в очень широком интервале температур, показали огромное влияние ничтожных количеств парамагнитных примесей³⁷. Замена 0,004% ионов алюминия в квасцах ионами хрома уже уменьшает величину t_1 в два раза. Теоретически следовало бы ожидать весьма слабого взаимодействия между ядерными спинами и тепловыми колебаниями решётки чистого кристалла: при этом величина t_1 должна составлять по порядку величины 10^8 сек при комнатной температуре. С другой стороны, ясно, что парамагнит-

ные примеси приводят к беспорядочным нарушениям локального магнитного поля, вызывая тем самым быстрое перераспределение энергии, аналогично тому, как это имеет место в жидкостях. Таким образом, значения t_1 , равные по порядку величины 1 сек

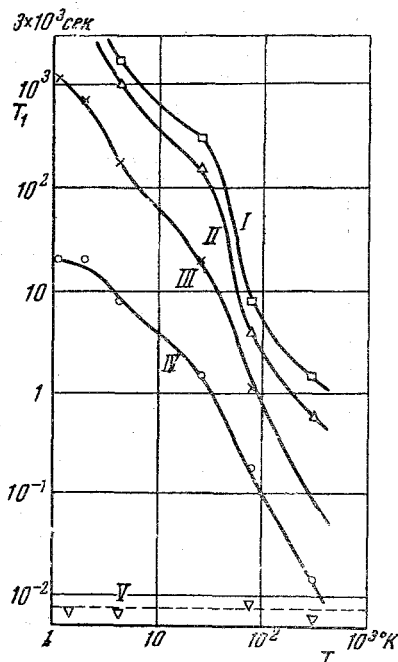


Рис. 6. Температурная зависимость времени релаксации t_1 для протона в кварцах, содержащих следы Cr^{+++} . Кривая I относится к основному веществу, содержащему лишь следы железа. Кривые II, III, IV и V соответствуют веществам, в которых 0,004; 0,03; 0,26 и 3,5% ионов алюминия замещены ионами хрома.

(что наблюдается при комнатной температуре), можно, вероятно, приписать наличию ничтожных парамагнитных примесей. Работая с кристаллами исключительной чистоты, Перселлу⁴ удалось получить значения t_1 , доходящие до 100 сек даже при комнатной температуре: именно в таких кристаллах оказалось возможным создать и поддерживать в течение значительного промежутка времени отрицательные эффективные температуры.

В металлах величина t_1 обратно пропорциональна абсолютной температуре³⁸, что находится в согласии с теоретическими соображениями Гайтлера и Теллера³⁹ о взаимодействии электронов проводимости с ядерными спинами. Ясно, что на это взаимодействие решающее влияние оказывает значение волновой функции

валентных электронов вблизи ядра. Это же значение определяет смещение линии ядерного магнитного резонанса³². Коринга⁴⁰ показал, что при выполнении некоторых условий имеет место соотношение

$$t_1 (\Delta\gamma)^2 = \frac{h}{2\pi^2 kT} \left(\frac{e}{2mc} \right)^2.$$

Экспериментальная проверка подтвердила справедливость этого соотношения по порядку величины.

Значения γ ($\text{сек}^{-1} \text{ эрстед}^{-1}$) для некоторых лёгких ядер

Ядро	I	γ	Ядро	I	γ
n_0^1	$\frac{1}{2}$	- 18 331	He_2^4	0	—
H_1^1	$\frac{1}{2}$	26 752	Li_3^6	1	3 938
D_1^2	1	4 108	B_5^{10}	3	2 876
T_1^3	$\frac{1}{2}$	28 544	N_7^{14}	1	1 934
He_2^3	$\frac{1}{2}$	(—) 20 386			

3. ПАРАМАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Для описания резонансной системы (магнитной, электрической или механической) с затуханием, обусловленным беспорядочными ударами или столкновениями, справедливо следующее выражение:

$$\chi = \chi_0 \frac{1 + \tau^2 \omega_0^2 + i\tau\omega}{\tau^2 \omega_0^2 + (1 + i\tau\omega)^2}, \quad (1)$$

где χ может, в частности, означать переменную часть магнитной восприимчивости χ . Вещественная и мнимая части дают соответственно дисперсию и затухание в зависимости от ω . В случае слабого затухания, когда достаточно учитывать лишь частоты, близкие к резонансным, эта формула Ван Флека, Вейскопфа⁴¹ и Фрелиха⁴² переходит в классическую формулу Лорентца

$$\chi = \chi_0 \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega_0^2 \tau' \omega}. \quad (2)$$

При значительном затухании область дисперсии и сильного поглощения смещается, как видно из формулы (1), в сторону высоких частот; в этом случае получается формула Вагнера-Дебая⁴³

$$\chi = \chi_0 \frac{1}{1 + i\tau\omega}. \quad (3)$$

Формула Лорентца приводила бы к противоположному смещению и к нереальному виду кривой дисперсии.

При комбинированном воздействии неоднородного электрического поля, обусловленного соседними атомами, и внешнего маг-

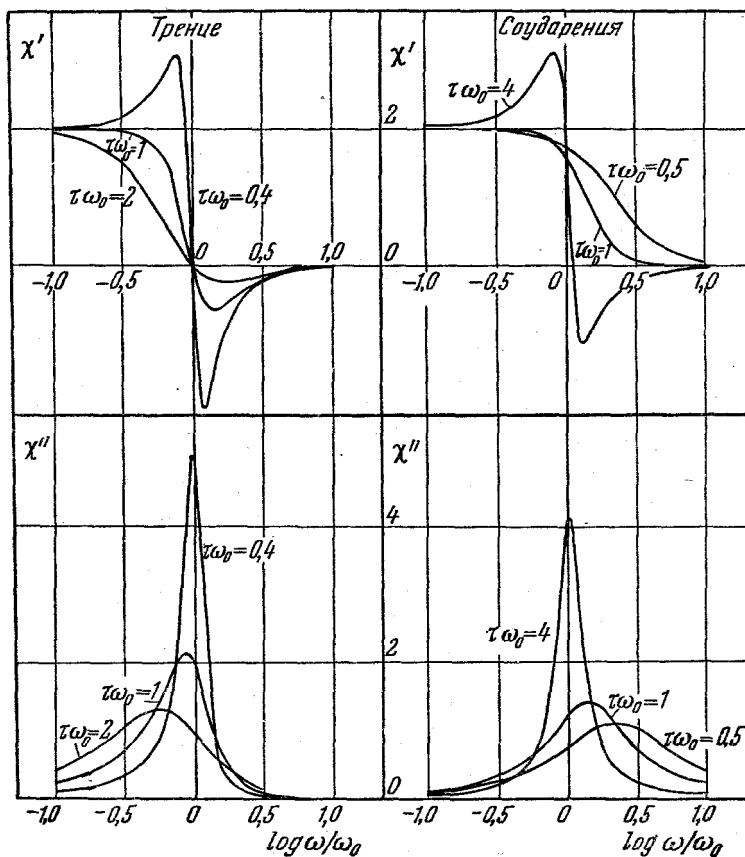


Рис. 7. Зависимость вещественной (χ') и мнимой (χ'') составляющих магнитной восприимчивости $\chi = \chi' - i\chi''$ от ω . Слева: кривые для затухания осциллятора вследствие трения (классическая формула Лорентца). Справа: кривая затухания вследствие соударений (формула Ван Флека, Вейскопфа и Фрелиха). Приведены кривые для нескольких значений $\tau\omega_0$. Для малых значений $\tau\omega_0$ (сильное затухание) кривые на правой стороне рисунка приближаются к кривым Вагнера-Дебая.

нитного поля основной энергетический уровень магнитного иона расщепляется на ряд уровней. Радиочастотный спектр обусловлен переходами между этими уровнями. При преобладании магнитного поля получаются приблизительно эквидистантные уровни и частоты

разрешённых переходов равны (малые смещения могут обуславливаться неоднородным электрическим полем). Эти переходы — так называемый парамагнитный резонанс — являются магнитными дипольными и поляризованы перпендикулярно к приложенному полю. Следует также учитывать переходы нулевой частоты, оставляющие каждый уровень неизменным; они поляризованы параллельно полю. Если между ионами существует магнитное или обменное взаимодей-

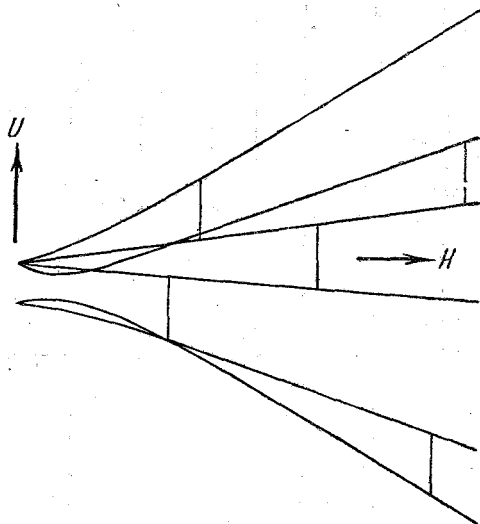


Рис. 8. Расщепление энергетического уровня на шесть компонент под действием магнитного поля и электрического поля кубической симметрии; направление (0,1) совпадает с направлением магнитного поля. Указаны пять значений напряжённости магнитного поля, обуславливающие появление линии магнитного резонанса определённой частоты.

ствие, то уровни и линии уширяются. Переходы нулевой частоты обнаруживаются только при наличии ещё и других типов взаимодействия ионов со своим окружением. Например, взаимодействие с тепловыми волнами вызывает «спонтанные» переходы, устанавливающие или восстанавливающие больцмановское равновесие, отвечающее постоянной температуре. С одной стороны, это взаимодействие вызывает уширение линии нулевой частоты, что приводит к восприимчивости, описываемой выражением (3); с другой стороны, резонансные линии испытывают дополнительное уширение, описываемое формулой (1). Величина τ в этих формулах полностью аналогична времени релаксации t_1 в теории ядерного магнитного резонанса. Мы рассмотрим сначала область сравнительно низких частот, в которой расположена полоса парамагнитной релаксации. В дальнейшем мы вернёмся к вопросу о парамагнитном резонансе.

Согласно Казимиру и Дю Пре³ парамагнитную релаксацию можно рассматривать и с другой точки зрения. Системе магнитных моментов можно приписать эффективную температуру $T_{\text{эфф}}$

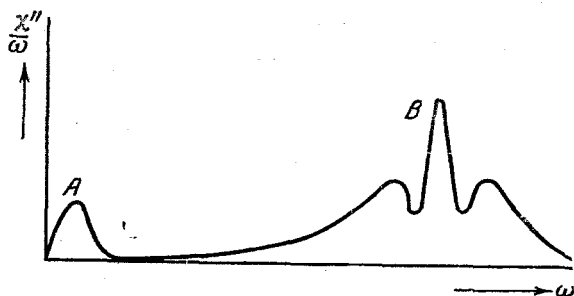


Рис. 9. Спектр поглощения: A — полоса парамагнитной релаксации, B — линия парамагнитного резонанса.

и удельную теплоёмкость $U/dT_{\text{эфф}}$; эти величины называют обычно спиновой температурой и спиновой удельной теплоёмкостью. Если теперь наложить переменное магнитное поле, параллельное постоянному полю H , то спиновая температура начнёт колебаться с частотой переменного поля. Амплитуда этих колебаний будет зависеть от спиновой теплоёмкости, амплитуды поля и, наконец, от частоты колебаний. Если частота колебаний ω много больше величины τ^{-1} , мы имеем дело с «адиабатической восприимчивостью»; если же ω много меньше τ^{-1} , то спиновая температура остаётся постоянной и восприимчивость становится статической. Расчёты, проведённые Казимиром и Дю Пре³, дают для веществ, подчиняющихся закону Кюри, следующее соотношение:

$$\chi = \frac{\chi_0 F}{1 + i\tau\omega} + \chi_0 (1 - F), \quad (4)$$

где

$$F = \frac{CH^2}{b + CH^2}, \quad (5)$$

C — константа Кюри ($C = \chi T$). $(b + CH^2)/T^2$ — удельная спиновая теплоёмкость. Эти формулы хорошо согласуются с многочисленными данными экспериментов по парамагнитной релаксации, выполненных в широком температурном интервале для пятидесяти различных парамагнитных солей³. Следует, однако, сделать два заме-

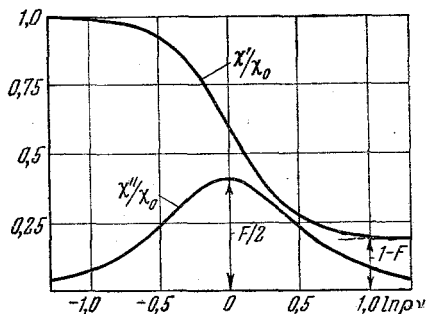


Рис. 10. Зависимость вещественной (χ') и мнимой (χ'') составляющих магнитной восприимчивости $\chi = \chi' - i\chi''$ от $\tau\omega$ согласно формуле Казимира и Дю Пре.

чания. В исследованиях по поглощению обнаруживается, что мнимая составляющая χ немного превышает величину, получаемую из формулы (4). Зачастую это превышение пропорционально ω ;

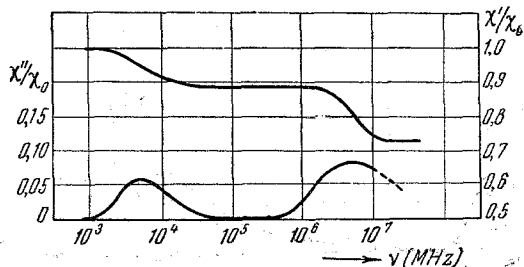


Рис. 11. Аномалия восприимчивости хромовых квасцов, обнаруженная де Фриером. Вещественная (χ') и мнимая (χ'') составляющие восприимчивости при постоянном поле $H = 320$ эрстед. Температура $20,4^\circ\text{K}$.

в этом случае его можно считать ответственным за образование спутников резонансных линий, уширенных вследствие магнитного и обменного взаимодействия между ионами. Далее, релаксация

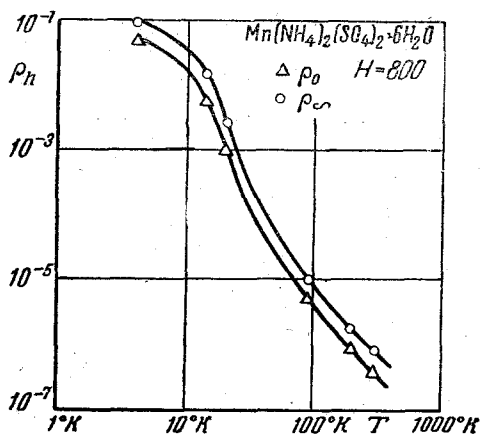


Рис. 12. Времена релаксации для двойной сернокислой соли марганца и алюминия при постоянном поле 800 эрстед и при очень большом постоянном поле. Масштаб по вертикали $\rho = 2\pi\tau$.

Все дальнейшие работы проводились в области сантиметровых волн, в которой относительная ширина полос меньше. Для центра полосы $\gamma = \omega/H$ или $ge/2mc$, где e и m — заряд и масса электрона, c — скорость света и g — множитель Ланде. В веществах, момент

в системе спинов для хромовых квасцов, обнаруженная недавно де Фриером⁴⁴, не может быть пока объяснена во всех деталях.

Применение формул (4) и (5) к экспериментальным данным позволило определить время релаксации τ в зависимости от температуры и удельную теплоёмкость систем спинов, связанную с положением уровней энергии и их уширением.

Обратимся теперь к рассмотрению парамагнитного резонанса. Это явление, открытое Завойским¹⁹, проявляется в нарушении формы кривых релаксации, наблюдаемых на радиочастотах.

которых создаётся только спинами (соли двухвалентных ионов марганца или трёхвалентных ионов железа, хрома или гадолиния), g примерно равно 2. При наличии орбитальных моментов (соли меди или никеля) g может принимать различные значения, зачастую

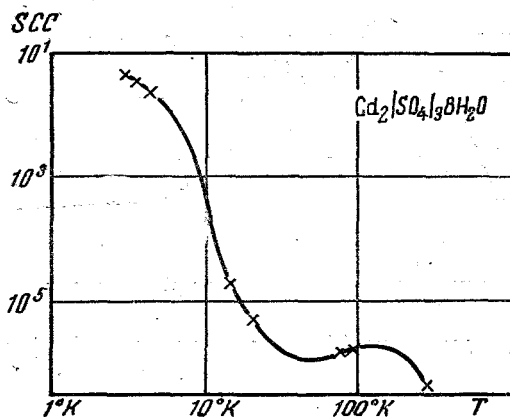


Рис. 13. Времена релаксации для $\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при постоянном поле 1600 эрстед. Масштаб по вертикали $\rho = 2\pi\tau$.

несколько превышающие 2, как, например, в случае ферромагнитного резонанса. При этом часто наблюдается значительная анизотропия кристалла.

Для удобства эксперимента обычно работают при постоянной частоте, меняя наложенное магнитное поле. Согласно теории

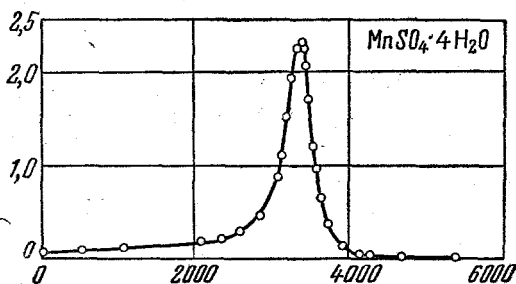


Рис. 14. Зависимость коэффициента поглощения $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ от величины перпендикулярного поля при частоте 9375 Мгц.

Ван Флека²⁴ ширина полосы (определённая по полуширине) равна приблизительно $1,3H_i$, где H_i — среднеквадратичное значение поля, обусловленного окружающими магнитными ионами, в области, где находится данный ион. Это справедливо лишь при

пренебрежении другими причинами уширения. Опыт показывает, что резонансы для безводных солей значительно более остры.

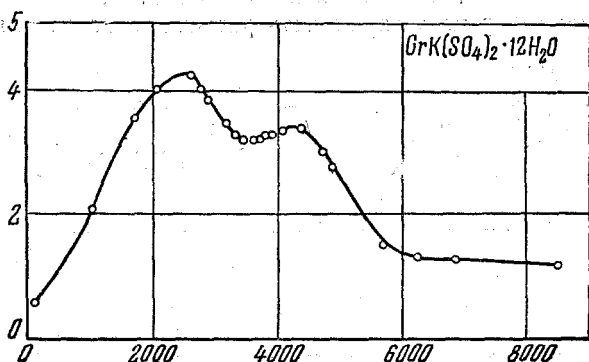


Рис. 15. Зависимость коэффициента поглощения $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ от величины перпендикулярного поля.

По аналогии с такими же эффектами при ядерном магнитном резонансе это можно приписать обменному взаимодействию²⁴.

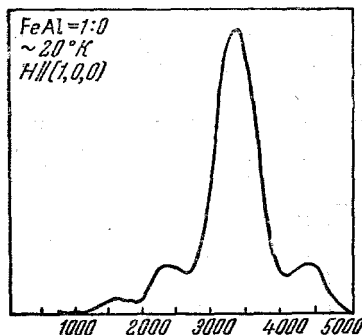


Рис. 16. Зависимость коэффициента поглощения кристалла



от величины перпендикулярного поля. Направление поля (1, 0, 0). Температура 20°K . Частота 9200 Мгц .

Почти все новейшие исследования проведены на монокристаллах, в которых H_z уменьшают путём разбавления магнитных ионов немагнитными^{45, 46, 47}. Этим способом изучали структуру полосы, создаваемой неоднородным электрическим полем. Оказалось возможным сопоставить эти результаты с данными, полученными при изучении спиновой удельной теплоёмкости^{48, 49}. Были также найдены переходы, отвечающие частотам, равным $1/2$, $1/3$ и т. д. частоты парамагнитного резонанса: эти переходы запрещены обычными правилами отбора и обусловлены неоднородным электрическим полем^{46, 49}. В таком разбавленном кристалле Пенроз⁴⁷ обнаружил сверхтонкую структуру полос, которую в дальнейшем с успехом исследовал Блини⁵⁰.

Абрагам, Прайс и Блини⁵¹ смогли объяснить многие результаты, полученные при исследовании расщепления и сверхтонкой структуры. При этом они использовали сравнительно простой гамильтониан для электронного момента и магнитного и квадрату-

полного моментов ядра, находящегося в неоднородном электрическом поле и наложенном магнитном поле.

Отсюда получается замечательное следствие: для объяснения тонкой структуры довольно широкой полосы спектра иона меди

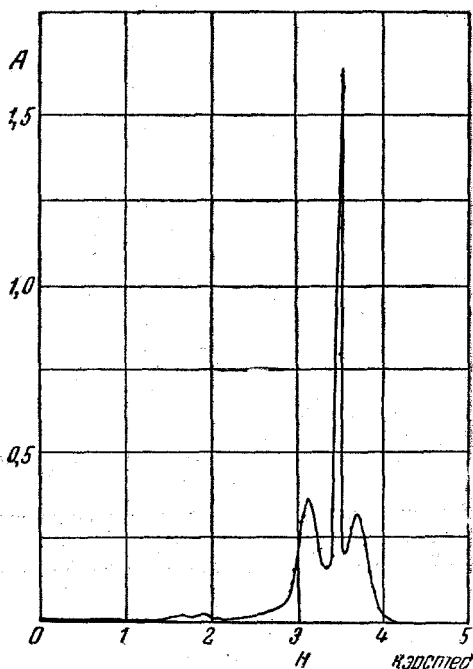


Рис. 17. Зависимость коэффициента поглощения железных квасцов, разбавленных алюминием (1:80), от величины перпендикулярного поля. Направление поля (1, 0, 0). Температура 20° К, частота 9200 Мгц.

следует допустить наличие малой добавки к функциям электронов незаполненной 3d-оболочки, обусловленной собственными функциями 4s.

Отметим, наконец, что можно сконструировать очень чувствительные мостики⁵², позволяющие изучать парамагнитный резонанс в ничтожных количествах магнитных ионов (центры фосфоресценции или центры окрашивания в галоидных соединениях щелочных металлов) при их концентрации порядка 10^{-6} .

Можно предполагать, что эти исследования будут иметь широкое применение в химии и технике.

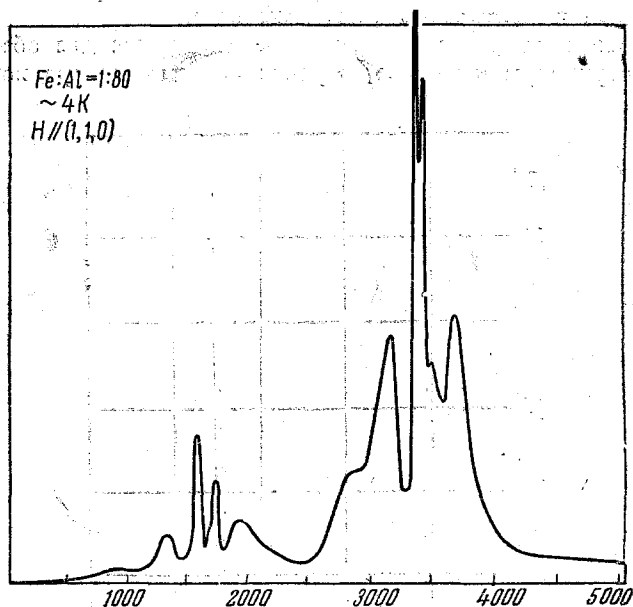


Рис. 18. Зависимость коэффициента поглощения железных квасцов, разбавленных алюминием, от величины поля. Направление поля (1,1,0). Температура 4° К, частота 9200 Мгц.

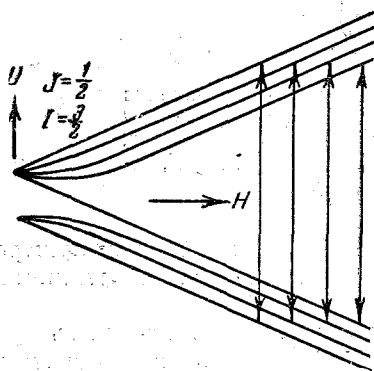


Рис. 19. Зависимость расщепления атомного уровня при $J = 1/2$, $I = 3/2$ от величины магнитного поля. Сверхтонкая структура парамагнитной резонансной линии.

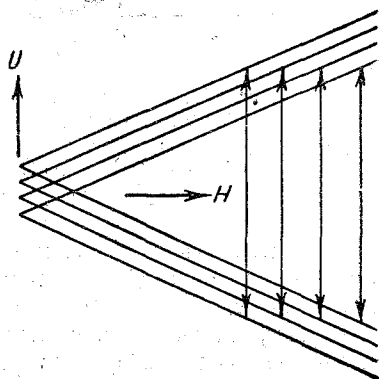


Рис. 20. Изменение расщепления, приведённого на рис. 19, вызванное внутренним электрическим полем.

4. МАГНИТНЫЕ РЕЗОНАНСЫ В АНТИФЕРРОМАГНИТНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Долгое время предполагалось, что при охлаждении вещества, являющегося при нормальных условиях парамагнитным, оно переходит ниже точки Кюри в ферромагнитное состояние.

Однако после работ Уолтера⁵³, Ж. Беккереля⁵⁴, Шубникова⁵⁵ и де Гааза⁵⁶ по криомагнитным аномалиям безводных солей и работ Бицетти, Скуайра, Биттера и др.⁵⁷, проведенных

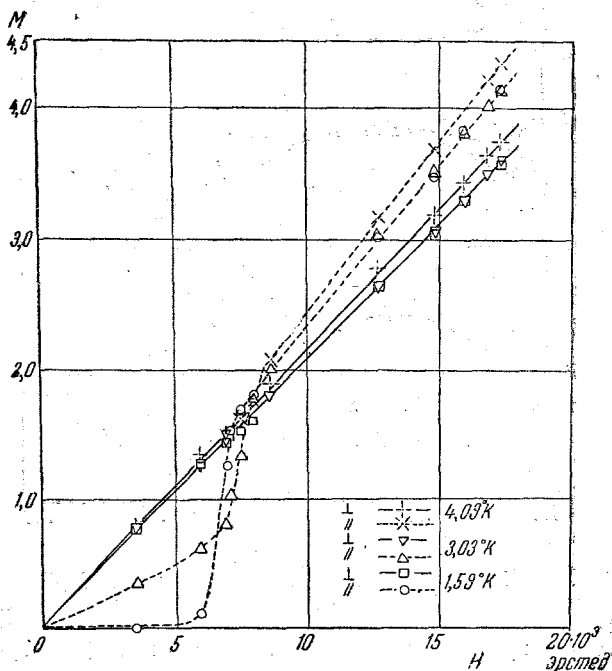


Рис. 21. Зависимость намагниченности M для $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ от величины поля H в направлениях $a(\parallel)$ и $b(\perp)$. Для поля в направлении $b(\perp)$ намагниченность очень слабо зависит от температуры. При самых низких температурах наблюдается пороговое значение в направлении $a(\parallel)$.

на окислах и сернистых соединениях, стало известно, что хотя вещество и проходит через температуру превращения, но ниже этой температуры его магнитные свойства очень часто сильно отличаются от свойств ферромагнетика. В работе Нееля⁵⁸ предложена феноменологическая теория антиферромагнетизма, описывающая состояние таких веществ при температурах ниже точки превращения, которую в отличие от точки Кюри можно с полным правом назвать

температурой Нееля. Согласно этой теории магнитные ионы кристалла можно разделить на две системы. Помимо приложенного поля, на ионы каждой системы должно действовать поле

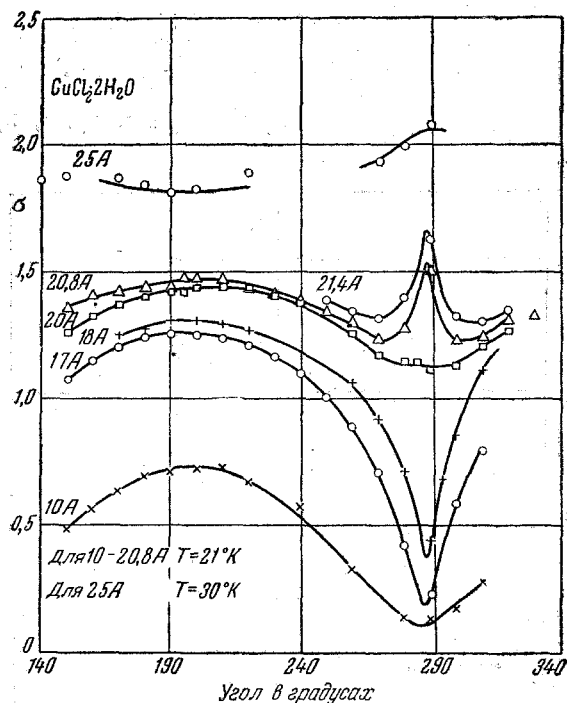


Рис. 22. Зависимость намагниченности для $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ от направления поля в плоскости ab для нескольких значений тока в электромагните. Ток в 21 ампер соответствует примерно пороговому значению поля (6500 эрстед). Температура $2.1^\circ K$.

Вейсса, пропорциональное намагниченности другой системы, но противоположно направленное. Квантовые теории Крамерса, Хультена и др.⁵⁹ предсказывают тенденцию обеих систем к антипараллельной ориентации с отрицательным знаком интеграла обмена (или сверхобмена), что плохо согласуется с экспериментом. Феноменологическая же теория Нееля, развитая в его работах, а также в работах Ван Флека⁶⁰, хорошо соответствует данным опыта.

В самое последнее время в Лейдене был получен обширный экспериментальный материал⁶¹ для монокристаллов $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, для которых температура Нееля равна 4.3° (выше этой температуры этот кристалл ромбоэдрической системы парамагнитен).

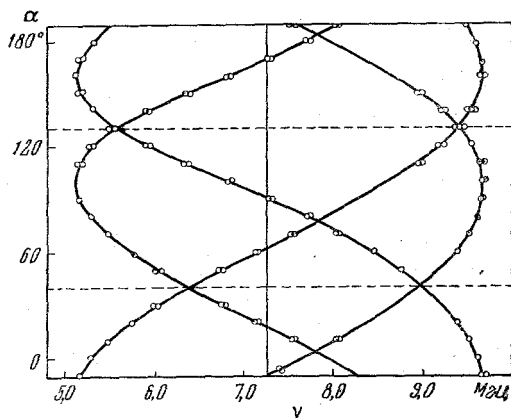


Рис. 23. Зависимость частот ν компонент линий магнитного резонанса протонов для $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ от направления магнитного поля напряжённостью 1700 эрстед в плоскости ab . Температура $3,5^\circ \text{K}$.

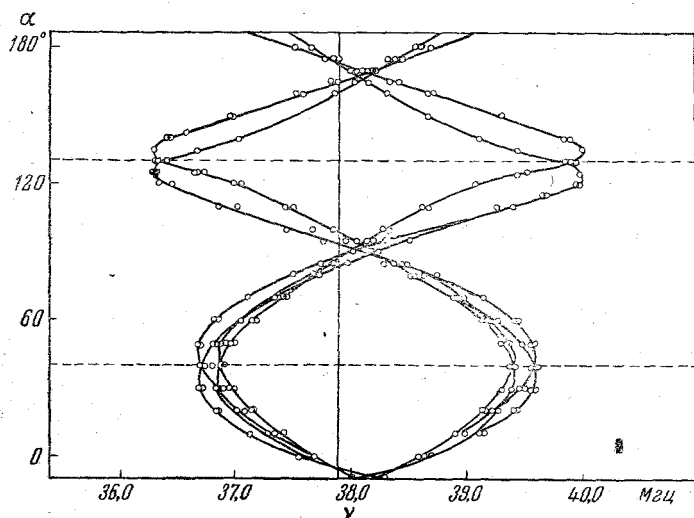


Рис. 24. Зависимость частот ν компонент линии магнитного резонанса протонов для $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ от направления магнитного поля напряжённостью 8800 эрстед в плоскости ab . Температура $3,5^\circ \text{K}$.

При температурах жидкого гелия восприимчивость кристалла в направлениях b и c совершенно не зависит от температуры, в то время как восприимчивость в направлении a резко уменьшается по мере понижения температуры⁶². Так обстоит дело при слабых приложенных полях. При увеличении поля намагниченность в направлении a растёт быстрее, чем по линейному

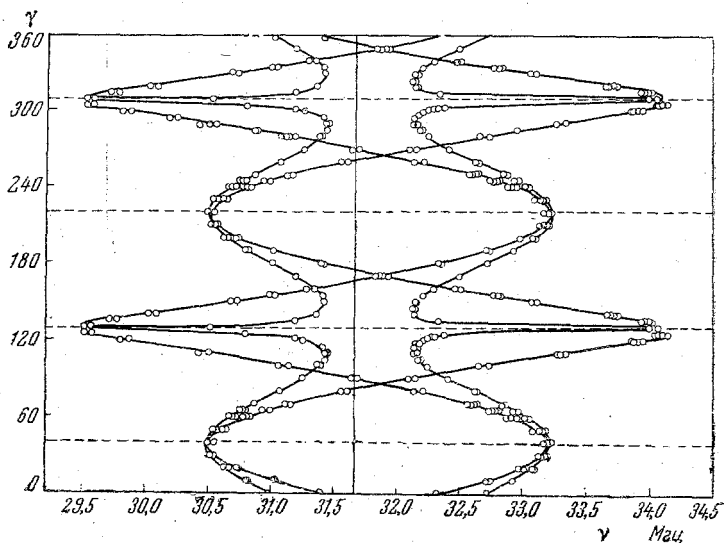


Рис. 25. То же, что и на рис. 23 и 24, для поля величины порядка порогового значения (7400 эрстед).

закону. Наклон кривой в области 6500 эрстед делается настолько крутым, что в полях, превышающих 8000 эрстед, анизотропия снова оказывается по порядку величины равной анизотропии в парамагнитном состоянии. При температурах ниже 2°K магнитный момент в направлении a в слабых полях пренебрежимо мал; он скачком приобретает нормальное значение при достижении порогового значения поля, равного 6500 эрстед.

При вращении внешнего поля в плоскости ab скачок делается менее резким, но пороговое значение поля не меняется. При вращении же поля в плоскости ac пороговое значение поля возрастает и наклон кривой уменьшается. При угле между направлением поля и направлением a , превышающим 55° , порог полностью исчезает.

Все эти результаты без труда объясняются, по крайней мере качественно, в рамках феноменологической теории. Неель предсказал наличие порогового значения поля в плоскости ab , а Ван

Флек рассчитал температурную зависимость анизотропии в слабых полях. Вместе с Ж. Хаантьесом автор⁶³ выполнил точные расчёты для температуры 0°K для кристаллов ромбической симметрии.

Следует предположить, что поле Вейсса обладает следующей анизотропией: направление a является преимущественным по

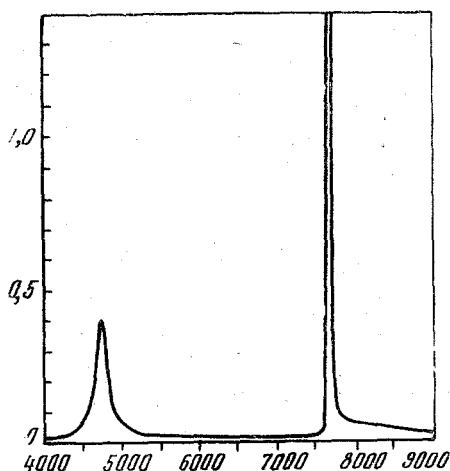


Рис. 26. Зависимость коэффициента поглощения в кристалле $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ от величины поля, составляющего угол с направлением a всего в 1° . Температура $3,27^\circ \text{K}$.

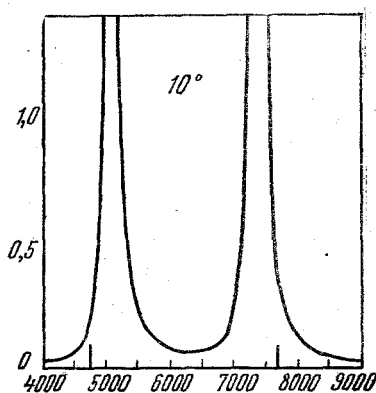


Рис. 27. Зависимость коэффициента поглощения для $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ от величины поля, лежащего в плоскости ab и составляющего угол в 10° с направлением a . Две линии рис. 26 оказываются сближенными. Частота 9200 Мгц . Температура $3,27^\circ \text{K}$.

сравнению с направлением c . В слабых полях направление векторов намагниченности обеих систем мало отличается от направлений a и $-a$, что и объясняет резко выраженную анизотропию. При значительной напряжённости приложенного поля намагниченность примерно перпендикулярна к приложенному полю, так как при этом уменьшение магнитной энергии будет максимальным. При произвольном направлении приложенного поля острый угол между направлением поля и одним из направлений намагниченности растёт вплоть до 90° . Если же приложенное поле ориентировано в плоскости ac , то становится возможным скачкообразный переход к направлению b ($-b$).

Поллис⁶⁴ открыл явление антиферромагнетизма кристаллов, заметив, что расщепление магнитных резонансных линий протонов всегда симметрично при температуре жидкого гелия, тогда как для парамагнитных кристаллов такая симметрия не наблюдается. Положение спектральной компоненты зависит от среднего локального поля, создаваемого магнитными моментами ионов меди

вблизи какого-нибудь протона. Наблюдаемая симметрия расщепления непосредственно доказывает наличие двух систем ионов; каждому протону, на который действует одна из систем, соответствует другой протон, находящийся под противоположно направленным действием другой системы. С другой стороны,

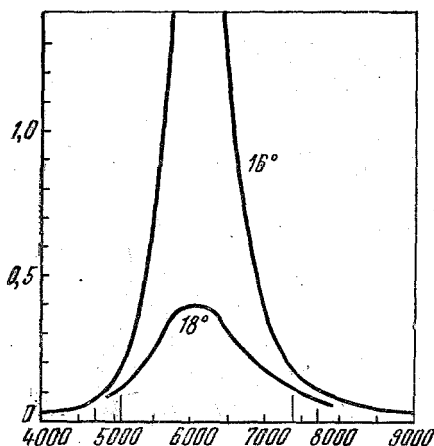


Рис. 28. Зависимость коэффициента поглощения для $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ от величины поля, лежащего в плоскости ab и составляющего угол в 16° и 18° с направлением a . Обе линии слились: интенсивность быстро спадает. Частота 9200 Мгц . Температура $3,27^\circ\text{K}$.

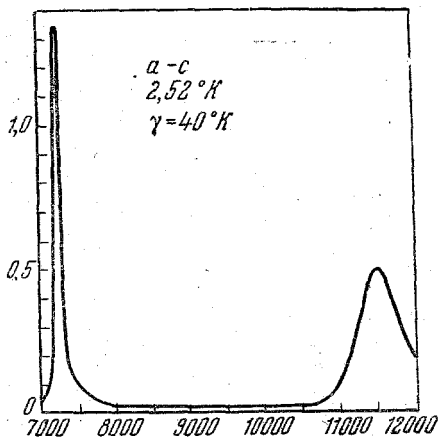


Рис. 29. Зависимость коэффициента поглощения для $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ от величины поля, лежащего в плоскости ac и составляющего угол в 40° с направлением a . Обе линии рис. 26 переместились в сторону больших полей. Частота 9200 Мгц . Температура $2,52^\circ\text{K}$.

малая ширина компонент указывает на чрезвычайно медленный обмен систем местами. При повороте поля относительно осей кристалла составляющая локального поля в направлении приложенного поля принимает первоначальное значение после поворота на 360° ; при этом моменты меди сохраняют свою ориентировку в направлении a и $-a$. Если же при вращении моменты остаются перпендикулярными к направлению увеличенного поля, то период оказывается равным 180° . В области пороговых значений поля резонансные кривые оказываются чрезвычайно сложными. Можно исследовать магнитное насыщение системы в зависимости от температуры и точно рассчитать положение протона в кристалле.

До самого последнего времени не удалось ещё обнаружить антиферромагнитного резонанса в микроволновой области. Парамагнитный резонанс исчезает при температуре Нееля даже в монокристалле MnF_2 ⁶⁵. Однако в $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Уббинк⁶⁶ обнаружил чёткий и довольно сложный резонанс на длинах волн в 3 и 7 см .

Напряжённость поля, обуславливающая резонанс на этих частотах, заметно меняется в зависимости от ориентации поля. Она, однако, очень мало отличается от напряжённости порогового поля. Это может служить объяснением тому, что для других веществ, у которых напряжённость порогового поля очень велика, магнитный резонанс не обнаружен. Резонансные линии оказываются очень явно выраженными, когда поле ориентировано в направлении a . В этом случае наблюдаются две близко расположенные линии с противоположно направленной дисперсией.

В настоящее время намечаются пути объяснения этих явлений.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. Einstein, Phys. Zeits. **18**, 121 (1917).
2. C. J. Gorter, Commun. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden Suppl. № 97c; Proc. Phys. Soc. **61**, 541 (1948). (В ссылках, относящихся к сообщениям лаборатории Камерлинг-Оннеса, цитируется как «Commun».)
3. H. B. G. Casimir et F. K. Du Pré, Commun. Suppl. № 85a; Physica, 's-Grav. **5**, 507 (1938); C. J. Gorter, Paramagnetic Relaxation (Elsevir Publ. Co. Inc., Amsterdam and New-York, 1947).
4. E. M. Purcell, Physica, Amsterdam **17**, 282 (1951).
5. I. I. Rabi, J. R. Zacharias, S. Millman and P. Kusch, Phys. Rev. **53**, 318 (1938); **55**, 526 (1939); J. B. Kellogg and S. Millman, Rev. Mod. Phys. **18**, 323 (1946).
6. A. Kastler, J. Phys. et Rad. **11**, 255 (1950); Physica, Amsterdam **17**, 191 (1951).
7. J. Brosse, P. Sagalyn and F. Bitter, Phys. Rev. **79**, 225 (1950).
8. C. E. Cleeton and N. H. Williams, Phys. Rev. **45**, 234 (1934).
9. B. Bleaney and R. P. Penrose, Proc. Roy. Soc. A **189**, 358 (1947); W. E. Good, Phys. Rev. **70**, 213 (1946); C. H. Townes, Phys. Rev. **70**, 665 (1946); M. W. P. Strandberg, R. Kyhl, T. Wentink Jr. and R. E. Hillger, Phys. Rev. **71**, 326, 639 (1947).
10. C. H. Townes, Physica, Amsterdam **17**, 364 (1951).
11. H. G. Dehmelt und H. Krüger, Naturwiss. **37**, 111 (1950); Z. Phys. **129**, 401 (1951).
12. P. Kusch, Physica, Amsterdam **17**, 339 (1951).
13. C. J. Gorter, Commun. № 247a; Physica, 's-Grav. **3**, 995 (1936); Ned. T. Nat. **5**, 97 (1938); C. J. Gorter et L. J. J. F. Broer, Commun. № 266a; Physica, 's-Grav. **9**, 591 (1942).
14. L. W. Alvarez and F. Bloch, Phys. Rev. **57**, 111 (1940).
15. E. M. Purcell, H. C. Torrey and R. V. Pound, Phys. Rev. **73**, 679 (1948).
16. F. Bloch, Phys. Rev. **70**, 460 (1946).
17. R. V. Pound, Phys. Rev. **79**, 685 (1950).

18. L. J. Dijkstra, Thèse, Amsterdam, 1943; J. Volger, Thèse, Leiden (1946).
19. E. Zavoiski, J. Phys. USSR **10**, 197 (1946).
20. J. H. E. Griffiths, Nature **158**, 670 (1946).
21. N. J. Poulis, J. vanden Handel, J. Ubbink, J. A. Poulis and C. J. Gorter, Phys. Rev. **82**, 552 (1951).
22. C. Kittel, Phys. Rev. **71**, 270 (1947); C. Kittel, W. A. Yager and F. R. Merrit, Physica, 's-Grav. **15**, 256 (1949).
23. N. Bloembergen, Phys. Rev. **78**, 572 (1950).
24. C. J. Gorter and J. H. Van Vleck, Commun. Suppl. № 97a; Phys. Rev. **72**, 1128 (1947); J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **74**, 1168 (1948).
25. F. Bloch, Physica, Amsterdam **17**, 272 (1951); H. A. Thomas, R. L. Driscoll and J. A. Hipple, Phys. Rev. **78**, 787 (1950).
26. C. J. Gorter, Commun. Suppl. № 103b; Physica, Amsterdam **17**, 169 (1951).
27. W. E. Lamb Jr., Phys. Rev. **60**, 817 (1941).
28. W. G. Proctor and F. C. Yu, Phys. Rev. **77**, 717 (1950); **81**, 20 (1951).
29. N. E. Ramsey, Phys. Rev. **77**, 567 (1950); **78**, 699 (1950).
30. J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **31**, 587 (1928); The theory of magnetic and electric susceptibilities (Cambridge University Press, 1932).
31. J. T. Arnold, S. S. Dharmatti et M. E. Packard, J. chem. Phys. **19**, 507 (1951).
32. W. D. Knight, Phys. Rev. **76**, 1259 (1949); C. H. Townes, C. Her-ring and W. D. Knight, Phys. Rev. **77**, 852 (1950).
33. G. E. Pake, J. chem. Phys. **16**, 327 (1948).
34. N. Bloembergen, E. M. Purcell and R. V. Pound, Phys. Rev. **73**, 679 (1948).
35. N. Bloembergen, Commun. № 280c; Physica, 's-Grav. **16**, 95 (1950); N. J. Poulis, Commun. № 283a; Physica, Amsterdam **17**, 392 (1951).
36. N. Bloembergen, Thèse, Leiden, 1948.
37. B. V. Rollin, J. Hatton, A. H. Cooke and R. J. Benzie, Nature **160**, 436 (1947); N. Bloembergen, Commun. № 277a; Physica, 's-Grav. **15**, 386 (1949).
38. N. Bloembergen, Commun. № 277b; Physica, 's-Grav. **15**, 588 (1949); B. V. Rollin and J. Hatton, Phys. Rev. **74**, 346 (1948). N. J. Poulis, Commun. № 281b; Physica, 's-Grav. **16**, 373 (1950).
39. W. Heitler et E. Teller, Proc. Roy. Soc. A **153**, 629 (1936).
40. J. Korringa, Commun. Suppl. № 101b; Physica, 's-Grav. **16**, 691 (1950).
41. J. H. Van Vleck and V. Weisskopf, Rev. Mod. Phys. **17**, 229, (1945).
42. H. Fröhlich, Nature **157**, 478 (1946).
43. K. W. Wagner, Ann. Phys. **40**, 817 (1913); P. Debye, Polare Molekeln (Verlag S. Hirzel, Leipzig, 1929).

44. F. W. de Vrijer et C. J. Gorter, *Physica, s'-Grav.* **14**, 617 (1949); F. W. de Vrijer, Thèse, Leiden, 1951; F. W. de Vrijer et C. J. Gorter, *Commun.* № 289b; *Physica, s'-Grav.* **18**, 549 (1952).
45. R. T. Weidner, P. R. Weiss, C. A. Whitmer and D. R. Blosser, *Phys. Rev.* **76**, 1727 (1949); C. A. Whitmer and R. T. Weidner, *Phys. Rev.* **84**, 159 (1951); D. J. E. Ingram, *Proc. Phys. Soc. A* **62**, 664 (1949); D. M. S. Bagguley, B. Bleaney, J. H. E. Griffiths, R. P. Penrose and B. I. Plumptre, *Proc. Phys. Soc.* **61**, 542, 551 (1948).
46. J. Ubbink, J. A. Poulis et C. J. Gorter, *Commun.* № 283b; *Physica, Amsterdam* **17**, 213 (1951).
47. R. P. Penrose, *Commun.* № 278f; *Nature* **163**, 942 (1949).
48. D. Bijl, Thèse, Leiden, 1950.
49. P. Meyer, *Commun. Suppl.* № 103e, *Physica, Amsterdam* **17**, 889 (1951).
50. B. Bleaney, *Phys. Rev.* **78**, 214 (1950); *Physica, Amsterdam* **17**, 175 (1951); B. Bleaney and D. J. E. Ingram, *Nature* **164**, 116 (1951); *Proc. Roy. Soc. A* **205**, 336 (1951).
51. A. Abragam and M. H. L. Pryce, *Nature* **163**, 992 (1949); *Proc. Phys. Soc. A* **63**, 409 (1950); *Proc. Roy. Soc. A* **205**, 135 (1951); A. Abragam, *Phys. Rev.* **79**, 534 (1950); *Physica, Amsterdam* **17**, 209 (1951); B. Bleaney, *Phys. Rev.* **78**, 214 (1950); *Proc. Phys. Soc. A* **64**, 315 (1950); *Phil. Mag* **42**, 441 (1951).
52. E. E. Schneider et T. S. England, *Physica, Amsterdam* **17**, 221 (1951).
53. H. R. Woltjer, *Commun.* № 173b; *Proc. Kon. Akad., Amsterdam* **28**, 536 (1925); H. R. Woltjer et H. Kamerlingh, *Commun.* № 173c; *Proc. Kon. Akad., Amsterdam* **28**, 544 (1925); H. R. Woltjer et E. C. Wiersma, *Commun.* № 201a; *Proc. Kon. Akad., Amsterdam* **32**, 735 (1929).
54. Jean Becquerel et J. van den Handel, *Commun.* № 255b; *J. Phys. et rad.* **10**, 10 (1939).
55. O. N. Trapeznikowa und L. W. Schubnikow, *Phys. Zeits. Sov. Union* **7**, 66, 255 (1935); O. Trapeznikowa, L. Schubnikow und G. Miljutin, *Phys. Zeits. Sov. Union* **9**, 231 (1936).
56. W. J. de Haas et C. J. Gorter, *Commun.* № 215a; *Proc. Kon. Akad., Amsterdam* **34**, 317 (1931); W. J. de Haas et B. H. Schultz, *Commun.* № 255a; *J. Phys. et Rad.* **10**, 7 (1939); W. J. de Haas, B. H. Schultz et J. Koolhaas, *Commun.* № 259a; *Physica, s'-Grav.* **7**, 57 (1940).
57. H. Bizette, Thèse, Paris 1946; H. Bizette, C. F. Squire et B. Tsay, *Comptes Rendus* **207**, 449 (1938); C. F. Squire, *Phys. Rev.* **56**, 922 (1939); C. Starr, F. Bitter and A. R. Kaufmann, *Phys. Rev.* **58**, 977 (1940).
58. L. Néel, *Ann. Physique* **18**, 5 (1932); **5**, 232 (1936); **3**, 137 (1948); *Comptes Rendus* **203**, 304 (1936).

59. H. A. Kramers, *Physica, 's-Grav.* **1**, 182 (1933—1934); *Physica, Amsterdam* **18**, 101 (1952); L. Hulthén, *Proc. Kon. Akad., Amsterdam* **39**, 190 (1936); *Arkiv Mat. Astron. Fysik. (A)* **26**, № 11 (1938); P. W. Kasteleijn, *Physica, Amsterdam* **18**, 104 (1952).
 60. J. H. Van Vleck, *J. chem. Phys.* **9**, 85 (1941); F. Bitter, *Phys. Rev.* **54**, 79 (1938); P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **79**, 705 (1950); T. Nagamiya, *Progr. Theor. Phys.* **6**, 342 (1951).
 61. N. J. Poulis, J. van den Handel, J. Ubbink, J. A. Poulis and C. J. Gorter, *Phys. Rev.* **82**, 552 (1951).
 62. J. van den Handel, *Proc. Int. Conf. Low. Temp. Phys., Oxford 1951*, стр. 161; J. van den Handel, H. M. Gijsman et N. J. Poulis, *Commun.* № 290c; *Physica, Amsterdam* **18**, 862 (1952).
 63. C. J. Gorter et J. Haantjes, *Commun. Suppl.* № 104b; *Physica Amsterdam* **18**, 285 (1952).
 64. N. J. Poulis, *Proc. Int. Conf. Low. Temp. Phys., Oxford 1951*, стр. 162; N. J. Poulis et G. E. G. Hardeman, *Commun.* № 287a; *Physica, 's-Grav.* **18**, 201 (1952).
 65. E. P. Trounson, D. F. Bleil and L. Maxwell, *Phys. Rev.* **79**, 226 (1950).
 66. J. Ubbink, *Proc. Int. Conf. Low. Temp. Phys., Oxford 1951*, стр. 163; *Phys. Rev.* **86**, 564 (1952); J. Ubbink, J. A. Poulis, H. J. Gerritsen et C. J. Gorter, *Commun.* № 288d; *Physica, Amsterdam* **18**, 361 (1952).
-