МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПУЧКИ И МАГНИТНЫЙ РЕЗОПАНСНЫЙ МЕТОД. РАДИОЧАСТОТНЫЕ СПЕКТРЫ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ *)

Дж. Б. М. Келлогг и С. Миллман**

молекулярные пучки и магнитный резонансный метод

1. Общие положения

Новый, так называемый «магнитный резонансный метод», делающий врэможной достаточно точную спектроскопию в области низких частот, обычно именуеных радиочастотами, бый впервые предложен в 1938 г. Раби, Захариасом, Миллманом и Кушом ^{R6, R5.} В этом методе как бы обращаются операции обычной спектроскопии, и вместо анализа излучения, испускаемого атомами или молекулами, непосредственно исследуется изменение энергии атомной системы, происходящее в результате воздействия радиации.

Установление факта изменения энергии связано с использованием молекулярных пучков.

Первые эксперименты были предприняты с целью измерения новым способом магнитных моментов ядер. Однако сразу же стало ясно, что применимость нового метода не ограничивается измерением только этой желичины.

Целью данного обзора является рассмотрение наиболее важных приложений магнитного резонансного метода, благодаря которым становится возможным успешное разрешение ряда проблем.

Исторически, молекулярные пучки впервые были применены к исследованию разных проблем атомной и ядерной физики. Первые успешные опыты — классические опыты Штерна и Герлаха ^{84. Ст} —

новном состояния. (Прим. азторов.) **) J. B. M. Kellogg and S. Millman, Rev. Mod. Physics, 18, 323, (1946). Перевод с английского И. С. Шапиро.

^{*)} Настоящая статья была написана в 1941 г. и не подвергалась с тех пор переработке. Здесь не рассматриваются -ноэтому возможные применения магнитного резонансного метода в области более высоких частот, а также те технические усовершенствования, которые развились за годы войны. Остроумные видоизменения магнитного резонансного метода, недавно опубликованные, были применены к измерению магнитного момента протона и к уточнению сверхтонкой структуры уровней атомов цезия в основном состоямии. -(Прим. азторов.)

были посвящены проверке правил пространственного квантования для атома, находящегося в магнитном поле.

Атом, помещённый в магнитное поле, которое мы можем принять направленным по оси z, испытывает изменение в энергии $\Delta W = -\mu_z H$, где $\mu_z - составляющая$ магнитного момента в направлении поля.

Сила, действующая на атом в направления оси z при постоянном µ₂, будет:

$$F_{z} = \left(-\frac{\partial W}{\partial z}\right) = \mu_{z} \left(\frac{\partial H}{\partial z}\right).$$

Если, далее, природа поля такова, что $\frac{\partial H}{\partial z} \neq 0$, тогда как $\frac{\partial H}{\partial x} = \frac{\partial H}{\partial y} = 0$. то F_z будет единственной магнитной силой, действующей на атом Таким образом, атом, движущийся вдоль оси x со скоростью vи прошедший в подобном поле расстояние *l*, испытает отклонение *d*, которое дается выражением:

$$d = \frac{1}{2} at^2 = \frac{1}{2} \frac{F_z}{m} t^2 = \frac{\mu_z}{4E} \frac{\partial H}{\partial x} l^2,$$

где E — кинетическая энергия поступательного движения атома со скоростью v.

Хотя атом ускоряется только тогда, когда он находится в поле, полное приобретённое им отклонение сложится из отклонения, полученного во время движения в магнитном поле, и отклонения, накопленного после выхода из поля.

Вышеприведённая формула должна быть, конечно, исправлена с тем, чтобы учесть эту вторую слагающую полного отклонения, что приведет только к замене l² некоторым множителем G, весьма просто зависящим от геометрии аппаратуры.

В действительности, атомы, пролетающие через поле, обладают весьма размытым распределением по скоростям, что также полжно учитываться в подобного рода экспериментах. Если измерить отклонение d, можно определить μ_z . В экспериментах Штерна и Герлаха молекулярный пучок состоял из атомов серебра. С точки зрения классической физики возможен непрерывный ряд значений μ_a , а следовательно, и d. Согласно квантовой механике, возможны лишь некоторые определённые ориентации μ , причём из спектроскопических данных для атомов серебра следовало ожидать только две возможные ориентации. Оныт Штерна и Герлаха показал, что пучок агомов серебра при прохождении через неоднородное магнитное поле расщепляется на две части, т. е. μ_z имеет только два значения Далее, величина отклонения, обусловливающего расщепление пучка иа две части, получилась такой, что магнитный момент оказался

равным 1 магнетону Бора $\left(\frac{e\hbar}{4\pi mc}\right)$.

Эта первая работа положила начало целому ряду определений магнитных моментов атомов разными исследователями.

Область применения метода отклонения молекулярного пучка была в дальнейшем расширена Штерном, Эстерманом и Фришем Р5, ЕЗ экспериментами по определению магнитного момента протона, продемонстрировавшими возможность измерения магнитных моментов порядка ядерного магнетона $\left(\frac{eh}{4\pi Mc}\right)$, который составляет примерно 1800 часть магнетона Бора. Они работали с молекулярным пучком, состоявшим из молекул водорода, проходивших через сильное магнитное -поле с весьма высоким градиентом. Служивший источником пучка водород охлаждался до очень низкой температуры. При этом условии магнитный момент электронной оболочки молекулы водорода равен нулю, и магнитный момент молекулы слагается из собственных магнитных моментов двух протонов и момента, происходящего от от ротации ядер. Ротационный магнитный момент был оценён из экспериментов над чистым параводородом, у которого собственные магнитные моменты протонов скомпенсированы. Величина ротационного магнитного момента оказалась порядка 0,9 ядерного магнетона на единицу ротационного квантового числа. В данные опытов, проделанных с ортоводородом (для образования пучка использовался естественный водород), была затем внесена поправка на ротационный

момент.

Эксперименты Штерна, Эстермана и Фриша привели к совершенно неожиданному результату: магнитный момент протона по порядку величины оказался равным не одному ядерному магнетону, а 2,5 ядерного магнетона.

Другой важный вклад был сделан Брейтом и Раби ^{B4}, указавшими метод, с помощью которого эксперименты с молекулярными пучками могут быть использованы для определения спинов ядер. В опытах типа Штерна-Герлаха, в которых применялись сильные поля, пучок расщеплялся на 2J + 1 компонент, где $J\hbar$ — механический момент электронной оболочки атома. Если ядро обладает механическим моментом $J\hbar$ и магнитным моментом, отличным от нуля, каждая из этих 2J + 1 компонент состоит в свою очередь из 2I + 1 отдельных частей, перекрывающихся между собой в сильных полях. Брейт и Раби показали, что если неоднородное поле не слишком велико (настолько, чтобы взаимодействие между электронной оболочкой и ядром не нарушилось), пучок распадается на (2J + 1)(2I + 1) компонент. Если известно J, спин ядра может быть определён из числа компонент. Эти соображения были использованы в эксперименте Раби и Коэна ^{R3}, имевших целью показать, что спин ядра Na равен 3/2.

Метод Брейта и Раби очень скоро был заменён более мощной его модификацией, предложенной Раби и впервые экспериментально осуществлённой Коэном ^{С1}, ^{M4}, ^{F2}, ^{M2}, ^{M6}. В модифицированном виде этот метод позволяет измерять сверхтонкую структуру энергетических уровней атомов в основном состоянии и вообще во всех тех случаях, когда сверхтонкое расщепление термов настолько мало, что не может быть изучено спектроскопически. Дальнейшие усовершенствования метода дали возможность определять характер сверхтонкой

структуры — является она нормальной или инверсной ^{R1, K3}. Хотя измерения сверхтонкой структуры удавалось вынолнять с точностью до 1%, вычислить с подобной точностью магнитный момент ядра не представляется возможным, за исключением случая водорода, так как для этого необходимо знать волновую функцию соответствующего состояния атома.

За исключением магнитного резонансного метода, все приложения молекулярных пучков к определению атомных и ядерных моментов, к проблемам кинетической теории газов, к диффракции молекул от поверхностей кристаллов, к измерению электрических дипольных моментов и т. п. прекрасно изложены в двух книгах Фразера ^{F3, F4}.

Спустя некоторое время был введён резонансный метод. Этот метод, кроме ранее разработанной техники работы с молекулярными пучками, использует тот факт, что механический момент и связанный с ним магнитный момент могут переориентироваться под действием вращающегося магнитного поля, если частота вращения поля равна ларморовой частоте прецессии механического момента. Такие про-



Рис. 1. Простое векторное представление системы, обладающей одинаково напривленными механическим и магнитным моментами, находящейся в сильном постоянном магнитном поле *H* и слабом вращающемся поле *H*₁.

цессы переориентации, или неадиабатические переходы, как их называют, были рассмотрены ^{G4, M1} Гюттингером, Майораном и, специально для общего случая вращающегося поля, Раби ^{R2}.

Принцип, на котором основывается данный метод, справедлив не только для ядерных магнитных моментов, но вообще для любой системы, обладающей механическим и магнитным моментами. Очень легко качественно представить себе процесс переориентации, исходя из классической модели вращающегося гироскопа, обладающего механическим моментом *I*^ħ и магнитным моментом р. Подобная система изображена на рис. 1, где для простоты механический и магнитный моменты показаны одинаково ориентированными. Вектор *I* будет прецессировать вокруг H с ларморовой частотой $y = \frac{\pi H}{h}$. Наложим теперь в некоторый начальный момент времени перпендикумиярно H и J малое поле H_1 , вращающееся так, что его угловая скорость сояналает по направлению с угловой скоростью ларморовой прецессии. Легко видеть, что момент вращения, сообщённый вектору J наложением поля H_1 , вызовет увеличение угла между H и μ . Если H_1 вращается с частотой v, этот эффект будет накопляться, так что угол между J и H может быть сделан большим. Если возмущающая частота f вращения H_1 относительно H заметно отличается от v, эффект будет мал, так как движение вектора J, обусловленное добавочным моментом вращения, весьма быстро разойдётся по фазе с прецессией. Чем меньше отношение $\frac{H_1}{H}$, тем резче будет зависеть эффект от близости частот v и f. Далее, если направление вращения H_1 противоположно направлению прецессии, добавочный момент вращения будет увеличивать угол между H и J в течение одной половины пе-

риода и уменьшать его в течение другой половины, благодаря чему суммарный эффект будет весьма мал. Это последнее обстоятельство играет первостепенную роль при определении знака магнитного момента. Так, если μ ориентирован противоположно *I* (отрицательный магнитный момент), прецессия будет совершаться в направлении, обратном указанному на рис. 1; следовательно, для переориентации μ потребуется, чтобы направление вращения H_1 было также изменено на обратное.

Любой метод G^2 , позволяющий обнаружить факт изменения ориентации механического момента относительно H при данной частоте вращения H_1 , даёт возможность установить, имеет ли место соотношение f = v, что может быть использовано для измерения частоты прецессия, и тем самым, гиромагнитного отношения $g = \frac{m}{T}$, если

известно Н. Точное соблюдение начальных условий, описаннык выще, не является сколько-нибудь существенным, и мы можем считать Н, направленным в начальный момент под углом φ к плоскости, определяемой Н и Ј, но перпендикулярно к Н. В самом деле, согласно квантовой механике, нам следовало бы рассматривать начальные условия для ансамбля систем, равномерно распределённых по ф. но с определённой. проекцией механического момента Ј на направление Н. Поскольку больщинство интересующих нас систем обладает малыми механическими моментами ($< 10 \hbar$), вышеприведенные классические соображения должны быть пересмотрены с точки зрения квантовой механики. Процесс переориентации, если его определять более точно, состоит в том, что система, обладающая механическим моментом Jh и магнитным моментом µ, находившаяся в начальный момент времени в состоянии с магнитным квантовым числом т, переходит на другой магнитный уровень m'.

молекулярные пучки и магнитный резонансный метод

Точное вычисление вероятности перехода для случая вращающегося поля произвольной напряжённости было дано Раби \mathbb{R}^2 . Он рассматривал систему с магнитным моментом $\mu = g\mu_0 J$, где J — полный механический момент и μ_0 — магнетон Бора. Если g положительно, полный момент отрицателен, так же в случае вращающегося электрона. При отрицательном g момент положителен. В магнитном поле H система будет прецессировать с ларморовой частотой $\nu = g\mu_0 H/h$.

Для частного случая $J = \frac{1}{2}$ формула Раби имеет вид:

$$P_{(1/\nu-1/2)} = \frac{\sin^2 \vartheta}{1 + q^2 - 2q \cos \vartheta} \cdot \sin^2 \pi t f \left(1 + q^2 - 2q \cos \vartheta\right)^{4/2}.$$
(1)

Здесь $P_{(\frac{1}{2},-\frac{1}{2})}$ — вероятность найти систему, находившуюся в начальный момент в состоянии $m = \frac{1}{2}$, спустя время t — в состоянии $m = -\frac{1}{2}$ при напряженности магнитного поля, равной $(H^2 + H^2)^{\frac{1}{2}}$, причём H_1 вращается с частотой $f; q = \sqrt{f}$ и берётся положительным, если H_1 вращается в направлении прецессии, и отрицательным, если вращение происходит в сбратном направлении; $tg \vartheta = \frac{H_1}{H}$.

Если условия эксперимента таковы, что $\frac{H_1}{H} \ll 1$, формула (1) напишется следующим образом:

$$P_{(1'_{2},-1'_{2})} = \frac{\vartheta^{2}}{(1-q)^{2}+q\vartheta^{2}} \cdot \sin^{2}\pi' f \left[(1-q)^{2}+q\vartheta^{2}\right]^{1/2}.$$
 (2)

Из последнего уравнения и из определения q вытекает, что при вращении H_1 в направлении ларморовой прецессии и при резонансном соотношении между частотами v и f, т. е. при q = +1, вероятность переориентации магнитного момента системы относительно направления магнитного поля, равная $P_{(i_1, -i_1)} = \sin^2 \pi / f \vartheta$, может быть сделана весьма близкой к единице выбором подходящих значений t и ϑ . Если изменить направление вращения H_1 на обратное (или направление ларморовой прецессии путём изменения направления H на обратное), то при неизменных прочих условиях, получим для вероятности перехода величину

$$P_{(1/2)-1/2} = \frac{\vartheta^2}{4-\vartheta^2} \sin^2 \pi t f \ (4-\vartheta^2)^{1/2},$$

значительно меньшую единицы. Исходя из этого резкого качественного различия, при известном направлении вращения H_1 можно определить знак магнитного момента. Предыдущая формула выведена для спина 1/2. Для более высоких спинов общая формула получена

Майоранов 64, М1:

$$P_{(a, m, m')}\left(\cos^{\frac{a}{2}}\right)^{4J}(J+m)!(J+m')!(J-m)!(J'-m) \times \left[\sum_{\lambda=0}^{2J}\frac{(-1)^{\lambda}\left(\operatorname{tg}\frac{a}{2}\right)^{2\lambda-m+m'}}{(\lambda-m+m')!(J+m-\lambda)!(J-m'-\lambda)!}\right]^{2}.$$

В этом уравнении а определяется посредством соотношения $\sin^2 1/2a = P(r/2, -1/2)$, где P(r/2, -1/2) находится из уравнения (1) для системы со спином 1/2 с тем же отношением $\frac{14}{J}$, помещённой в одинаковые условия с системой со спином J. Члены, входящие под знак суммы и содержащие факториалы от отрицательных величин, должны быть опущены. Следует отметить, что пользование формулой Майорана необходимо лишь в тех случаях, когда требуется знать количественно распределение молекул по состояниям m', в которые они перешли из состояния m. Для измерения же частоты ларморовой прецессии ядра достаточно лишь использовать тот факт, что при f = v вероятность переориентации достигает максимума.

Хотя в теории Раби рассматривается поле Н₁, врашающееся в плоскости, перпендикулярной к Н, ни в одном из выполненных до сего времени экспериментов вращающимся полем не пользовались. На практике гораздо удобнее применять в качестве Н, осциллирующее поле. В. случае осциллирующего поля картина не столь ясна, как это было при вращении Н, однако Блох и Зигерт В показали, что выражение для вероятности перехода при слабых осциллирующих полях с частотами, близкими к резонансной, почти не претерпевает изменений. Оказывается, что в уравнении (1) для Р (1/9, - 1/2) нужно лишь заменить ϑ на $\frac{\vartheta}{2}$. Осциллирующее поле можно представить себе как результат сложения двух полей, вращающихся с одинаковой частотой в противоположных направлениях. Амплитуда каждого из вращающихся полей равна половине амплитуды осциллирующего пояя. Этим и объясняется необходимость замены 8 на $\frac{v}{2}$. Переориентация вызывается той компонентой осциллирующего поля, которая вращается в направлении ларморовой прецессии. Вторая компонента не даёт никакого эффекта. Применение осциллирующего поля имеет свои отрицательные стороны, в частности, то обстоятельство, что становится невозможным определение знака магнитного момента, ибо нельзя сказать, какая именно из вращающихся компонент вызывает переход. Оказывается, однако М5, что в действительности в эксперименте создаётся вра цающееся поле известного направления, которое может быть использовано для определения знака. Оно обязано своим происхождением краевым эффектам осциллирующего поля. Более подробное рассмотрение этого эффекта будет проведено после детального описания аппаратуры.

Всё сказанное до сих пор относится к простой системе, обладающей только одним вектором механического момента и связанным с ним магнитным моментом, взаимодействующим с приложенным внешним полем.

Имея в виду более общий случай, необходимо рассмотреть сложные системы с двумя или более связанными между собой механическими моментами, взаимодействующими друг с другом и с внешним полем. Для такого рассмотрения проще всего воспользоваться тем обстоятельством, что резонансное переориентирование будет иметь место, если частота осциллирующего поля удовлетворяет соотношению частот Бора:

$$h v_{nm} = W_n - W_m, \qquad (3)$$

где W_n и W_m — энергин двух состояний всей молекулярной системы в магнитном поле.

Правилом отбора для переходов, которыми мы интересуемся, будет $\Delta m = \pm 1$, где *m* есть магнитное квантовое число системы. Следует здесь, пожалуй, заметить, что в рассматриваемом методе учитываются не только переходы из состояния *m* в состояние *n*, но также и обратные переходы из *n* в *m*. Один из этих переходов соответствует поглощению, другой — индуцированному излучению. Как показано Эйнштейном, оба процесса одинаково вероятны.

Для случая, когда взаимодействие внутри системы отсутствует, справедливо всё, изложенное выше для простой системы, поскольку разность в энергии между следующими друг за другом спиновыми состояниями всегда равна $\frac{\mu H}{J}$, откуда вытекает, что ларморова частота равна частоте, определяемой уравнением (3).

2. Аппаратура

Экспериментально факт переориентации может быть наблюдаем с помощью аппаратуры, описываемой ниже. Эта аппаратура должна обеспечить генерацию и детектирование молекулярного пучка, создание условий для переориентации и, наконец, возможность обнаружения переориентации.

На рис. 2 показано расположение магнитных полей и диафрагм в подобного рода аппаратуре. Молекулы, вылетающие из источника O, попадают в область высокого вакуума. Очень небольшая часть этих молекул, пройдя через коллиматсрные диафрагмы S, достигает детектора D. В отсутствии отклоняющего неоднородного магнитного поля молекулы движутся по прямой линии OSD и образуют так называемый «прямой» пучок.

Источник обычно представляет собой небольшую печь, сделанную из подхолящего материала и снабжённую ножёвыми диафрагмами. Температура ночи поддерживается такой, чтобы давление наполняющего её пара составляло несколько десятых миллиметра ртутного столба. Из такого источника молекулы вылетают по всем направлениям, причём интенсивность в данном направлении пропорциональна соза сутол а показан на рис. 2).

Поскольку приходится употреблять узкие коллиматорные щели, не превышающие нескольких сотых миллиметра, число молекул, идущих на образование пучка, составляет весьма небольшую долю от общего количества молекул, покилающих источник. При этом, разумеется, должны быть приняты меры в отношении частиц, не образующих пучок. Эти меры заключаются обычно либо в «вымораживании молекул», т. е. осаждении частиц на стенках аппаратуры, либо, в случае газов, в удалении их с помощью насосов, обеспечива-



Рис. 2. Схематический чертёж аппаратуры и примеры траекторий . молекул пучка

Две сплошные кривые в верхней части рисунка показывают пути двух молекул. движущихся с разными скоростями и имеющих различные слагачищие моментов по оси z, которые остаются неизменными на всём пути пучка. Две пунктирные кривые в области магнита В показывают возможные изменения траектории одной из этих молекул, если z-компонента её магнитного момента ув лачится или уменьшится при пр. хождении поля C. Движение в z-направлении на каждой из изображённых кривых сильно преувеличено.

ющих большую скорость откачки. Применение подобных процедур необходимо для поддержания достаточно низкого давления в аппаратуре, во избежание рассеяния молекул пучка на других молекулах. Диафрагмы F_1 и F_2 не ограничивают пучка, поскольку они обычно в 5 – 10 раз шире выходного отверстия источника и коллиматорных щелей. Они служат для изоляции большей части объёма аппаратуры от относительно большого (~10⁻⁵ мм Hg) давления в пространстве, непосредственно примыкающем к печи.

«Интенсивность пучка», которая может быть определена как число молекул, пересекающих единицу площади детектора в единицу времени, зависит от многих факторов. В предположении, что молекулы, двигаясь в пучке, не испытывают столкновений, интенсивность будет пропорциональна давлению в источнике, а также полезной его площади, и обратно пропорциональна квадрату расстояния от источника. Следовательно, когда требуются большие интенсивности, необходимо работать с возможно более короткими пучками. Интенсивность пучка возрастает с увеличением давления в источнике. Однако для повышения давления существует предел, определяемый давлением, при котором длина свободного пробега молекул становится сравнимой с шириной выходной щели источника. При превышении этого предела перед щелью образуется «облако», действующее как источник гораздо большей ширины, чем действительный источник. Поскольку, далее, интенсивность пропорциональна площади источника и поскольку обычно бывает необходимым работать с узкими пучками, щели делают настолько длинными, насколько это допускают другие части аппаратуры, главным образом, неоднородное магнитное поле. Ширину щели стараются сделать по возможности меньшей, но, тем не менее, такой, чтобы обеспечить достаточную интенсивность пучка и лёгкость регулировки. Щели шириной, меньшей 0,01 мм, редко употребляются. Для таких щелей диффракционный эффект исчезающе мал, поскольку дебройлевская длина волны движущихся молекул порядка одного ангстрема. Употребление столь узких диафрагм требует точной параллельности щели источника коллиматору. Это может быть легко достигнуто путём установки обеих щелей параллельно отвесу с помощью телемикроскопа. Можно было бы. казалось, установить щели горизонтально, с помощью уровня. Однако размытие пучка, обусловливаемое действием гравитационного поля земли, исключает такую возможность *). Окончательная регулировка параллельности диафрагм всегда оказывается возможной через посредство самого молекулярного пучка. Наиболее удобный для этой цели приём описан в Мб.

Возвратимся теперь к рассмотрению рис. 2. Магниты A и B создают неоднородные магнитные поля, градиенты которых $\left(\frac{\partial H}{\partial z}\right)_A$ и $\left(\frac{\partial H}{\partial z}\right)_B$ направлены так, как показывают стрелки. Молекула с магнитным моментом μ будет отклоняться в направлении градиента поля, если μ_z , проекция μ на направление поля, положительна и в противо положном направлении — если μ_z отрицательна. Молекулы, для которых $\alpha = 0$, будут поэтому, если их момент не слишком мал, а скорости не очень велики, отклоняться полем A в ту или другую сторону и не пройдут через щель коллиматора. Молекулы же, вылетающие из печи в направлениях, отличных от OS, смогут пройти через щель. Вообще говоря, для молекулы, обладающей некоторым

^{*)} В одном из экспериментов отклонение горизонтального пучка в гравитационном поле земли было использовано, как полезный эффект. См. О. Stern, Phys. Rev., 51, 852 (1937).

⁶ УФН, т. XXXIV, вып. 1

значением и, и скоростью v, всегда можно подобрать такое начальное направление скорости при вылете из источника, чтобы она смогла пройти через коллиматор. Подобная траектория изображена на рисунке сплошной линией.

Отклонение d_A от линии OSD у детектора, обусловленное действием поля A, может быть записано в виде

$$d_A = \mu_z \left(\frac{\partial H}{\partial z}\right)_A \frac{G_A}{4E},$$

где G_A — множитель, зависящий от геометрии аппаратуры. Если μ_x -остается постоянным во время прохождения молекулы через поля *A* и *B*, то, благодаря взаимной противоположности направлений градиентов нолей *A* и *B*, отклонение

$$d_B = \mu_s \left(\frac{\partial H}{\partial z}\right)_B \frac{G_B}{4E} ,$$

вызываемое полем B, будет противоположно отклонению d_A . Таким образом, если $d_A = d_B$, молекулы будут попадать в детектор, образуя «рефокусированный» пучок, и в большинстве своём регистрироваться им. Фокусировка не зависит от распределения молекул по скоростям и достигается при выполнении единственного требования

$$\left(\frac{\partial H}{\partial z}\right)_A G_A = \left(\frac{\partial H}{\partial z}\right)_B G_B ,.$$

которое легко осуществить.

Экспериментально показано, что при правильно сбалансированных полях A и B число молекул, достигающих детектора, в присутствии полей A и B почти в точности то же, что и при выключенных полях. Магнит C создаёт однородное поле H. В этой же области однородного поля помещается пара параллельных проводов, по которым течет осциллирующий ток, создающий осциллирующее магнитное поле, перпендикулярное H.

Если вследствие переориентации, описанной нами выше, величина μ_z изменится, условие, определяющее возможность попадания молекулы в D, благодаря действию поля B, уже не будет выполняться. Молекула полетит тогда по той или иной пунктирной траектории, в зависимости от того, станет μ_z «более положительным» или изменит знак. Как бы то ни было, в этом случае молекула в детектора, что и даст нам возможность установить факт переориентации.

В качестве численного примера мы рассмотрим аппаратуру следующих размеров: ширина выходной щели источника и коллиматорных щелей 0,01 *мм*, протяжённость поля A - 25 *см*, расстояние его от щели источника — 10 *см*, протяжённость поля B - 30 *см*, удалённость его от источника — 52 *см*, коллиматорные щели расположены на расстоянии 37 *см* от источника, расстояние между печью и детектором — 92 см. При этих условиях, отношение геометрических факторов $\frac{G_A}{G_B} = 1,11$ и для осуществления фокусировки требуется, чтобы отношение соответствующих градиентов равнялось обратной величине. Допустим, что градиент поля A равен 5.10⁸ $\frac{2aycc}{c_M}$. Тогда, если пучок состоит из молекул с $J = \frac{1}{2}$ и $\mu = 1$ ядерному магнетону, вылетевших из печи, имеющей комнатную температуру, со скоростями, распределёнными по Максвеллу, интенсивность у детектора, в случае, если в области между полями A и B произойдёт переориснтация, составит около 10 % от интенсивности, которая имела.бы место в отсутствии переориентации. Для молекул с наиболее вероягной скоростью отклонение от фокуса составляет всего лишь 0,05 мм. Малость отклонения и обусловли-

малость отклонения и обусловливает необходимость работы с узкими щелями.

Неоднородные поля обычно создаются железными электромагнитами с хорошо охлаждаемой водой медной обмоткой, через которую можно пропускать большой ток от соединённых в параллель аккумуляторов большой ёмкости. Поперечное сечение полюсных наконечников такого магнита показано на рис. 3.

Эффективное пространство межполюсного зазора вырезается двумя круговыми цилиндрами, пересекающимися в точках, удалённых друг от друга на 2*a*. Такие железные полюсные наконеч-



Рис. 3. Поперечное сечение полюсов магнита, создающего неоднородное поле.

ники являются магнитными эквипотенциальными поверхностями для поля, образуемого двумя параллельными проводами, по которым пропускается ток во взаимно обратных направлениях и центры которых совпадают с точками пересечения цилиндрических поверхностей. Для грубых расчётов мы можем поэтому принять, что распределение поля в зазоре будет таким же, как и в случае упомянутых выше токов.

Свойства поля токов и его градиент могут быть легко вычислены R4 , M11 и считаются идеальными для подобных экспериментов. При z = 1, 2a градиент остаётся примерно постоянным в области -0.7a < y < +0.7a, а отношение градиента к полю на этом участке примерно равно 1/a. Железо «армко» при межполюсном зазоре в 1 *мм* с обмоткой из 4 витков при токе в 200 ампер даёт поле напряжённостью около 10000 гаусс. При значении a, равном примерно $^{1}/_{8} cm$, легко достижим градиент в 80 000 zaycc/cm.

83

Магнитом *C*, создающим однородное поле, может служить обычное ярмо из железа «армко». Этот магнит должен быть тщательно прокалён в атмосфере водорода. Полюсные наконечники заземляются. Величина зазора составляет около 0,6 *см*.

Хотя градиенты двух неоднородных полей для достижения фокусировок должны быть направлены взаимно противоположно, весьма существенно, чтобы направление всех трёх магнитных полей было одно и то же и чтобы магниты были расположены возможно ближе друг к другу во избежание переориентировки молекул в области слабого, быстро меняющегося поля между магнитами. Для уменьшения этого эффекта к концам магнитов, создающих неоднородное поле,



Рис. 4. Перспективный чертёж «шпильки» из медных труб, по которым пропускается радночастотный ток.

приделываются железные плиты. Они увеличивают поле в промежутке между магнитами и делают изменение его более плавным. Такое устройство обеспечивает достаточно сильное поле на том участке пути пучка, на котором изменение полного момента молекулы приводит к нарушению фокусировки. Благодаря этому переходы из одного квантового состояния в другое могут происходить лишь в области осциллирующего поля, где возможно управление ими и наблюдение их.

Осциялирующее поле *R* может быть создано током высокой частоты, текущим по двум медным трубкам, согнутым в форме «шпильки», как показано на рис. 4. Эти трубки вставляются в межполюсной зазор магнита *C* таким образом, чтобы высокочастотное поле было приблизительно перпендикулярно однородному полю. Пучок проходит между трубками, как это показано на рисунке пунктирной линией. Результирующее поле в этой области носит, следовательно, осциллирующий характер, колеблясь с частотой, равной частоте тока, текущего по трубкам. К трубкам присоединяется медный трубопровод, который даёт возможность подводить воду (для охлаждения) и электропитание извне установки. Питание током осуществляется через посредство витка связи, соединённого с колебательным контуром генератора. Частоты, применявшиеся в различных экспериментах, лежат в интервале от 0,3 до 1100 мегациклов.

Так как значение магнитного момента какого-либо ядра вычисляется из известного магнитного поля и наблюдённой частоты, является весьма существенным знание этих величин с высокой степенью точности. Частота осциллирующего поля может быть легко определена с ошибкой, меньшей чем 0,01% от измеряемой частоты, с помощью технического кристалл-гетеродинного частотомера. Калибровка однородного магнитного поля магнита C в заглсимости от силы протекающего по обмотке тока, может быть произведена обычным с тособом с помощью баллистического гальванометра, дающего отброс при удалении из поля соединённой с ним небольшой спирали. В одном из приводимых ниже примеров атомного спектра будет описан другой, более точный и более подходящий для данных экспериментов, метод измерения магнитного поля.

В настоящее время для измерения малых интенсивностей применяются три типа детекторов молекулярных пучков: манометр Пирани ^{F5, E3, K4, E1}, ионизационный манометр ^{D1, J2, H5} и детектор с поверхностной ионизацией ^{T1}. Каждый из этих детекторов ограничен в своём применении, и только детектор с поверхностной ионизацией может быть использован для измерения предельно малых интенсивностей.

• Манометр Пирани и ионизационный манометр являются медленными детекторами. Они используются для регистрации пучков, состоящих из молекул лёгких газов, тогда как поверхностно-ионизационный детектор применялся, по крайней мере до сего времени, только для тяжёлых элементов. Поверхностно-ионизационный детектор применяется для детектирования атомов щелочных металлов, индия, бария и галлия, а также молекул, в состав которых входит какой-либо щелочной металл.

Показания всех трёх детекторов линейно зависят от интенсивности пучка. Манометр Пирани и ионизационный манометр измеряют изменение давления, вызываемое попаданием молекул пучка через узкую щель в герметическую, в остальном, камеру. В манометре Пирани эффект состоит в возрастании теплоотдачи нагретой никелевой ленточки стенкам камеры, в которой она находится. Если никелевая ленточка образует одно из плеч сбалансированного моста Уитстона, изменение её сопротивления вследствие изменения температуры вызовет отклонение стрелки гальванометра, пропорциональное интенсивности пучка. В ионизационном манометре электроны, эмиттируемые накалённой нитью, ускоряются электрическим полем положительно заряженной сетки. В результате столкновений электронов с атомами или молекулами образуются положительные ионы, которые собираются отрицательно заряженным электродом. Изменение положительного ионного тока, вызываемое попаданием в манометр молекул пучка, может быть непосредственно измерено; оно пропорционально изменению давления в объёме манометра.

Трудность работы с детекторами этого типа заключается в том, что приходится измерять изменения давления на фоне сравнительно большого давления. При попадании молекул пучка в такой манометр, в его объёме в конце концов устанавливается некоторое равновесное давление, т. е. такое давление, при котором число молекул, оставляющих манометр в течение одной секунды, равно числу входящих в него. Если молекулы пучка при движении от источника до детектора не испытывают рассеяния и если детектор находится при той же температуре, что и источник, равновесное давление определится соотношением:

$$p_e = \frac{pa}{\pi r^2}$$

где *г* — расстояние от источника до детектора, *р* — давление в источнике и *а* — площадь щели источника.

Так, для пучка длиной в 92 см, при давлении в источнике, равном 1 мм Hg, ширине щели источника в 0,01 мм и длине её в 2 мм, изменение давления в манометре при попадании в него всего пучка полностью оказывается порядка 10^{-8} мм Hg. Если требуется измерить это изменение давления с точностью до одного процента, то мы сталкиваемся с проблемой измерения прироста давления порядка 10^{-10} мм Hg на фоне давления порядка 10^{-7} мм Hg.

Изменение давления в манометре, вызываемое пучком, может быть новышено в K раз, если входное отверстие манометра сделать каналообразным. Если расположить этот канал в направлении пучка, то он не будет оказывать сопротивление молекулам, влетающим в манометр, но в то же время будет мешать выходить из манометра молекулам, попавшим туда и двигающимся там по всем направлениям. Манометры Пирани с успехом применялись при K = 50. Однако и здесь имеются свои неприятности. Дело в том, что на наполнение манометра и на выход молекул из его объёма потребуется теперь заметное время. Эта затяжка времени возрастёт также в K раз: Поскольку у манометров нуль всегда несколько «гуляет», в Колумбийской лаборатории, например, вошло в обычай делать шесть отсчётов одной и той же интенсивности и затем брать среднее. При затяжке времени в 30 сек. это означает, что на снятие одной точки уйдёт около 5 мин. — время, безусловно, слишком большое.

Так как «фоновое» давление, как правило, флуктуирует в пределах 10%, один манометр, без устройства, компенсирующего подобные флуктуации, не пригоден для детектирования слабых пучков. Поэтому обычно пользуются двумя манометрами, насколько возможно, одинаковыми, из коих у одного входное отверстие обращено к пучку, у другого — в противоположную сторону. Компенсация флуктуаций «фонового» давления достигается включением обоих манометров в соответствующую электрическую схему. Наиболее удовлетворительным из всех применяющихся в настоящее время детекторов является детектор с поверхностной ионизацией. Однако с его помощью можно регистрировать молекулы и атомы лишь некоторых элементов. При этом методе детектирования на пути пучка помещается тонкая вольфрамовая нить. Попадающие на нить нейтральные атомы и молекулы вновь испаряются уже в качестве положительных ионов, оставив один из своих электронов на поверхности нити. Вероятность такого процесса будет весьма близка к единице, если поверхность нити поддерживается при достаточно высокой температуре и если разность между работой выхода вольфрамовой поверхности и потенциалом ионизации атома или молекулы заметно больше kT. Ионы собираются электродом, окружающим нить. На этот электрод подаётся потенциал, равный 10 вольтам относительно нити.

По причинам, изложенным выше, именно из-за протяжённости аппаратуры и употребления узких щелей получающийся ионный ток необходимо усилить. Это осуществляется путём соединения собирательного электрода с управляющей сеткой лампы FP-54. Включение в контур сетки большого сопротивления (порядка 4·10¹⁰2) приводит к появлению на сетке некоторого напряжения, усиливаемого лампой. По изменению анодного тока лампы определяется число атомов или молекул, столкнувшихся с вольфрамовой поверхностью.

Работа выхода чистой вольфрамовой поверхности достаточно велика (4,5 eV) для детектирования пучков из атомов Cs, Rb, K, поскольку их потенциалы ионизации меньше 4,5 eV, но недостаточно высока для регистрации атомов Na или Li, потенциалы ионизации которых равны соответственно 5,1 eV и 5,4 eV. Однако если прокалить вольфрам в атмосфере кислорода при давлении около 1 *мм* Hg, его поверхность покрывается плёнкой стабильного оксида, которая и служит для повышения работы выхода поверхности. После такой обработки становится возможным 'детектирование атомов Na, Li и Ga.

Попытка применить подобную операцию с целью регистрации атомов Ва, имеющего потенциал ионизации всего 5,2 eV, окончилась неудачей. Это можно объяснить тем, что для испарения атомов Ва требуется сравнительно высокая температура поверхности (около 1800° К или больше), тогда как оксидная плёнка при высоких температурах разрушается. Подходящая температура нити для Cs, Rb и K — 1200° K, для Na — 1300° K, для Ga и In — 1350° K, для Li — 1400° K.

Оказывается, однако, возможным регистрировать бариевые пучки с чистой вольфрамовой нитью, нагретой до температуры 1800° К или больше. Механизм такого детектирования не вполне ясен ^{H3, G3}.

Регистрация с помощью поверхностной ионизации обладает рядом преимуществ перед двумя ранее описанными методами детектирования. Поверхностный детектор чрезвычайно чувствителен. Он может регистрировать ионный ток порядка 10^{-15} ампер, или около 6000 атомов в секунду. При полезной для детектирования площади $5 \cdot 10^{-4}$ см² это позволяет регистрировать пучок интенсивностью $12 \cdot 10^3$ атомов на 1 см² в секунду; такой пучок создавал бы в камере манометра давление порядка 10^{-14} мм Hg — величина, значительно меньшая предела детектирования ионизационного манометра и манометра Пирани. Более того, здесь не играют роли флуктуации давления, поскольку потенциал ионизации оставшегося в установке газа значительно больше того предела, при котором ещё возможна регистрация.

То обстоятельство, что в установке нет абсолютного вакуума, приводит к рассеянию молекул пучка и, следовательно, к ослаблению его интенсивностй. Таким образом, всегда будут иметь место некоторые неконтролируемые флуктуации числа частиц, попадающих в детектор. Поэтому при оценке детектора нельзя упускать из виду такие факторы, как лёгкость и быстрота измерений. При работе с поверхностным детектором резонансная кривая может быть полностью снята за десять минут и даже быстрев. Это делает полученные экспериментальные данные более достоверными, поскольку вероятность изменения экспериментальных условий за время измерений тем меньше, чем меньше время измерений.

Главным ограничением в применении поверхностного детектора является тот факт, что с его помощью можно регистрировать только атомы немногих элементов, обладающих достаточно низким потенциалом ионизации. Однако в работах по определению моментов ядер, которые будут описаны ниже, можно встретить резонансные кривые для таких ядер, как H, Be, F и Al, полученные на молекулах, в состав которых входил какой-либо из перечисленных нами щелочных металлов. Щелочной металл служит здесь для придания молекуле низкого ионизационного потенциала. Экспериментально установлено, что молекулы, содержащие щелочные металлы, могут быть зарегистрированы совершенно так же, как атомы соответствующих щелочных металлов. Так, молекулы, содержащие К, Rb или Cs, могут детектироваться чистой вольфрамовой поверхностью, молекулы, имеющие в своём составе Na или Li, требуют для регистрации оксидирования поверхности вольфрама. При этом, однако, найдено, что температура нити, необходимая для регистрации молекул, содержащих шелочные металлы, в общем несколько выше температуры, достаточной для детектирования атомов соответствующих щелочных металлов.

В качестве примера мощности метода поверхностного детектирования можно привести тот факт, что при работе с пучками Li⁶ удалось получить резонансные кривые для молекул Li₂. В этом опыте пучок получался от нагревания в печи Li н преимущественно состоял из атомарного лития, причём все атомы убирались из пучка сильно отклоняющим полем. Только около 0,6% пучка состояло из Li₂, и из этих 0,6% после переориентации ядер Li⁶ в осциллирующем поле всего лишь 4% могло достигать детектора.

Таким образом, точки, лежащие в минимуме резонансной кривой для Li⁶, получены от $\frac{1}{4000}$ части всего пучка.

Применяя аппаратуру, специально приспособленную для больших интенсивностей, Захариас ^{Z1} был в состоянии снимать радиочастотный спектр K⁴⁰, употребляя естественную смесь изотопов (атомы K⁴⁰ в естественной смеси составляют всего лишь $\frac{1}{8000}$ часть общего количества). Такой результат не мог бы быть получен без использования детектора с поверхностной ионизацией.

ТИПИЧНЫЕ РАДИОЧАСТОТНЫЕ СПЕКТРЫ

Ниже будут приведены примеры, имеющие целью пояснить сущность и проиллюстрировать возможности метода, с помощью которого могут быть получены сведения о магнитных моментах и спинах ядер, ротационных магнитных моментах, электрических квадрупольных моментах, энергетических уровнях молекул и сверхтонкой структуре.

1. Разрешённые молекулярные спектры (ядерные)

Радиочастотный спектр молекулы дейтерия, участок которого показан на рис. 5, представляет собой идеальный пример полностью разрешённого молекулярного спектра.

Эксперимент ^{K1} производился с молекулами дейтерия, испущенными источником, находившимся при температуре жидкого азота. Ядро дейтерия имеет спин 1 и подчиняется статистике Бозе. Наинизшее ротационное состояние молекулы D_{2} (J=0) является поэтому состоянием, в котором ядерная спиновая волновая функция симметрична, а полный спиновый механический момент молекулы *I* равен 0 или 2.

В следующем, более высоком ротационном состоянии (J=1) спиновая волновая функция ядер антисимметрична, и полный спиновый механический момент молекулы равен 1. Для состояния J=2 волновая функция снова. симметрична и / равно либо 0, либо 2. Таким образом, чётные ротационные состояния могут быть только у орто-D₂ молекул, нечётные ротационные состояния — тояько у пара-D₂ молекул, нечётные ротационные состояния могут все молекулы D₂ находятся в этих первых трёх состояниях. Только они, следовательно, и подлежат нашему рассмотрению.

^{*)} Это будет справедливо, если волновая электронная фу**икция** молекулы симметрична стносительно перестановки ядер, что в данном случае имеет место, поскольку рассматриваются молекулы в ¹Σ-состоянии. (*Прим. переводчика.*)

Относительные концентрации молекул, находящихся с состоянии с данными J и I, приведены в таблице 1.

Таблица I Относительная концентрация пара-D₂ и орто-D₂ молекул

J	Полный	Статисти-	Относительная
	спин	ческий вес	концентрация
0	0,2	6	0,559
1	1	9	0,528
2	0,2	30	0,105
3	1	21	0,001

Концентрации вычислены в предположении, что отношение числа молекул в орто-состояниях к числу их в пара-состояниях равно 2:1,



Рис. 5. Участок радночастотного спектра молекулы дейтерия. Центраяьный глубокий минимум соответствует переориентации молекул с J = 0, I = 2. Остальные шесть минимумов обусловлены переориентацией молекул J = 1, I = 1. Символы A_R , A_L и т. д. служат для идентификации резонансных минимумов с соответствующими им переходами, приведёнными в таблице III.

т. е. принято нормальное равновесное отношение для D_2 при высоких температурах. Тогда относительная концентрация молекул, занимающих заданное ротационное состояние с заданным значением J, определится отношением:

$$\frac{(2I+1)}{\sum_{i}(2I+1)}$$
.

Таким образом, 9,3% молекул пучка будут иметь J=0, I=0. Очевидно, что магнитный момент таких молекул равен нулю, вследствие чего они никак не будут проявлять себя в эксперименте.

Молекулы с J = 0, I = 2 составят 46,7% пучка.

Но для молекулы с нулевым ротационным моментом, находящейся в ${}^{1}\Sigma$ -состоянии, в котором результирующий электронный момент равен нулю, взаимодействие какого-либо из ядер с остальной частью молекулы не зависит от ориентации ядер во внешнем магнитном поле.

Далее, энергия взаимодействия двух ядерных магнитных моментов, усреднённая по всем возможным ориентациям относительно линии, соединяющей ядра, также равна нулю. Поэтому во внещнем магнитном поле каждое ядро молекулы обладает определённой энергией, зависящей от ориентации его спина и не зависящей от ориентации спина другого ядра. Но это как раз тот случай, для которого применимы приведённые выше результаты строгой теории переходов в осциллирующем поле, когда переориентация наступает при равенстве частоты осциллирующего поля частоте ларморовой прецессии:

$$v = \frac{\mu H}{lh} \,. \tag{4}$$

Переориентация молекул с J=0, I=2 даёт глубокий центральный минимум в резонансной кривой рис. 5. Положение этого минимума, его глубина, полуширина и асимметрия резонансной кривой представляют физический интерес.

В этих экспериментах варьировалась частота ларморовой нрецессии путём изменения поля H, тогда как частота осциллирующего поля оставалась постоянной. Минимум кривой соответствует условию $\nu = f$. Тогда величина $g = \frac{|\mu|}{I}$ может быть сразу же вычислена из уравнения (4). Из этого уравнения величина μ получается в единицах эрг.cek/гаусс. Если выражать μ в ядерных магнетонах $\frac{e\hbar}{4\pi Mc}$, где M — масса протона, и если g определять как отношение магнитного момента, выраженного в ядерных магнетонах, к спину I, то уравнение (4) при условии $\nu = f$ перепишется в виде:

$$g = \frac{4\pi}{e/Mc} \cdot \frac{f}{H} = 1,3120 \cdot 10^{-3} \frac{f}{H};$$
 (5)

Удельный заряд протона в электромагнитных единицах *е/Мс* легко получить непосредственно из числа Фарадея, равного 9650,6 электромагнитных единиц на грамм-эквивалент физической (ядерной) единицы массы. В этих же единицах атомный вес H^1 равен 1,00813. После внесения поправки на массу электрона получаем для величины e/Mc значение 9578,0 электромагнитных единиц на грамм.

Следует отметить, что отношение f/H определяет лишь величину g. Для вычисления магнитного момента необходимо ещё знать спин. Подставляя значения f = 1300 мегациклов и H = 1992 гаусса, найденные из кривой рис. 5, получаем g = 0,855 и, поскольку спин равен единице, $\mu = 0,855$ ядерного магнетона. Глубина центрального резонансного минимума хорошо согласуется с теорией.

До сих пор мы молчаливо принимали, что если вероятность перехода Ридачи, близка к единице для некоторой молекулы пучка, то она будет такой же и для всех других молекул. Это, однако, не может быть справедливо, как легко видеть из следующих рассуждений. Распределение по скоростям молекул пучка определяется тем максвелловским распределением, которое имело место в источнике. Но формула для вероятности резонансного перехода содержит множитель sin² πft , где t — время, в течение которого молекула находится в осциллирующем поле. Значит, если условия эксперимента таковы, что этот множитель равен 1 для молекул с наиболее вероятной скоростью, то он будет отличен от единицы для молекул, обладающих другими скоростями. Более быстрые молекулы выйдут из области осциллирующего поля слишком скоро, тогда как медленные молекулы пробудут там слишком долго. Этот эффект распределения скоростей так изменяет вероятность перехода, что переориентируются только около 75% всех молекул.

Так как центральный минимум на рис. 5 обусловлен переориентацией молекул только с J = 0, I = 2, составляющих всего лишь 47% пучка, интенсивность в минимуме должна быть меньше полной интенсивности на величину, равную 75% от 47%, или на 35%, что превосходно согласуется с результатами эксперимента. Наблюдённая на опыте полуширина резонансного минимума (ширина пика на половине глубины) также хорощо согласуется с теорией.

Если в выражении для $P_{(l_1,-l_2)}$ (для малых, ϑ) ϑ всё же настолько велико, что аргумент множителя $\sin^2 \pi f t \vartheta$ в несколько раз превосходит π , среднее от этого множителя по скоростям будет равно примерно 0,5, вследствие чего значения H и частоты », при которых среднее от $\sin^2 \pi f t \vartheta$ достигнет максимума, будут отличны от резонансных.

Форму кривой в этом случае определяет множитель $\frac{1}{(1-a)^2+ab^2}$;

полуширина будет примерно равна $\Delta f = 2\vartheta f$ в частотном выражении и $\Delta H = H_1$ в гауссах, если H_1 — напряжённость осциллирующего поля. В этой области, следовательно, полуширина пропорциональна H_1 .

Всли, однако, ϑ настолько мало, что множитель sin^{*} π ft ϑ уже не может считаться равным 0,5, мы должны для вычисления поло-

винной ширины исходить из общей формулы для $P_{(t'_{20}, t'_{21})}$. С учётом распределения по скоростям это было сделано Торрейем ^{T2}. Он показал, что наибольшая вероятность перехода и самый узкий резонансный пик имеют место при $v \vartheta t = 0.6$, где t есть время пребывания в осциллирующем поле молекулы, движущейся с наиболее вероятной скоростью.

Дальнейшее уменьшение H_1 приводит не только к уменьшению вероятности перехода, но также и к небольшому уширению резонансной линии. При оптимальном значении H_1 полуширина пика определяется соотношением $t \, \delta_{\gamma} = 1,07$, где δ_{γ} есть полуширина, выраженная в частотах. Если минимум оказывается значительно более широким, это либо свидетельствует о наличии тонкой структуры, либо указывает на то, что напряжённость осциллирующего поля слишком велика. Следует отметить, что центральный резонансный пик на рис. 5 не симметричен относительно значения поля H, при котором достигается минимум интенсивности. Именно, со стороны более высоких значений поля имеет место некоторое уширение кривой. Эта асимметрия обусловлена краевыми эффектами осциллирующего поля и может послужить для определения знака магнитного момента M_5 .

Рассмотрим осциллирующее магнитное поле H_1 , порождаемое переменным током, протекающим по проводам, изображённым на рис. 4. Для направления тока в проводах, совпадающего с нарисованными на рисунке стрелками, направления поля вдоль пучка показаны на рисунке стрелками с кружочками. В области D осциллирующее поле создаётся, главным образом, участками проводов A и A^* , и направление его приблизительно параллельно оси пучка, тогда как на большем участке пути пучка в осциллирующем поле — от F до G — поле вертикально. Поэтому с точки зрения системы координат, связанной с движущейся молекулой, поле будет вращаться в вертикальной плоскости в направлении, составляющем с однородным магнитным полем H правовинтовую систему, как это показано на рисунке дуговой стрелкой.

Для обратного направления тока направления поля показаны на рисунке стрелками с треугольниками. Направление вращения поля в этом случае остаётся неизменным. Аналогичное рассмотрение показывает, что направление вращения поля у конца проводов, обращённого к детектору, будет таким же, как и у конца, обращённого к источнику пучка.

Таким образом, с точки зрения системы координат, связанной с движущейся молекулой, возмущающее поле является строго осциллирующим только на участке F - G, тогда как на краях оно представляет собой суперпозицию осциллирующего и вращающегося полей, причём направление вращения известно.

Если принять для вычисления порядка величины, что поворот поля на 90° осуществляется на длине пути, равной удвоенному расстоянию между осями проводов B и B', то для молекул с тепловой скоростью порядка $10^5 \, см/cen$ это будет эквивалентно частоте ротации Δf порядка $3 \cdot 10^4$ циклов в секунду. Но осциллирующее поле может быть разложено на две компоненты, одна из которых вращается в том же направлении, что и направление только что описанного «краевого вращения», а другая — в противоположном. Позтому эффективное возмущающее поле в краевых областях будет объявать ротационной частотой $f + \Delta f$, если направление ларморовой прецессия совершается в обратном направлении.

В резонансной кривой, выражающей зависимость интенсивности от напряжённости однородного магнитного поля H, мы получим главный минимум при значении H_0 , определяемом соотношением $v = = \frac{\mu H_0}{lh}$, и добавочный минимум (который может быть разрешён или не разрешён с главным минимумом) либо при напряжённости

$$H_0 + \Delta H = \frac{(f + \Delta f) lh}{\mu}$$

либо при напряжённости

$$H_0 - \Delta H = \frac{(f - \Delta f) Ih}{\mu}$$

Так как направление ларморовой прецессии зависит только от направления H и знака магнитного момента, мы можем определить последний по виду резонансной кривой, полученной для известной ориентации H, или, ещё лучше, по сопоставлению двух резонансных кривых, снятых при взаимно противоположных направлениях однородного поля. Никаких количественных данных об этой асимметричности резонансной кривой дая определения знака магнитного момента не требуется. Детальные вычисления рассматривавшейся асимметрии сделаны Стивенсом Sb.

Асимметрия, наблюдаемая в нашем случае (рис. 5), приводит к заключению о положительном знаке магнитного момента дейтрона, что согласуется с результатами, полученными другими методами^{R1, K3}.

Магнитный резонансный метод был применён Альварецом и Блохом ^{A1} к определению магнитного момента нейтрона. Здесь мы опять имеем дело с системой, взаимодействующей только с внешним полем, благодаря чему мы должны ожидать появления только одного резонансного минимума. Если в принципе вполне возможно с помощью описанной выше конфигурации магнитных полей выполнить резонансный эксперимент с нейтронным пучком, то получение достаточно уэкого пучка нейтронов является практически неосуществимой задачей: Естественно, что за исключением применения осциллирующего магнитного поля, в этих экспериментах была использована совершенно иная методика. Для подробного ознакомления с аппаратурой и методом детектирования переориентации в этих экспериментах отсылаем читателя к оригинальной работе Альвареца и Блоха. После счёта около 200 миллионов нейтронов они получили $|\mu_n| = 1,935 \pm 0,02$ ядерного магнетона. Знак магнитного момента нейтрона был определён Пауэрсом ^{P1}.

Мы обратимся теперь к рассмотрению остальных шести минимумов на рис. 5. Эти минимумы обусловлены переориентацией момента дейтрона в молекулах с J=1, I=1, составляющих 33% пучка (см. таблицу I). Если ротационное квантовое число не равно нулю, энергия ядра во внешнем магнитном поле зависит не только от его собственной ориентации, но также и от ориентации других ядер и ротационного момента молекулы. Так как в сильном магнитном поле возможны 2J+1 ориентаций J и для каждого из них 2I+1ориентаций 1, то всего будут иметь место девять энергетических состояний молекулы. Переходы из состояний с J = 1 в состояния, для которых $J \neq 1$, в этих экспериментах происходить не будуг. нбо, если даже отвлечься от других причин, подобные переходы связаны с таким изменением энергии, для которого частота, определяемая уравнением (3), оказывается эначительно более высокой. нежели применяемая в настоящем методе. Всего возможно 12 переходов между девятью энергетическими уровнями. Эти переходы дают шесть линий так называемого «ядерного» спектра, характеризуемого переориентацией только ядерных моментов, так что $\Delta m_J = 0$, $\Delta m_I = -1$, и шесть линий «ротационного» спектра, для которого $\Delta m_I = \pm 1$. $\Delta m_I = 0$. Шесть линий ядерного спектра, показанные на рис. 5, и являются сейчас предметом нашей дискуссни. Ротационные спектры будут рассмотрены позже.

На каждый из девяти уровней приходится по 3,7% интенсивности пучка. Поскольку, как уже отмечалось ранее, переходы с уровня а на уровень b и с уровня b на уровень a регистрируются совершенно одинаковым образом и никак не могут быть отличены друг от друга, каждый из шести минимумов ядерного спектра будет обусловлен 7,4% полной интенсивности пучка, если не учитывать эффекта распределения по скоростям, и 5% — если принять его во внимание. На участке этих шести линий спектра D₂ можно заметить одно весьма интересное обстоятельство, а именно — очень большое расстояние между линиями. Для того чтобы разобраться в этом вопросе, необходимо предварительно рассмотреть результаты, получающиеся из анализа аналогичного участка спектра орто-H₂ молекул с J=1, I=1, обусловленного переориентацией моментов ядер.

Ситуация для пара- D_2 молекул с J = 1, I = 1, за исключением интенсивности линий, будет в точности такая же, как и для только что упомянутых орто- H_2 молекул. Шесть линий ядерного спектра для орто- H_2 молекул приведены на рис. 6.

Показано, что можно очень точно рассчитать расстояние между этими линиями, асимметричность в распределении линий, а также изменение расстояния между линиями в зависимости от изменения поля, если принять, что имеют место следующие взаимодейс.вия: 1) взаимодействие с внешним магнитным полем, 2) взаимодействие магнитных моментов ядер (так называемое «спиновое» магнитное взаимодействие) и 3) магнитное взаимодействие между ядерными спинами и ротацией молекулы (спиново-орбитальное взаимодействие). Экспериментальные данные позволяют оценить константы взаимодействий ^{K1}.



Рис. 6 Участок радиочастотного спектра орто- H_2 молекуя с J = 1, I = 1. Резонансные минимумы соответствуют переориентации суммарного спина ядер.

Для константы спиново-орбитального взаимодействия H' (H2), являющейся, по существу, напряжённостью магнитного поля молекулы, обусловливаемого ротацией, в точке, занимаемой ядром, было найдено вначение в 27,2 гаусса. Константа спинового взаимодействия Н" (H₂) оказалось равной 34,1 гаусса. Поскольку она определяется соотношением $H''(H_2) = \left(\frac{\mu_p}{r^3}\right)_{cpeak.}$, где μ_p — магнитный момент протона и (1-3)средн. — среднее значение величины, обратной кубу расстояния между ядрами в Н2, мы можем также вычислить эту константу, используя результаты непосредственных измерений и, и значения для r-3, получаемые из анализа полосатых спектров. Значения H''(H₂), полученные двумя путями, прекрасно согласуются друг с другом. Если принять, что для объяснения спектра D, необходимо учесть только взаимодействия этих двух типов, то для определения энергетических уровней D, в состояниях с J=1, I=1 следует пользоваться в точности теми же формулами, что и для Н, в состояниях с J=1, I=1, причём разумеется, значения констант H' и H'' будут иными. Очевидно, $H'(D_2)$ должно быть равно половине $H'(H_2)$, так как угловая скорость вращения молекулы D, равна примерно половине этой величины для Н., а расстояние между ядрами, с такой же степенью точности, одинаково у обеих молекул. Последнее . можно утверждать с уверенностью, ибо экспериментально показано

с точностью до 0,2%, что ротационные магнитные моменты молекул D_2 и H_2 относятся как 1:2. Точно так же можно найти значение константы спинового взаимодействия для D_2 , $H'' = \left(\frac{\mu_D}{r^3}\right)_{cpeah}$, поскольку величины $\frac{\mu_D}{\mu_p}$ и $\frac{\mu_p}{r^3}$ известны. Исходя из этих предположений, можно полностью рассчитать ядерный спектр D. Рассчитанные таким образом положения минимумов, однако, полностью расходятся с экспериментальными результатами.

Можно, тем не менее, высказать гипотезу, объясняющую положение линий в ядерном спектре дейтерия, не противоречащую результатам, полученным для спектра H₂, и, что гораздо важнее, согласующуюся с экспериментальными данными о спектре, обусловленном переориензацией дейтона в молекуле HD.

Такой гипотезой является предположение о наличии у дейтона электрического квадрупольного момента^{K1}. Ядро может иметь квадрупольный мочент, если распределение заряда в ядре не обладает сферической симметрией. Квадрупольный момент считается положигельным, если заряд растянут вдоль оси, совпадающей со спином, и отрицательным, если имеет место обратное.

Квадрупольный момент ядра проявляет себя тем, что энергия ядра во внешнем электрическом поле зависит не только от местоположения ядра, но также и от его ориентации относительно градиента поля. В атоме это поле обусловливается распределением электронов. В молекуле электрическое поле создаётся электронами и другим ядром.

Исходя из предположения о необходимости учитывать три вида взаимодействий, т. е. спиново-орбитальный с константой H', спиновый с константой H'' и электрический квадрупольный с константой H''', были получены выражения для девяти энергетических уровней пара-D, молекул в сильном магнитном поле. Эти выражения вычислены до возмущений третьего порядка и приведены в таблице II. H' и S_D — члены первого порядка, c_2 и c_2' — второго и c_3 — третьего.

Приводим определения соответствующих величин: $\alpha = \frac{\nu_{I\!\!P}}{\nu_D}$ есть отношение ротационного магнитного момента молекулы D_2 в первом ротационном состоянии к магнитному моменту дейтона

$$S_D = (H'' + H''')/5$$

$$c_2 = [(H' + 3S_D)^2 + 18S_D^2]/(1 - \alpha) H$$

$$c'_2 = (H' - 3S_D)^2/(1 - \alpha) H$$

$$c_3 = (H' - 3S_D)^2 (H' - 9S_D)/(1 - \alpha)^2 H^2.$$

Детальный вывод этих выражений для энергетических уровней, а также подробная дискуссия экспериментальных данных содержатся в оригинальной работе ^К'.

7 УФН, т. XXXIV, вып. 1

Таблица II

m _J	m _I	Энергия		
	.			
1	1	$-\mu_D(\Pi + \alpha\Pi + \Pi - S_D)$		
1	0	$-\mu_D(+\alpha H \qquad 2S_D - c_2)$		
1	1	$-\mu_D(-H+aH-H'-S_D-c_2+c_3)$		
0	1	$-\mu_D(H'+2S_D'+c'_2)$		
0	0	$-\mu_D(\qquad +4S_D\qquad +2c_3)$		
0	-1	$-\mu_D H + 2S_D - \epsilon'_2$)		
1	1	$ - \mu_D (H - aH - H' - S_D + c_2 + c_3) $		
1	0	$-\mu_D(-\alpha H + 2S_D + c'_2)$		
-1	-1	$-\mu_D(-H-\alpha H+H'-S_D)$		

Выражения для энергий пара-D, молскул в сильном магнитном поле

С учётом правил отбора $\Delta m_J = 0$, $\Delta m_I = \pm 1$ составлялись разности этих энергетических выражений, которые затем приравнивались hf_0 , где f_0 — частота осциллирующего поля, применявшаяся в экспериментах. Решение полученных уравнений относительно H даёт значения магнитного поля, при которых должны иметь место резонансные минимумы. Эти значения приведены в таблице III, где селичина $\frac{hf_0}{\mu_D}$ обозначена через H_0 .

Таблица III

Выражения гла напряжённостей магнитных полей, при которых имеет место резонанс для молекул пара-D₂

mj	m	Магнитное поле в гауссах	Обозначе- ние линии
1 1 0 0 1 1	$0 \leftrightarrow 1$ $-1 \leftrightarrow 0$ $0 \leftarrow 1$ $-1 \leftrightarrow 0$ $0 \leftarrow 1$ $-1 \leftarrow 0$	$H_{0} - H' + 3S_{D} - c'_{2} + 0 + 0$ $H_{0} - H' - 3S_{D} + c'_{2} - c_{2} + c_{3}$ $H_{0} + 0 - 6S_{D} - c'_{2} + 0 - 2c_{3}$ $H_{0} + 0 + 6S_{D} - c'_{1} + 0 + 2c_{3}$ $H_{0} + H' + 3S_{D} + c'_{2} - c_{2} - c^{3}$ $H_{0} + H' - 3S_{D} - c'_{2} - 0 + 0$	$\begin{vmatrix} A_R \\ B_L \\ C_L \\ C_R \\ B_R \\ A_L \end{vmatrix}$

Асимметрия в растоложении шести минимумов стносительно центрального минимума может быть использована. для идентификации экспериментальных линий со значениями поля, приведёнными в таблицё III. Соответствующие линии в таблице и на кривой обозначены символами A_R , A_L и т. д. (Эту идентификацию лучше всего производить, используя спектр, снятый при более сильном поле, нежели то, которое употреблялось для получения кривой рис. 5).

Обозначая экспериментально найденные резонансные значения поля символами A_R , A_L и т. д. и пренебрегая третьим порядком возмущений, можно написать следующие уравнения:

$$2(3S_D - H') = A_R - A_L = 89 \text{ raycc}, 2(3S_D + H') = B_R - B_L = 146 \text{ raycc}, 2(6S_D) = C_R - C_L = 232 \text{ raycca}.$$

Из этих уравнений можно сразу же найти значения S_D и H'. Более точные вычисления, проведённые для больших частот с учётом малых поправок третьего порядка, приводят к результату: H' = 14,00 гаусс и $S_D = 19,62$ гаусса.

Поскольку величина S_D определена как (H'' + H''')/5, из экспериментов с D_2 невозможно найти H'' и H''' в отдельности. Однако H'' может быть получено из экспериментов с H_2 , как это указывалось выше. Для неё было получено значение 10,5 гаусса. Это даёт для H''' значение 87,6 гаусса. Детальное рассмотрение показывает, что H''' положительно.

Эта же константа взаимодействия H''' может быть определена из ротационных спектров^{K7} D_2 и HD, образующихся в результате переходов $\Delta m_j = \pm 1$, $\Delta m_I = 0$, и из ядерного спектра HD. Более того, в случае HD константы взаимодействия H'' и H''' могут быть определены из экспериментальных данных в отдельности и, следовательно, величина H''' не будет зависеть от измерения H'', как это имеет место в опытах с D_2 , где H''' определяется вычитанием. Из всех этих экспериментов для H''' получается значение 87,2 гаусса.

В теории H''' определяется, как $\frac{e^2q'Q}{2\mu_D}$, где Qесть электрический квадрупольный момент ядра и 2eq'— значение градиента электрического поля, создаваемого другими зарядами молекулы, в месте нахождения ядра. Нордсик^{N1} вычислил величину q' и получил для неё значение 1,193 · 10²⁴ см⁻³. Поскольку константа H''' даётся экспериментом, может быть найдена величина Q. Она оказалась положительной и равной 2,73 · 10⁻²⁷ см².

Разрешённые молекулярные спектры (ротационные)

Кроме рассмотренных выше переходов, имеют место также переходы $\Delta m_J = \pm 1$, $\Delta m_I = 0$, дающие начало радиочастотным спектрам, из которых могут быть определены те же самые константы H', H'' и H''' и ротационные магнитные моменты H_2 , HD и D₂. Рамзей ^{R7} 7* измерил эти ротационные моменты и нашёл: $\mu_R(H_2) = 0,879$, $\mu_R(HD) = 0,660$, $\mu_R(D_2) = 0,441$ ядерного магнетона.

Анализ спектров совершенно аналогичен проделанному нами для случая D₂. Только выражения для энергии уровней будут другими.

Примеры этих уровней приведены в таблице II. Если вычислить разности энергий, соответствующие ротационным переходам, то сразу же станет ясно, что для состояний с J = 1 нет ни одного простого минимума, который мог бы послужить для непосредственного определения μ_R . Однако если через H_0 обозначить величину внешнего поля, определяемую соотношением $\frac{hf_0}{\mu_R}$, то при учёте только первого порядка возмущений мы получим, что все минимумы расположены

порядка возмущении мы получим, что все минимумы расположены симметрично относительно H_0 . Таким образом, значение поля, соответствующее оси симметрии спектра, может быть использовано для приближённого определения μ_R .

Вышеприведённые значения ротационных магнитных моментов получены при учёте возмущений более высокого порядка и небольшой диамагнитной поправки.

В действительности минимумы расположены не симметрично относительно H_0 . Имеющееся небольшое смещение может быть вычислено при учёте членов второго порядка и использовано для определения знака момента, который оказался положительным.

Ротационный магнитный момент обусловлен циркуляцией зарядов во вращающейся молекуле. Фриш и Штерн ^{F5, E3}, впервые методом отклонения в магнитном поле определившие ротационный магнитный момент молекулы H₂ в состоянии J = 1, пришли к заключению, что полученный ими результат — $\mu_R \approx 0.9$ ядерного магнетона — противоречит предположению о вращении молекулы как целого. Действительно, если бы молекулы вращались как целое, ротационный момент определялся бы гораздо большей электронной составляющей и имел бы отрицательный знак. Наблюдённый же магнитный момент соответствует картине стационарного электронного облака с вращающимися внутри него ядрами. Теоретические расчёты этого эффекта были выполнены Викком ^{W1}, показавшим также, что ротационный магнитный момент должен быть пропорционален Ј. Эти расчёты были затем продолжены Рамзеем, показавшим, что момент должен быть обратно пропорционален приведённым массам. Результаты этих вычислений превосходно согласуются с приведёнными выше экспериментальными ланными.

Пропорциональность момента J подтверждается опытами с H_2 . Если повысить температуру источника от температуры жидкого азота до температуры сухого льда, то в пучке появятся в заметном количестве молекулы с J = 2.

Поскольку состояние с J = 2 для H_3 есть парасостояние, суммарное ядерное спиновое число молекулы / равно нулю и, следовательно, спиново-ротационное взаимодействие отсутствует. Таким образом, в спектре H_2 при температуре сухого льда, кроме шести минимумов, обусловленных переходами между девятью уровнями с J=1, появится ещё один минимум. На верхней кривой рис. 7, полученной для частоты 2,4198 мегациклов с источником, находившимся при температуре жидкого кислорода, показаны шесть минимумов, теоретически ожидавшихся для молекул с J=1.



Рис. 7. Радиочастотный спектр H₂, соответствующий переходам, при которых переориентируется ротационный механический момент молекулы J. Частота осциллирующего поля, применявшегося в этом эксперименте, равна 2,4198 мегациклов в секунду. Амплитуда возмущаю-

щего поля H₁ была около 10 гаусс.

Когда источник был «нагрет» до температуры сухого льда, получилась нижняя кривая, на которой виден дополнительный минимум между линиями A_L и A_R (линии B и C на нижней кривой не показаны). Величина g, соответствующая этому минимуму, оказалась равной 0,879, и поскольку данная линия обязана своим происхождением переходу с изменением m_j при J = 2, ротационный магнитный момент в этом состоянии должен быть равен 1,757, т. е. удвоенному моменту молекулы с J=1.

3. Определение величины g для ядер из неразрешённых молекулярных спектров

Для определения величины g для ядра не требуется полной разрешённости радиочастотного молекулярного спектра. Единственное ограничение, которое накладывается на молекулы, используемые для этой цели, заключается в том, чтобы их основное (нижнее) состояние было ${}^{1}\Sigma$ -состоянием, т. е. необходимо равенство нулю электронного механического момента. Если молекулы не будут находиться в ${}^{1}\Sigma$ -состоянии, взаимодействие спинов ядер с электронным механическим моментом окажется такого же порядка, как и взаимодействие с приложенным полем. Более того, электронный момент настолько больше ядерного, что отклонение в полях магнитов A и B будет полностью определяться электронным моментом, так что аппаратура окажется совершенно не чувствительной к переориентации ядер.

Это, однако, не означает, что метод не может быть применён к системам, обладающим ненулевыми электронными моментами. Действительно, резонансные эксперименты с атомами щелочных металлов, у

которых электронный механический и



Рис. 8. Резонансная кривая для протона в КОН.

момент равен $\frac{n}{2}$, увенчались полным успехом. Однако подобные системы не являются наиболее желательными для исследования магнитных моментов ядер.

Для большинства ядер величина g была определена из спектров, каждая линия которых представляла собой суперпозицию многих линий. Составная часть молекулы, определяющая, собой тот или иной участок спектра, может быть найдена путём сравнения спектров двух молекул, в состав которых входит одно и то же ядро. Например, если имеется три спектра, полученных на молекулах LiCl, LiF и NaF, то величина g, общая для LiCl

и LiF, принадлежит изотопу лития, а величина g, общая для LiF и NaF — фтору.

Рис. 8 показывает резонансную кривую для протона, полученную с молекулами КОН^{M9}. Эта кривая получена одним из способов, рассмотренных выше; именно, магнитное поле поддерживалось постоянным, а частота осциллирующего поля менялась. Магнитный момент молекулы слагается из магнитных моментов ядер и ротационного магнитного момента. При температурах печи, необходимых для создания давления пара в несколько десятых миллиметра ртутного столба (600° C), ротационные квантовые уровни с большими J представлены в довольно значительном числе. Опыт показывает, что, несмотря на большие J, главную слагающую момента даёт ядро водорода. Когда эта молекула проходит через сильное однородное поле, связи между ядрами (и ротационным моментом) нарушаются, и каждая компонента прецессирует вокруг поля со своей собственно ларморовой частотой. Благодаря использованию метода измерения магнитного поля, который

102

будет описан ниже, в экспериментах с пучками молекул КОН удалось достигнуть наиболее точного определения магнитного момента протона.

Эффект от других моментов молекулы состоит просто в уширении резонансного минимума. Половинная ширина минимума, показанного на рис. 8, только в три раза больше той, которую следовало бы ожидать, если бы взаимодействие между ядерными и ротационными моментами совершенно отсутствовало. С классической точки зрения, это уширение обусловливается наличием добавочного магнитного поля ог других составляющих магнитного момента молекулы. Оно зависит, следовательно, от относительной ориентации магнитных моментов сосгавных частей молекулы и от величины ротационного магнитного дипольного момента молекулы. Простое рассмотрение показывает, что подобное уширение не нарушает симметрии резонансной кривой.

Мы придём к такому же результату, если рассмотрим эффект уширения с точки зрения энергетических уровней и правила частот Бора. Момент протона (спин равен 1/2) может принимать две ориентации в магнитном поле. Если бы в молекуле не было других взаимодействий, мы имели бы два дискретных энергетических уровня. Наличие других составных частей молекулы приведёт к расщеплению каждого уровня и созданию, таким образом, весьма узкого мультиплета. Переходы между двумя мультиплетами уже не будут соответсгвовать только одной частоте. В рассматриваемом нами случае энергии взаимодействия очень малы, и поэтому частоты переходов не будуг сильно отличаться от основной частоты.

Следует заметить, что при вычислении магнитного момента по наблюдённым резонансным значениям напряжённости поля и частоты необходимо вводить поправку на диамагнетизм атомов. Эта поправка, хотя и ничтожная для водорода, возрастает с атомным номером и может достигать $\frac{8}{4}\%$ для ядер с большим Z. Ларморово вращение электронов в молекуле порождает магнитное поле, противоположное внешнему полю. Истинное поле, действующее на ядро, меньше приложенного, так что значение $\frac{f}{H}$, которое мы получаем из резонансной кривой, является преуменьшённым.

Главная часть такого электронного поля, действующего на данное ядро, обусловливается электронами атома, содержащего это ядро. • Это поле даётся интегралом

$$\int 2\pi\rho\omega r\sin^3\vartheta\,dr\,d\vartheta=\overline{H},$$

где ρ — плотность заряда, ω — ларморова частота, равная $\frac{eH}{2mc}$. Для одного электрона выражение для \overline{H} может быть записано в форме:

$$\overline{H} = \omega \frac{e}{c} \left(\frac{\overline{l}}{r} \right) \frac{\int \sin^3 \vartheta \, d\vartheta}{\int \sin \vartheta \, d\vartheta} = \frac{2}{3} \, \omega \frac{e}{c} \left(\frac{\overline{l}}{r} \right) = \frac{e^2 H}{3mc^2} \left(\frac{\overline{l}}{r} \right).$$

Для электрона с квантовым числом *n*, если пренебречь эффектом экранирования, величина $\left(\frac{\overline{l}}{r}\right)$ равна $\frac{Z}{a_0n^2}$. Здесь Z — атомный номер, a_0 — боровский радиус. Так как для каждого *n* имеется $2n^2$ электронов, дополнительное электронное поле в месте нахождения ядра приблизительно будет:

$$\frac{2Ze^{2}H}{3mc^{2}a_{0}}$$
 ×(число электронных оболочек).

Вычисления В. Е. Ламба, основанные на применении модели атома Ферми-Томаса, привели к следующему выражению для поправки к полю:

$$\overline{H} = 0,320 \cdot 10^{-4} Z^{4/_{a}} H.$$

Эта поправка должна вычитаться из измеренной величины напряжённости поля *H*. Её введение, таким образом, увеличивает значение момента ядра.

4. Атомные радиочастотные спектры^{К7, М8}

Ввиду того что ядро обладает спином, основные состояния многих атомов представляют собой систему близко расположенных энергетических уровней. Каждый уровень мультиплета сверхтонкой структуры соответствует некоторому значению полного механического момента атома. Сверхтонкое расщепление обусловливается главным образом слабым взаимодействием электрического и магнитного полей электронной оболочки с магнитным и электрическим квадрупольным моментами ядра. Поскольку величина этого взаимодействия зависит от угла между механическим моментом ядра и механическим моментом электронной оболочки, состояния с различными полными механическими моментами F будут отличаться по энергиям.

Предоставленный самому себе, атом будет совершать переходы между этими состояниями, излучая энергию в форме электромагнитных волн, частота которых определяется формулой Бора [уравнение (3)], и придёт, таким образом, в своё нижнее энергетическое состояние. Это излучение имеет характер магнитного дипольного излучения. Область частот простирается от 1,5.10⁸ до 1,2.10¹⁰ сек-¹.

Ввиду того что излучение является низкочастотным, время жизни атома в каком-либо состоянии сверхтонкой структуры будет очень большим, а вероятность спонтанного перехода очень малой. Поэтому непосредственное наблюдение такого излучения весьма затруднительно.

Можно, однако, «осветить» атом электромагнитной радиацней соответствующей частоты и интенсивности с тем, чтобы атом поглотил эту радиацию и, согласно эйнштейновскому процессу вынужденного излучения, испустил квант такой же частоты в достаточно короткое время — порядка 10⁻⁴ сек. Детектирование такого процесса даст нам прямой метод измерения сверхтонкой структуры.

Подобный метод обладает многими существенными преимуществами перед обычным оптическим. Во-первых, результаты значительно легче интерпретировать, поскольку мы имеем дело только с одним энергетическим уровнем. Во-вторых, может быть достигнута очень высокая точность, поскольку измерения состоят в определении частоты радиоволны. В-третьих, возможно измерение и изучение в отдельности уровней, очень близко лежащих друг к другу.

Совершенно очевидно, что аналогичные соображения имеют силу для любых метастабильных состояний, обладающих достаточно большой продолжительностью жизни. При определённых условиях, испускание и поглощение кванта энергии связано с изменением эффективного магнитного момента атома, которое может быть обнаружено с помощью описанной нами методики.

Дискуссия, которую мы здесь проведём, ограничивается случаем, когда электронный механический момент J равен 1/2. Если J больше чем 1/2, ситуация сильно усложняется. Более того, при $J = -\frac{1}{2}$ - энергия квадрупольного взаимодействия равна нулю, благодаря чему можно считать, что вся сверхтонкая структура обусловливается магнитным взаимодействием ядра и внешних электронов. Этому условию удовлетворяют атомы всех щелочных металлов и индия, с которыми и были проведены резонансные эксперименты.

Уровни, образующие дублет сверхтонкой структуры, согласно квантовой механике, характеризуются следующими значениями полного механического момента:

$$F = I + \frac{1}{2}$$
, w $F = I - \frac{1}{2}$,

где I — механический момент ядра. Переходы между этими двумя уровнями подчиняются правилам отбора для магнитного дипольного излучения: $\Delta F = 0, \pm 1, \Delta m = 0, \pm 1,$ где m — магнитное квантовое число. Энергия таких уровней в магнитном поле в функции напряжённости поля даётся нижеприводимой формулой ^{B4}:

$$\begin{split} W_{l+1/2} m &= -\frac{\Delta W}{2(2l+1)} + g_{l} \mu_{0} H_{m} + \frac{\Delta W}{2} \left(1 + \frac{4m}{2l+1} x + x^{2}\right)^{1/2} (6) \\ \text{AJH} F &= l + \frac{1}{2}, \quad m = l - \frac{1}{2}, \quad l - \frac{3}{2}, \dots, -\left(l - \frac{1}{2}\right); \\ W_{l+1/4} \pm (l + \frac{1}{2}) &= \frac{\Delta W}{2l+1} \pm g_{l} \mu_{0} H \left(l + \frac{1}{2}\right) + \frac{\Delta W}{2} \left(1 - \alpha\right) \quad (7) \\ \text{AJH} F &= l + \frac{1}{2}, \quad m = \pm \left(l + \frac{1}{2}\right); \\ W_{l-1/2} m &= -\frac{\Delta W}{2(2l+1)} + g_{l} \mu_{0} H_{m} - \frac{\Delta W}{2} \left(1 + \frac{4m}{2l+1} x + x^{2}\right)^{1/2} (8) \\ \text{AJH} F &= l - \frac{1}{2}, \quad m = l - \frac{1}{2}, \quad l - \frac{3}{2}, \dots, -\left(l + \frac{1}{2}\right). \end{split}$$

причём параметр х определяется соотношением:

$$x = (g_J - g_I) \ \mu_0 \ \frac{H}{\Delta W},$$

и $\Delta W = h \Delta v$ есть разность энергий двух состояний с $F = I + \frac{1}{2}$ и $F = I - \frac{1}{2}$ в отсутствии магнитного поля. В этих уравнениях, как обычно, фактор g есть взятое с обратным знаком отношение магнитного момента, выраженного в магнетонах Бора, к механическому моменту, выраженному в единицах $\frac{h}{2\pi}$. Таким образом, например,



Рис. 9. Изменение энергетических уровней в зависимости от величины магнитного поля для атома в состоянии $^{3}S_{14}$ при спине ядра $^{8}/_{2}$. Сплошные кривые относятся к состояниям с F = 2, пунктирные – к состояниям с F = 1. Параметр K пропорционален $\frac{H}{\Delta W}$, где ΔW — разность энергий состояний с F = 2 и F = 1 в отсутствии магнитного поля.

Рис. 10. Зависимость магнитного момента от магнитного поля для атома в состоянии ${}^{2}S_{1'_{a}}$ при спине ядра ${}^{3}/_{2}$. Как и на рис. 9, сплошные линии относятся к *m*-уровням состояния F = 2, пунктирные — к уровням с F = 1.

величны g_J для основного состояния атомов всех щелочных металлов положительны, тогда как g_I для тех же атомов отрицательны, поскольку положительны моменты. Для щелочных металлов $g_J = 2$.

На рис. 9 графически показано поведение отношения $\frac{W_{F,m}}{\Delta W}$ как функции параметра *х* для ядра со спином $\frac{3}{2}$. Сплошные линии относятся к уровням с F = 2, пунктирные — к состоянлям с F = 1.

Разделив разность энергий уровней, между которыми происходят переходы, на h, получим выражение для частоты линии в функции напряжённости поля. Поскольку переходы индуцируются в области осциллирующего поля, для обнаружения их необходимо, чтобы магнитный момент атома в поле B отличался от магнитного момента в поле A. Зависимость магнитного момента атома от напряжённости поля может быть найдена, поскольку $\mu_{F,m} = -\frac{\partial W_{F,m}}{\partial H}$. Кривые, показывающие

зависимость магнитного момента атома от x для случая $I = \frac{3}{2}$, пока-

заны на рис. 10. Сплошные и пунктирные линии имеют здесь то же значение, что и на рис. 9.

Хотя иногда сильное поле, характеризуемое, например, x = 3, является предпочтительным для магнита С. оно, вообще говоря, нежелательно в отклоняющих магнитах, так как изменение магнитного момента, возникающее при переходе, в сильном магнитном поле будет незначительным, 38 исключением случая изменения знака момента в поле магнита В. Уравнения (5)-(8) показывают, что в отсутствии приложенного магнитного поля все магнитные уровни, относящиеся к заданному значению F, сливаются, и поэтому переходы



Рис. 11. Зеемановское расщепление линии $|\Delta F| = 1$ в магнитном поле напряжённостью около 0,05 гаусса для атома K^{39} .

Резонансные линии соответствуют переходам $|\Delta m| = 1$.

 $\Delta F = 1$ дадут единственную линию $\Delta y = \frac{\Delta W}{h}$. В магнитном поле будет наблюдаться зееман-эффект. При напряжённости магнитного поля всего лишь в несколько сотых гаусса расщепление каждого из уровней настолько велико, что получается полностью разрешённый зеемановский спектр вместо одной линии Δy .

На рис. 11 приведён образец зеемановского спектра, полученного при поле в 0,05 гаусса для переходов $|\Delta F| = 1$ атома K^{39} , ядро которого имеет спин, равный $3/_2$. Линии соответствуют переходам $\Delta m = \pm 1$, вызванным компонентой осциллирующего поля, перпендикулярной к постоянному полю *H*. Линии, происходящие от переходов $\Delta m = 0$, индуцируются компонентой осциллирующего поля,

параллельной *H*. Эти линии, однако, отсутствуют на рис. 11, так как осциллирующее поле было очень слабым и направленным почти под прямым углом к постоянному полю, вследствие чего компонента, параллельная *H*, была недостаточна для индуцирования переходов. Эти переходы будут происходить при более высоких значениях напряжённости осциллирующего поля. Поэтому полученные при таких условиях спектры будут характеризоваться худшим разрешением. При ещё больших напряжённостях осциллирующего поля весь спектр будет состоять из одного широкого резонансного минимума. При соответствующих направлениях полей можно, разумеется, добиться, чтобы доминировали переходы $\Delta m = 0$, а не $|\Delta m| = 1$.

В слабых полях, где $x \ll 1$, в уравнениях (6)—(8) можно пренебречь членами, содержащими g_i и x^2 . Тогда из уравнений видно, что частота Δv соотвегствует «центру тяжести» линий в картине, изображённый на рис. 11. Каждая из двух центральных линий, изображённых на рис. 11, представляет собой дублет, состоящий из двух линий, разность между частотами которых $2g_i\mu_0 H/\hbar$ слишком мала для того, чтобы быть наблюдаемой. Таким образом, вместо шести линий, которых можно было бы ожидать, исходя из диаграммы энергетических уровней, экспериментально наблюдены только четыре.

Следует отметить, что при таком методе определения Δy не требуется знания абсолютной величины напряжённости магнитного поля *H*. Важно лишь знать, что оно мало. Рассмотренный нами метод определения Δy является общим, но не всегда легко применимым, что связано с экспериментальными трудностями, возникающими при работе с очень высокими частотами.

В случае K^{39} расстояние между линиями сверхтонкой структуры составляет около 460 мегациклов. Такая частота легко может быть достигнута с помощью обычных электронных ламп (например, Western Electric 316 A). Но для Na²³, например, при нулевом поле расстояния между линиями сверхтонкой структуры составляют 1770 мегациклов. Генерация таких частот, так же как и достаточно точное их измерение, представляла значительные трудности в то время, когда эти эксперименты производились. Мы рассмотрим теперь два метода прецизионного измерения больших значений $\Delta \nu$, не требующих применення очень высоких частот.

Из рис. 9 видно, что для больших значений x энергетические уровни распадаются на две группы, у каждой из которых кривые, изображённые на рис. 9, идут приблизительно параллельно друг другу. Это означает, что частоты линий, соответствующих переходам между соседними уровнями одной и той же группы, должны почти не зависеть от x, если x велико (т. е. для больших H). В самом деле, разность энергий таких уровней зависит главным образом от Δv и I, и лишь в весьма слабой степени от H и g_i . Поскольку Hлегко может быть измерено с точностью до 1%, ошибка в его определении пренебрежимо мало скажется на величине Δv . Точно так же ошибка в измерении величины g_I (определённой, например, из резонансных кривых), не превышающая 1%, не скажется на значении Δv .

Если частоты дублетных линий, обязанных своим происхождением переходам типа $(F, m) \rightarrow (F, m')$, измерены при одном и том же H и, следовательно, x, причём для обоих F m и m' одинаковы, можно определить Δv , не зная g_I .

Независимость средней частоты дублета от g_I можно видеть из таблицы IV, в которой даны выражения для частот линий в случае, когда $I = \frac{3}{2}$.

Таблица IV

Выражения для частот переходов атома в магнитном поле

Переходы	Выражения для частот
$(2.2) \longleftrightarrow (2,1)$	$\frac{1}{2} \Delta v \left[(1+x) - (1+x+x^2)^{1/2} \right] + g_{i^2 0} H/h$
$(2,1) \longleftrightarrow (2,0)$	$-\frac{1}{2} \Delta y \left[(1 + x + x^2)^{\frac{1}{2}} - (1 + x^2)^{\frac{1}{2}} \right] + g_{1\frac{1}{2}0}H/h$
$(1,1) \longleftrightarrow (1,0)$	$\frac{1}{2} \Delta v \left[(1 + x + x^2)^{\frac{1}{2}} - (1 + x^2)^{\frac{1}{2}} \right] - g_i \mu_0 H/h$
$(2,0) \longleftrightarrow (2,-1)$	$\frac{1}{2} \Delta v \left[(1+x^2)^{1/2} - (1-x+x^2)^{1/2} \right] + g_i \mu_0 H/h$
$(1,0) \longleftrightarrow (1,-1)$	$\frac{1}{2} \Delta v \left[(1+x^2)^{\frac{1}{2}} - (1-x+x^2)^{\frac{1}{2}} \right] - g_{i, \frac{1}{2}} H/h$
$(2,-2) \longleftrightarrow (1,-1)$	$\frac{1}{2} \Delta v \left[(1 - x + x^2)^{\frac{1}{2}} + (1 - x) \right] - g_i \mu_0 H/h$

$J = \frac{1}{2}, I = \frac{3}{2}.$

Весьма простое распространение этих выражений на область $x^2 \gg 1$ показывает, чго частоты с возрастанием x приближаются к $\frac{\Delta v}{4}$. В общем случае частоты стремятся к $\frac{\Delta v}{2l+1}$. Но это означает, что можно измерить Δv , используя частоты, лежащие в области $\frac{\Delta v}{2l+1}$.

Если наблюдены все переходы, для нахождения Δv нет необходимости знать H и g_I . В самом деле, из таблицы IV можно видеть, что сумма из средних частот дублетов и частот сингулетных линий при постоянном x в точности равна Δv . Это справедливо не только для случая $I = \frac{3}{2}$, но вообще для всех атомных систем, описываемых уравнениями (6)—(8).

Таким образом:

$$\Delta \nu = \nu \left(I + \frac{1}{2}, I + \frac{1}{2} \leftrightarrow I + \frac{1}{2}, I - \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{2} \left(I + \frac{1}{2}, -I - \frac{1}{2} \leftrightarrow I - \frac{1}{2}, -I + \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{2} \sum_{m=I-1/2}^{-I+3/2} \left[\nu \left(I + \frac{1}{2}, m \leftrightarrow I + \frac{1}{2}, m - 1 \right) + \frac{1}{2} (I - \frac{1}{2}, m \leftrightarrow I - \frac{1}{2}, m - 1) \right],$$

где, например, член v $\left(I + \frac{1}{2}, I + \frac{1}{2} \leftrightarrow I + \frac{1}{2}, I - \frac{1}{2}\right)$ означает частоту линии, соответствующей переходу

$$F = I + \frac{1}{2}, m = I + \frac{1}{2} \longleftrightarrow F = I + \frac{1}{2}, m = I - \frac{1}{2}.$$

Это выражение для $\Delta \nu$ справедливо для спина ядра, отличного от $\frac{1}{2}$. Для $I = \frac{1}{2}$ надо использовать только первые два члена. Все три рассмотренных метода были использованы для исследования сверхтонкой структуры основного состояния атомов K^{89} и привели к одинаковым результатам. Если поле известно, величина g_I может бытьнайдена по расстоянию между линиями дублета. Такое определение не может быть очень точным, ибо приходится измерять малую разность между частотами, $2g_I \mu_0 H/\hbar$, тогда как сами частоты велики в сравнении с этой разностью.

С помощью магнитного резонансного метода, использующего молекулярные пучки для определения величин g ядер, величина $g_I \mu_0 H/\hbar$ измеряется непосредственно, как эффект первого порядка, и потому более прецизионно. Если фактор 2I + 1 не снижает в достаточной мере частоты, $\Delta \nu$ может быть определено путём измерения частот двух линий при одном и том же поле. Тогда мы получим два уравнения с двумя неизвестными x и $\Delta \nu$. Для того чтобы такой метод был возможно более чувствительным, следует выбирать линии, частоты которых по-разному изменяются с изменением магнитного поля. Например, линии $(2, -2) \leftrightarrow (2, -1)$ и $(2, 1) \leftrightarrow (2, 2)$ при x = 0, 5.

Таким путём была исследована сверхтонкая структура основных состояний Rb^{87} и Cs^{183} с точностью, сравнимой с измерениями, проделанными по методу наблюдения переходов между двумя уровнями с различными F в отсутствии магнитного поля.

ИЗМЕРЕНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Раз известны Δу для основных состояний атомов щелочных металлов и спины их ядер, измерение частот некоторых линий может быть использовано для прецизионной калибровки магнитного поля ^{м9}, ибо вышеприведённые уравнения для частот могут быть решены относительно x и, следовательно, H. Здесь также член $g_I \mu_0 H_0$ является лишь малым поправочным членом.

Однако не все линии подходят для этой цели. Необходимо выбрать линию, частота которой заметно меняется с изменением x, например, линию, возникающую в результате перехода $(2,-1) \leftrightarrow (2,-2)$ (рис. 9). Эта линия может быть использована во всей области значений x. Переход $(2,-2) \leftrightarrow (1,-1)$ может быть применён лишь для значений x, не превышающих 1,5 или 2; переход $(F,0) \leftarrow (F,1)$ может быть использован лишь для малых значений x.

Поскольку Δу для атомов различных щелочных металлов заполняют довольно широкий интервал частот, мы имеем метод прецизионной градуировки магнитного поля вплоть до напряжённостей порядка 5000 гаусс даже в том случае, если область частот, даваемых генератором, ограничена.

Для прецизионной калибровки поля, при котором снимается резснансная кривая, существенно, чтобы атомные переходы происходили при той же установке поля, при которой производились наблюдения ядерного резонансного спектра. Так как поле магнитов A и B оказывает влияние на поле, создаваемое магнитом C, необходимо, чтобы наблюдение резонансной ядерной кривой происходило при тех же напряжённостях полей A и B, что и регистрация атомных переходов.

Это требование на первый взгляд кажется невыполнимым, потому что для детектирования переориентировки ядер необходимы поля с большими градиентами, которые отклонят из пучка почти все атомы щелочных металлов. Так, большинство ядерных резонансных кривых получено с градиентом порядка 10^5 *гаусс/см*, тогда как радиочастотные спектры атомов изучались с градиентами около 500 *гаусс/см*. Однако если изучаются резонансные кривые для ядер с большим значением g, то выбором подходящих атомных состояний можно избежать этих трудностей, т. е. наблюдать ядерные и атомные переходы с одинаковыми значениями отклоняющих полей.

Исследование резонансных кривых для протона не требует очень больших градиентов, поскольку величина g достаточно велика, и переориентировка ядер приводит к сравнительно большому изменению слагающего момента в направлении поля. Снижение градиента до значения, при котором начинает убывать глубина резонансных минимумов, вследствие уменьшения отклонения в полях A и B, не сказывается на ширине резонансных пиков. Поскольку у атомов некоторых щелочных металлов имеются состояния, для которых при определённых значениях напряжённости магнитного поля магнитный момент равен нулю, вполне возможно наблюдение ядерных переориентаций и атомных переходов без каких-либо изменений в аппаратуре, за исключением варьирования частоты генератора.

В схеме, приведённой на рис. 10, атомы в состояниях (2, -1) и (1, -1) не имеют магнитного момента. Таким образом, если выбрать значения отклоняющих полей такими, чтобы магнитный момент атома равнялся нулю, атом пройдёт через поля A и B, не испытав отклонения. Если, однако, взять переход в состояние m = -1 или в состояние m = 0, момент атома во втором отклоняющем поле будет заметно отличен от нуля, и атом не попадёт в детектор.

Этот метод «нулевых моментов» был примёнен в ранних экспериментах с атомными пучками, имевших целью определение спинов ядер атомов щелочных металлов^{C1}, м4, F2, м2, м6, м3

В случае Na²³ нулевой момент имеет место при напряжённости поля в 316 гаусс, у Rb⁸⁵ момент равен нулю для двух значений напряжённости поля: 361 гаусс и 722 гаусса. Момент атома Cs¹³³ может быть равным нулю при напряжённостях поля: 821 гаусс, 1642 гаусса и 2463 гаусса. Резонансная кривая для протона, приведённая на рис. 8, снята при отклоняющих полях 1642 гаусса («второе» поле для Cs^{*}). Линия, которая применялась в этом случае для калибровки, соответствовала переходу $(4, -2) \leftarrow \rightarrow (4, -1)$.

Описанный нами метод точной калибровки поля требует, чтобы атомный пучок, с помощью которого эта калибровка производится, наблюдался одновременно с молекулярным пучком, для которого снимается резонансная кривая. В некоторых случаях это выполняется автоматически. Так например, если NaOH поместить в серебряную печь и нагреть до температуры 65°, около $^{2}/_{3}$ молекул диссоциирует, образуя атомный пучок Na, который может быть использован для традуировки поля. Остальная $^{1}/_{3}$ молекул NaOH образует молекулярный пучок, который может быть использован для получения резонансной кривой для протона. В других случаях печь делается в виде двух отдельных камер, сливающихся только у выходного отверстия.

При этом надо, конечно, выбирать такие вещества, для которых необходимое давление паров достигается примерно при одинаковых температурах. КОН при 600°С обладает приблизительно таким же давлением паров, как Сs или Rb, если только последние помещаются в печь не в чистом виде, а в смеси с кальциевой стружкой и хлоридами щелочных металлов.

точность

Гиромагнитные отклонения ядер определяются по результатам измерения магнитного поля и частоты осциллятора. При отсутствии молекулярных взаимодействий резонансный минимум соответствует равенству частоты осциллирующего поля—частоте ларморовой прецессии. Частота осциллятора может быть легко измерена с точностью до 0,01%. Поэтому точность в определении величины g лимитируется мсключительно точностью измерения магнитного поля.

Если для градуировки магнитного поля используются атомные переходы, то напряжённость поля, определяемая по известному

^{*)} Не следует смешивать отклоняющее поле с однородным полем.

гиромагнитному отношению электрона и частоте наблюдённой атомной линии, может быть измерена с точностью до 0,03%. Точность, с которой может быть измерена сверхтонкая структура основных состояний атомов щелочных металлов, определяется точностью показаний гетеродинного частотомера, которая немного больше, чем 0,01%. Почти для всех атомных переходов половинная ширина линий настолько мала, что не оказывает влияния на точность измерений.

Если известна с достаточной точностью величина g для какоголибо ядра, можно измерить величину g для другого ядра с ещё более высокой степенью точности, если наблюдать соответствующие две резонансные кривые при одной и той же установке магнитного поля.

Точность подобных измерений ограничивается тем обстоятельством, что в большинстве случаев молекулярные взаимодействия значительно уширяют резонансные линии. При этом оказывается трудным не только точно определить местоположение минимума, но также и установить резонансное соотношение между частотой осциллирующего поля и частотой прецессии, поскольку природа внутримолекулярных взаимодействий ещё до конца не понята.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В таблицах V и VI приведены результаты измерений резонансным методом магнитных моментов и расстояний между уровнями сверхтонкой структуры. Величины g во второй колонке таблицы V даны без диамагнитной поправки. Эти поправки приведены в пятой колонке. Они увеличивают значения магнитных моментов. В третьей колонке таблицы VI приведены расстояния между уровнями сверхтонкой структуры основных состояний атомов (в волновых числах), причём для c было принято значение 2,99776.10¹⁰ c m/cew.

Разумеется, эти таблицы не являются полной сводкой результатов работ по определению магнитных моментов ядер и исследованию сверхтонкой структуры. Здесь приведены лишь результаты, полученные с помощью магнитного резонансного метода. Желающих получить более полные данные отсылаем к статье Бэте и Бечера ^{B2} в «The Reviews of Modern Physics». Эти авторы приводят также таблицы спинов ядер и резюме работ, опубликованных к тому времени.

Водород ^{K1}, K2, R7, M9

Гиромагнитное отношение для ядра H¹ было определено путём измерения частоты его ларморовой прецессии в молекулах HD, KOH, NaOH и из магнитного дипольного взаимодействия двух протонов, составляющих молекулу водорода.

Величины, полученные этими двумя путями, в пределах экспериментальных ошибок хорошо согласуются друг с другом. Наиболее точное определение магнитного момента протона произведено в экспериментах с гидроокисями щелочных металлов. Для величины *g* было получено значение 5,5791 ± 0,0016. Так как спин протона

8 УФН, т. XXXIV, вып. 1

Таблица V

Ядро	Наблюдённое значение g	Спин І	Магнитный момент	Диамагнит- ная поправ- ка (%)
H1 H2 L16 L17 Be9 B10 B11 C18 N14 N15 F29 Na22 A127 C135 C137 K89 K40 K41 K783 Rb35 Rb35 Rb35 Rb35 Rb35 Rb35 B135 Ba135 Ba137	5.5791 \pm 0.0016 0.8565 \pm 0.0014 0.8213 \pm 0.0005 2.1688 \pm 0.0010 0.784 \pm 0.003 0.598 \pm 0.003 1.791 \pm 0.005 1.402 \pm 0.004 0.403 \pm 0.002 0.560 \pm 0.006 5.250 \pm 0.005 1.4765 \pm 0.0015 1.4765 \pm 0.0015 1.4765 \pm 0.0015 1.4765 \pm 0.002 0.454 \pm 0.002 0.454 \pm 0.002 0.454 \pm 0.001 0.2148 0.536 \pm 0.003 1.822 \pm 0.001 0.2148 0.536 \pm 0.003 1.822 \pm 0.001 0.731 \pm 0.002 0.554 \pm 0.01 0.731 \pm 0.002 0.554 \pm 0.02	1/2 1 3/2 3/2 1^*) 3/2 $1/2^*$) $1/2^*$) 1/2 3/2 $5/2^*$) $5/2^*$) 3/2 3/2 3/2 3/2 3/2 3/2 3/2 3/2 3/2	$\begin{array}{r} +2 & 7896 \\ +0,8565 \\ -0.8213 \\ +3,2532 \\ -1,176 \\ +0,98 \\ +2.626 \\ +0,7.11 \\ +0,403 \\ 0,280 \\ +2.625 \\ +2,215 \\ +3,630 \\ +1.368 \\ +1 & 136 \\ +0.391 \\ -1,290 \\ +0,215 \\ -0,96/**) \\ +1,340 \\ +2,733 \\ +5,49 \\ +5,50 \\ +2,558 \\ +0,831 \\ +0,929 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0\\ 0\\ 0\\ 0\\ 0.01\\ 0.02\\ 0.03\\ 0.03\\ 0.03\\ 0.04\\ 0.06\\ 0.06\\ 0.06\\ 0.10\\ 0.14\\ 0.16\\ 0.16\\ 0.16\\ 0.16\\ 0.38\\ 0.39\\ 0.39\\ 0.58\\ 0.58\\ 0.58\\ 0.58\\ 0.58\\ 0.58\\ 0.68\\ 0.68\\ \end{array}$

Моженты ядер, измеренные с помощью магнитного резонансного метода

равен 1/2, магнитный момент равен 2,7896 ядерных магнетона. Момент протона определён с точностью, превосходящей все до сих пор произведённые измерения магнитных моментов других ядер. Величина g для дейтона была определена в экспериментах с молекулами HD и D₂. Было весьма точно измерено отношение $\frac{\mu_P}{\mu_D}$, которое оказалось равным 3,2570 ± 0,001. Зная μ_p , получаем из этого отношения для магнитного момента дейтона величину: 0,8565 ядерного магнетона.

Изучая радиочастотные ротационные спектры молекул H_2 , HD и D_2 , Рамсей нашёл, что ротационные магнитные моменты этих молекул в первом ротационном состоянии равны соответственно 0,879 \pm \pm 0,007; 0,660 \pm 0,005 и 0,441 \pm 0,003 ядерного магнетона. Он определил также диамагнитную поправку для H_3 и зависимость её от ориентации момента молекулы водорода, находящейся в первом

**) Неопубликованный предварительный результат.

^{*)} Спин ядра достоверно не известен.

Таблица VI

	Δν	
Атом	$ce\kappa^{-1} \cdot 10^{-6}$	см — 1
Li ⁶	$\begin{array}{c} 228,22\\ 803.54\pm0,04\\ 1771.75\pm0,07\\ 461,75\pm0,02\\ 1285,7\pm0.1\\ 254,62\pm0,02\\ 3035,7\pm0.2\\ 6834,1\pm1,0\\ 11387\pm4\\ 11413\pm3\\ 9192,6\pm0,5 \end{array}$	0,007613 0,026805 0,059102 0,(15403 0,042887 0,008474 0,10127 0,22797 0,3799 0,3807 0,30565

Расстояния между уровнями сверхтонкой структуры основных состояний атомов щелочных металлов и индия, измеренные с помощью магнитного резонансного метода

ротационном состоянии. Из анализа радиочастотных спектров молекул HD и D₂ были определены некоторые константы внутримолекулярных взаимодействий. Наиболее интересным из них является взаимодействие квадрупольного момента дейтона с неоднородным электрическим полем молекулы. Для квадрупольного момента дейтона было получено значение 2,73 · 10⁻²¹ см².

Наличие у дейтона квадрупольного момента приводит к выводу, что основное состояние дейтона является не S-состоянием, а смесью состояний ${}^{8}S_{1}$ и ${}^{8}D_{1}$. Основываясь на этом, Рарита и Швингер^{R8} вывели выражение, позволяющее вычислить магнитный момент нейтрона, если известно отношение ${}^{\mu p}_{\mu D}$. Вычисленный таким образом μ_{n} оказался равным —1,911 \pm 0,001. Точность зависит здесь исключительно от экспериментальных ошибок в определении μ_{p} и μ_{D} . При простом вычитании, μ_{D} — μ_{n} , для μ_{n} получается значение — 1,933.

Эти результаты могут быть сравнены с экспериментально найденным Альварецом и Блохом^{A1} значением для магнитного момента свободного нейтрона, равным —1,935 <u>+</u>0,02. Однако точность, достигнутая Альварецем и Блохом, является ещё недостаточной, чтобы такое сравнение могло послужить проверкой предсказаний теории *).

^{*)} Неданно Арнольд и Робертс [Phys. Rev. 70, 766 (1946)], комбини ум метолику Альвареца и Блоха с мегодом идерной индукции, измерили с большей точно тью отношения μ_D и μ_n . Полученные ими данные превосходно согласуются с результатами Рарита и Швингера. (Прим. переводчика.)

Литий ^{R6, R5, K7}

Ядерные резонансные кривые для изотопов лития были получены в экспериментах с молекулами LiF, LiC1, LiBr, LiJ и Li₂. Резонансные минимумы оказались глубокими и узкими. Гиромагнитное отношение для Li⁶ имеет значение 0,8213 \pm 0,0005 и для Li⁷ 2,1688 \pm \pm 0,0010. Спин Li⁶ равен 1, спин Li⁷ равен $\frac{8}{2}$. Таким образом, магнитные моменты равны соответственно 0,8213 и 3,2532 ядерных магнетона.

Отношение магнитных моментов двух изотопов было весьма точно определено путём наблюдения соответствующих резонансных кривых при одной и той же установке поля. Для отношения $\frac{\mu \ Li^{\gamma}}{\mu \ Li^{0}}$ получено значение 3,9601 \pm 0,0015. Δ [×] для основного состояния Li⁶ было определено путём изучения зеемановских линий в полях от 0,25 до 1,5 гаусса. Δ [×] для Li⁷ было определено по зееман-эффекту в поле напряжённостью 0,15 гаусса и путём исследования линий, характеризуемых переходом Δ ^F = 0, $\Delta m = \pm 1$ при напряжённости магнитного поля 3800 гаусс. Для Li⁶ Δ [×] = (228,22 \pm 0,01) · 10⁶ cex⁻¹, для Li⁷ Δ [×] = (803,54 \pm 0,04) · 10⁶ cex⁻¹.

Для величины отношения $\frac{\mu_7}{\mu^8}$, вычисленной по формуле

$$\frac{\mu_{7}}{\mu_{6}} = \frac{[^{1}](2I+1)]_{7}}{[2I/(2I+1)]_{6}} \frac{\Delta v_{7}}{\Delta v_{6}},$$

получается значение 3,9610 ± 0,0004. Превосходное согласие этого результата с приведёнными выше данными прямых измерений свидетельствует о том, что сверхтонкая структура в этом случае обусловливается исключительно магнитным взаимодействием момента ядра с внешними электронами.

Бериллий^{К8}

Ядерная резонансная кривая для Ве⁹ была получена на молекулах NaF·BeF, и κ F·BeF.. Для *g* получено значение 0,784 \pm 0,003. Магнитный момент ядра оказался отрицательным. Экспериментальных данных, позволяющих однозначно определить спин ядра, пока нет. Теоретическое рассмотрение ^{R9}, учитывающее отрицательный знак магнитного момента, приводит с большой степенью вероятности к спину, равному ⁸/... Если принять это значение, получим для магнитного момента величину —1,76.

Бор^{М'0}

Величина g для изотопов бора измерена из резонансных кривых, полученных на тетраборатах и метаборатах щелочных металлов.

Для $B^{10}g = 0,598 \pm 0,003$, для $B^{11}g = 1,791 \pm 0,005$. Спины этих ядер не измерены.

Теоретические соображения ^{R9, F1, S1} дают для B^{10} спин 1, для B^{11} — спин $\frac{8}{2}$. Если принять эти значения для спинов, получим для магнитного момента B^{10} величину 0,598, для B^{11} — величину 2,686

Углерод Н3

Результаты экспериментов с наименее распространённым изотопом углерода опубликованы недавно Хэйем. Резонансные кривые были получены с молекулами КСN и NaCN, причём пучок был обогащён изотопом С¹³. Для g получено значение 1,402 <u>+</u> 0,004. Спин С¹³ с определённостью неизвестен. Хотя анализ интенсивностей линий полосатого спектра ^{Т3} показывает, что спин ⁸/₂ более вероятен, чем ¹/₂, простые теоретические соображения ^{R9} в сочетании с результатами Хэйя делают предпочтительным спин ¹/₂, а не ⁸/₂. Если принять спич равным ¹/₂, получим для магнитного момента величину 0,701.

А зот ^{К9, <u>7</u>22}

Резонансные кривые для N¹⁴ наблюдались с молекулами LiCN, NaCN, KCN. Резонансные кривые для N¹⁵ наблюдались с обогащённым этим изотопом пучком из молекул N. Знак магнитного момента N¹⁵ нельзя считать установленным с достоверностью.

Для N¹⁴ $g=0,403 \pm 0,002$, для N¹⁵ $g=0,560 \pm 0,006$. Спин N¹⁴ равен 1, спин N¹⁵ равен $1/2^{W2, K5}$. Магнитные моменты равны 0,403 и 0,280 соответственно.

Фтор^{R6, R5}

Резонансные кривые для F получены с молекулами LiF, NaF и KF. С пучком из NaF получаются глубокие и узкие минимумы. $g = 5,250 \pm 0,005$. Так как спин ядра равен 1/2, магнитный момент равен 2,625. Натрий ^{M8, K9}

Резонансные кривые для Na получены с пучками из молекул NaF, NaCN, Na₂. Различие между резонансными кривыми, полученными в этих трёх случаях, весьма примечательно. В случае NaF резонансные минимумы широки и невелики: падение интенсивности в минимуме составляет всего 4%. В случае NaCN резонансные ми-

нимумы значительно уже, а падение интенсивности в минимуме составляет 9%. В случае Na₈ минимумы очень узки: их половинные ширины сравнимы с таковыми для водорода и лития. Падение интенсивности в минимуме доходит до 55%. Это различие обусловлено различием во внутримолекулярных взаимодействиях, имеющих место в перечисленных молекулах. Во всех трёх случаях, однако, для величины g было получено одно и то же значение: 1,4765 ± 0,0015. Поскольку спин ядра равен $\frac{8}{2}$, магнитный момент оказывается равным 2,215.

Расстояние между уровнями сверхтонкой структуры для основного состояния атома натрия определено по линиям, характеризуемым переходами $\Delta F = 0$, $\Delta m = \pm 1$ при напряженности поля 5000 гаусс. Оно оказалось равным $(1771,75 \pm 0,07) \cdot 10^6$ сек⁻¹.

117

ДЖ. Б. М. КЕЛЛОГГ И С. МИЛЛМАН

Алюминий^{М7}

Ядерные резонансные кривые для A1 были получены с молекулами NaCl AlCl₃ и KCl AlCl₃ $g = 1,452 \pm 0,004$.

Сопоставление этого результата со значениями, вычисленными по формуле Гаудсмита в предположении разных спинов и на основе экспериментальных данных о сверхтонкой структуре, заимствованных из работ Джексона и Куна^{J1} и Хейдена и Ритчла^{H4}, приводит к значению спина⁵/₂. Тогда магнитный момент равен 3,630.

Хлор^{К6, S3}

Резонансные кривые для изотопов хлора были получены с молекулярными пучками из LiCl и RbCl. Для Cl⁸⁵ g = 0,547, для Cl⁸⁷ g=0,454. Из полосатых спектров для спинов обоих изотопов получено значение $\frac{5}{2}$ E², S². Исходя из этих значений спинов, получим для магнитных моментов величины: 1,368 для Cl⁵ и 1,136 для Cl³⁷. Следует, однако, иметь в виду, что определение таких больших спинов, как $\frac{5}{2}$, из полосатых спектров нельзя считать достоверным.

Калий^{Z', К9}

Ядерные резонансные кривые для K^{89} наблюдались с пучками из молекул K_2 . Для *g* получено значение 0,260 \pm 0,001. Так как спин равен $^{8}/_{2}$, магнитный момент равен 0,391. Для других менее распространённых изотопов калия аналогичные ядерные резонансные кривые не наблюдались. Атомные радиочастотные спектры изучены для каждого из трёх изотопов. Случай K^{39} подробно рассмотрен выше.

Для основного состояния атома $\tilde{K}^{39} \Delta v = (461,75 \pm 0,02) \times 10^6$ сек⁻¹. Расстояние между линиями сверхтонкой структуры для K^{41} было измерено по зеемановскому расщеплению в полях от 0,15 до 0,5 гаусса. Оно оказалось равным (254,02 \pm 0,02) $\cdot 10^6$ сек⁻¹. Так как спины K^{41} и K^{39} одинаковы, мы можем использовать отношение величин Δv двух этих изотопов и известную нам величину магнитного момента K^{41} . Для него получается эначение 0.215.

Радиочастотный спектр K⁴⁰ изучался Захариасом²¹ в разных магнитных полях. Он определил спин ядра, оказавшийся равным 4, измерил Δ_{ν} для основного состояния с точностью, сравнимой с точностью измерений этой величины для изотопов K³⁹ и K⁴¹, и с достоверностью показал, что магнитный момент K⁴⁰ отрицательный. Вся его работа проделана с естественной смесью изотопов, в которой K⁴⁰ составляет всего лишь $\frac{1}{8000}$ часть. Для Δ_{ν} было получено значение (1235,65 ± 0,1) · 10⁶ сек⁻¹. Магнитный момент K⁴⁰ может быть определён из отношения величин Δ_{ν} для K⁴⁰ и K⁸⁹ и известного магнитного момента K³⁹. В результате для магнитного момента K⁴⁰ получена величина — 1,290.

Криптон

Ревонансная кривая для криптона получена Рэзерфордом и Келлоггом (не опубликовано). Величина g для Kr⁸⁸ равна 0,2148. Спин с определённостью неизвестен, но по всей вероятности равен ⁹/. Магнитный момент отрицателен.

Рубидий М8, К6

Ядерные резонансные кривые для рубидия были изучены на молекулах Rb₂. Резонансные линии оказались довольно широкими, благодаря чему большая точность в определении g не могла быть достигнута.

Для Rb⁸⁶ g=0,536 ±0,003, для Rb⁸⁷ g=1,822 ±0,006. Магнитные моменты равны 1,340 и 2,733 соответственно. Отсюда отно- $\frac{\mu_{87}}{\mu_{85}}$ равно 2,038 <u>1</u> 0,010. Величины $\Delta \nu$ для основных состояшение ний этих атомов были определены по частотам линий, характеризуемых переходами $\Delta F = 0$, $\Delta m = \pm 1$ в сильном магнитном поле.

Для $Rb^{85} \Delta v = (3035,7+0,2) \cdot 10^6$ сек⁻¹, для $Rb^{87} (6837,1+$ +1,0).106 сек-1. Исходя из величин Ду и спинов, можно вычислить отношение магнитных моментов обоих изотопов. Оно оказывается равным 2,0261 + 0,0033. Таким образом, в пределах экспериментальных ошибок это значение отношения $\frac{\mu_{87}}{\mu_{85}}$ согласуется со значением, полученным из измерений магнитных моментов ядер.

Инлий Н!, Н2

Радиочастотные спектры основных состояний атомов индия для линий, характеризуемых переходами $\Delta F = 0$, $\Delta m = \pm 1$, наблюдались для In¹¹⁸ и In¹¹⁶. Результаты показывают, что спины обоих изотопов равны ⁹/₉. Отношение величин Δ_ν для основных состояний атомов In¹¹⁵ и In¹¹³ равно 0,00224 + 0,00010. Этой же величине равно и отношение магнитных моментов обоих изотопов. Для In¹¹⁵ Ду равно (11413 + 3) · 10⁶ сек - 1, а магнитный момент равен 5,49 + 0,04 ядерного магнетона. Магнитные моменты обоих изотопов положительны.

Цезий^{К9}

Резонансные кривые для цезия были получены с молекулами CsF, CsCl и Cs₂· $g = 0,731 \pm 0,002$. Так как спин равен $\frac{1}{2}$, для магнитного момента получается значение 2,558. Сверхтонкая структура основного состояния была измерена путём изучения линий, соответствующих переходам $\Delta F = 0$, $\Delta m = \pm 1$ в полях напряжённостью около 1300 гаусс. Ду оказалось равным (9192,6 + 0,5) · 10⁶ сек-1.

119

Барий Нз

Резонансные кривые для нечётных изотопов бария наблюдал Хэй с пучками из атомного бария. Так как электронный момент в этом случае равен нулю, взаимодействия между электронами и ядром нет. Резонансные минимумы, как и следовало ожидать, оказались узкими. Для Ва¹⁸⁵ $g = 0.554 \pm 0.002$, для Ва¹⁸⁷ $g = 0.619 \pm 0.002$.

Из данных спектроскопии достоверно известно, что спины обоих изотопов равны ⁸/,, что даёт для магнитных моментов значения 0,831 и 0,929.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- A1. L. W. Alwarez and F. Bloch, Phys. Rev. 57, 111 (1940). B1. A. W. Benson and R. A. Sawyer, Phys. Rev. 52, 1127 (1937). B2. H. A. Bethe and R. F. Bacher, Rev. Mod. Phys. 8, 82 (1936). B3. F. Bloch and A. Siegert, Phys. Rev. 57, 522 (1940). B4. G. Breit and I. I. Rabi, Phys. Rev. 38, 2182 (1931). C1. V. W. Cohen, Phys. Rev. 46, /13 (1934). D1. S. Dushman and C. G. Forind, Phys. Rev. 17, 7 (1921). E1. A. Ellet and R. M. Zabel, Phys. Rev. 37, 1102 (1931). E2. A. Elliot Proc. Roy. Soc. A 127, v38 (1930). E3. I. Estermann und O Stern, Zeits. f. Phys. 85, 17 (1933). F1. E. Flenberg and E. Wigner, Phys. Rev. 51, 95 (1937). F2. M. Fox and I. I. Rabi, Phys. Rev. 48, 746 (1935) F3. R. G. J. Fraser, "Molecular rays" (The Macmillan Company, New-

- F3. R. G. J. Fraser, "Molecular rays" (The Macmillan Company, New-York, 1931).
- F4. R. G. J. Fraser, "Moleular beams" (Chemical Publishing Company, New-York, 1938).

- P.4. N. G. J. 14301, Molecular Deams (Chemical Fublishing Company), New-York, 1938).
 F5. R. Fricsh and O. Stern, Zeits. f. Physik, 85, 4 (1933).
 G1. W. Gerlach and O. Stern, Ann. d. Physik, 74, 673 (1924).
 G2. G. J. Gorter, Physica, 3, 995 (1936).
 G3. A. N. Guthrie, Phys. Rev. 49, 868 (1936).
 G4. P. Guttinger, Zeits. f. Physik, 73, 169 (1931).
 H1. T. C. Hardy, Phys. Rev. 59, 686 (1941).
 H2. T. C. Hardy and S. Millman, Phys. Rev. 61, 459 (1942).
 H3. R. H. Hay, Phys. Rev. 60, 75 (1941).
 H4. M. Heyden and R. Ritschl, Zeits, f. Physik, 108, 739 (1938),
 H5. R. D. Hutotoon and A. Ellet, Phys. Rev. 49, 581 (1936).
 J1. D. A. Jackson and H. Kuhn, Proc. Roy. Soc. A 164, 48 (1938).
 J2. T. H. Johnson, Phys. Rev. 31, 103 (1928).
 K1. J. M. B. Kellogg, I. I. Rabi, N. F. Ramsey, Jr. and J. R. Zacharias, Phys. Rev. 56, 728 (1939).
 K2. J. M. B. Kellogg, I. I. Rabi and J. R. Zacharias, Phys. Rev. 57, 677 (1940).
 K3. J. M. B. Kellogg, I. I. Rabi and J. R. Zacharias, Phys. Rev. 57, 677 (1940).
 K4. F. Knauer and O. Stern, Zeits, F. Physik 53, 766 (1929).

- Kev. 50, 472 (1505). K4. F. Knauer and O. Stern, Zeits. F. Physik 53, 766 (1929). K5. H. Kruger, Zeits. f. Physik 111, 467 (1939). K6. P. Kusch and S. Millman, Phys. Rev. 56, 527 (1939). K7. P. Kusch, S. Millman and I. I. Rabi, Phys. Rev. 57, 765 (1940). K8. P. Kusch, S. Millman and I. I. Rabi, Phys. Rev. 55, 66 C 66€ (1939). K9. P. Kusch, S. Millman and I. I. Rabi, Phys. Rev. 55, 1176
- (1939).

- M1. E. Majorana, Nuovo Cimento 9, 43 (1932).
- M2. J. H. Manley, Phys. Rev. 49, 921 (1936). M3. J. H. Manley, and S. Millman, Phys. Rev. 51, 19 (1937). M4. S. Millman, Phys. Rev. 47, 739 (1935). M5. S. Millman, Phys. Rev. 55, 628 (1939). M6. S. Millman, and M. Fox, Phys. Rev. 50, 220 (1936).

- Mo. S. Millman, and M. Fox, Fnys. Rev. 50, 220 (1950). M7. S. Millman and P. Kusch, Phys. Rev. 56, 303 (1939). M8. S. Millman and P. Kusch, Phys. Rev. 58, 438 (1940). M9. Millman and P. Kusch, Phys Rev. 60, 91 (1941). M10. S. Millman, P. Kusch and I. I. Rabi, Phys. Rev. 56, 165 (1939). M11. S. Millman, I. I. Rabi and J. R. Zacharias, Phys, Rev. 53, 384 (1938).
- N1. A. Nordsieck, Phys. Rev. 58, 310 (1940).
- Pl. P. N. Powers, Phys. Rev. 54, 827 (1938).
- R1. I. I. Rabi, Phys. Rev. 49, 324 (1936).
- R2. I. I. Rabi, Phys. Rev. 51, 652 (1937).
- R3. I. I. Rabi and V. W. Cohen, Phys. Rev. 46, 707 (1934). R4. I. I. Rabi, J. M. B. Kellogg and J. R. Zacharias, Phys. Rev. 46, 157 (1934). R5. I. I. Pabi, S. Millman, P. Kusch and J. R. Zacharias,
- Phys. Rev. 53, 526 (1939). R6. I. I. Pabi, J. R. Zacharias, S. Millman and P. Kusch, Phys.
- Rev. 53, 318 (19.8).

- Rev. 36, 516 (1255). R7. N. F. Ramsey, Jr., Phys, Rev. 58, 226 (1940). R8. W. Rarita and J. Schwinger, Phys Rev. 59, 436 (1941). R9. M. E. dose and H. A. Bethe, Phys. Rev. 51, 205 (1937). S1. R. G. Sachs, Phys. Rev. 55, 825 (1939). S2. E. F. Shrader, Phys. Rev. 58, 475 (1940). S3. E. F. Shrader, S. Millman and P. Kusch, Phys. Rev. 58, 925. (1940). (1940).

- (1940).
 S4 O. Stern, Zeits. f. Physik, 7, 249 (1921).
 S5. A. F. Stevenson, Phys. Rev. 58, 1(61 (1940).
 T1. I. B. Taylor, Zeits. f. Physik, 57, 242 (1929).
 T2. H. C. Torrey, Phys. Rev. 59, 293 (1941).
 T3. C. H. Towner and W. R. Smythe, Phys. Rev. 56, 1210 (1939).
 W1. G. C. Wick, Zeits f. Physik, 85, 25 (1933).
 W2. R. W. Wood and G. H. Dicke, J.Chem. Phys. 8, 351 (1940).
 Z1. J. R. Zacharias, Phys. Rev. 61, 270 (1942).
 Z2. J. R. Zacharias and J. M. B. Kellogg, Phys. Rev. 57, 579. (1940). (1940).