

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

НОБЕЛЕВСКИЕ ЛЕКЦИИ ПО ФИЗИКЕ 1977 ГОДА

538.11

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА — КЛЮЧ К ПОНИМАНИЮ МАГНЕТИЗМА^(*)

Дж. Ван-Флек

О существовании веществ с магнитными свойствами было известно уже со времен почти доисторических, однако только в XX веке стало ясно, как и почему химический состав и кристаллическая структура оказывают влияние на магнитную восприимчивость. Пионерские работы Эрстеда, Ампера, Фарадея и Джозефа Генри выявили в XIX веке тесную взаимосвязь между электричеством и магнетизмом. Классические уравнения электромагнитного поля, полученные Максвеллом, проложили путь для беспроволочного телеграфа и радио. В начале нынешнего века вторая Нобелевская премия по физике была присуждена Зееману и Лоренцу, соответственно, за открытие и объяснение в рамках классической теории так называемого нормального эффекта Зеемана. Полуэмпирические теории Ланжевена и Вейсса представляют собой другую примечательную раннюю попытку описать магнетизм на атомном уровне. Ланжевен¹ в 1905 г. предположил специально для описания парамагнетизма, что магнитный момент, которым обладает атом или молекула, имеет постоянное значение, и его распределение в пространстве определяется больцмановским законом. То, что такая изящная в своей простоте идея не пришла в голову какому-нибудь физiku раньше, кажется сегодня почти неправдоподобным, тем более, что Больцман разработал свою знаменитую статистическую теорию за четверть века до этого. Согласно модели Ланжевена средняя намагниченность, даваемая N элементарными магнитными диполями величины μ в поле H , определяется выражением

$$M = \frac{N\mu \int \int \cos \theta e^{\mu H \cos \theta / kT} d\omega}{\int \int e^{\mu H \cos \theta / kT} d\omega} = NL \left(\frac{\mu H}{kT} \right), \quad (1)$$

где $L(x) = \text{cth}(x) - (1/x)$. При обычных температурах и напряженностях поля можно считать, что аргумент x функции Ланжевена мал по сравнению с единицей. Тогда $L(x) = x/3$, и равенство (1) сводится к условию

$$M = N \cdot \frac{\mu^2}{3kT} H. \quad (2)$$

При этом магнитная восприимчивость χ обратно пропорциональна температуре; именно это соотношение десятью годами ранее было экспери-

^(*) Van Vleck J. H. Quantum Mechanics. The Key to Understanding Magnetism: Nobel Lecture. 8 December 1977.—Перевод Р. И. Кугеля.

© The Nobel Foundation 1978.

© Перевод на русский язык,
Главная редакция физико-математической
литературы издательства «Наука»,
«Успехи физических наук», 1979.

ментально получено для кислорода Пьером Кюри ², и поэтому называется законом Кюри.

Для объяснения диамагнетизма Ланжевен учел ларморовскую прецессию электронов вокруг направления магнитного поля, получив следующую формулу для диамагнитной восприимчивости:

$$\chi = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \sum_i \langle r_i^2 \rangle, \quad (3)$$

где $\langle r_i^2 \rangle$ — среднее квадратичное значение радиуса орбиты электрона, а суммирование проводится по всем электронам в атоме. Важным следствием из (3), в основном согласующимся с экспериментом, является независимость диамагнитной восприимчивости от температуры, если только размеры орбит не меняются.

Двумя годами позднее другой французский физик Пьер Вейсс ³ предположил, что эффективное поле, действующее на атом или молекулу, — это приложенное внешнее поле, дополненное таинственным внутренним или молекулярным полем, пропорциональным величине намагниченности. При этом аргумент функции Ланжевена становится равным $\mu (H + qM)/kT$, а не $\mu H/kT$, и вместо (2) получаем

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N\mu^2}{3k(T - T_c)}, \quad (4)$$

где $T_c = Nq\mu^2/3k$. Поскольку правая часть (4) обращается в бесконечность при $T = T_c$, модель Вейсса предсказывает существование точки Кюри, ниже которой устанавливается ферромагнетизм. Эта модель также дает довольно хорошее качественное описание многих ферромагнитных явлений. Несмотря на многие ее успехи, имелась некая трудность, непреодолимая с точки зрения классической электродинамики. А именно, коэффициент q в выражении для молекулярного поля qM оказался порядка $4\pi/3$, а для описания наблюдаемых значений T_c требовалось, чтобы он был порядка 10^3 .

Существовала, однако, трудность еще более серьезная. Если применять классическую динамику и статистическую механику последовательным образом, то весьма простой расчет, который я не стану здесь воспроизводить, хотя его и можно провести всего в несколько строк, показывает, что диамагнитный и парамагнитный вклады в восприимчивость в точности компенсируют друг друга. Итак, вообще не должно было бы быть никакого магнетизма. Это было, по-видимому, впервые отмечено Нильсом Бором ⁴ в его докторской диссертации в 1911 г., являющейся, возможно, наиболее разочаровывающей публикацией за все время существования физики. Это, может быть, было одной из причин, побудивших Бора порвать с традицией и выдвинуть свою знаменитую теорию спектра водорода в 1913 г. Этот год может рассматриваться как начало того, что называется старой квантовой теорией атомной структуры, которая использовала классическую механику, дополненную квантовыми условиями. В ней квантовался, в частности, момент количества движения, и соответственно магнитный момент атома, что было экспериментально подтверждено в опытах Штерна и Герлаха ⁵ с молекулярными пучками. Поэтому больше не имелось непрерывного статистического распределения значений дипольного момента, существенного для доказательства отсутствия магнетизма в классической теории. Когда Ланжевен предположил, что магнитный момент атома или молекулы имеет фиксированное значение μ , он квантовал систему, не осознавая этого, подобно тому как в мольеровском «Мещанине во дворянстве» мсье Журден говорил прозой всю жизнь, не отдавая себе в этом отчет, и был переполнен радостью, узнав, что он

делал нечто столь возвышенное. Магнетизм может быть качественно понят в терминах незаполненных электронных оболочек, и в связи с этим мне бы хотелось привести следующее высказывание Бора: «Говоря коротко, изучение магнитных свойств элементов длинных периодов дает нам яркую иллюстрацию того, как в симметричной при прочих условиях внутренней структуре атома вначале образуется, а потом заживает рана». Однако с течением времени становилось все более ясно, что старая квантовая теория может давать количественно верные результаты, касающиеся энергетических уровней или спектральных частот, только для водорода. Один историк науки назвал начало 20-х годов временем кризиса квантовой теории, но я бы охарактеризовал эту эпоху как эпоху крушения иллюзий и разочарования, в противоположность тем надеждам, которые были столь велики в годы, непосредственно следующие за 1913-м.

Создание в 1926 г. квантовой механики дало, наконец, настоящий ключ к количественному пониманию магнетизма. Мне не стоит говорить подробно о чудесном совпадении трех достижений: открытия матричной формы квантовой механики Гейзенбергом и Борном, альтернативной, но эквивалентной ей волновой механики де Бройля и Шрёдингера, и введения спина электрона Уленбеком и Гаудсмитом. Квантовой механики без спина и без принципа Паули было бы явно недостаточно — оказалось бы невозможным понять даже структуру периодической системы и большинство магнитных явлений. Первоначально спин был чем-то типа дописка к математической схеме, но в 1928 г. Дирак все объединил в своей знаменитой системе четырех уравнений первого порядка. Чтобы подчеркнуть важность квантовомеханической революции, лучше всего процитировать часто упоминаемую фразу из одной ранней работы Дирака, которая гласит: «Общая теория квантовой механики теперь почти завершена. Фундаментальные физические законы, необходимые для математической теории большей части физики и всей химии, таким образом, известны полностью».

Было естественно, что, имея наконец в своем распоряжении ключ к правильному анализу того, что происходит внутри атома, сразу многие физики воспользуются им для применения к какой-нибудь конкретной проблеме. Поэтому не удивительно, что четыре разных исследователя вычислили в практически одновременно опубликованных работах ⁶ восприимчивость вращающейся двухатомной молекулы с постоянным дипольным моментом, который мог быть или электрическим, или магнитным, в зависимости от того, рассматривается электрическая или магнитная

Таблица I

Значения постоянной C в соотношении $\chi = CN\mu^2/kT$

Значение C	Название теории и год ее создания
1/3	Классическая (1905)
1,54	Квантовая, с целочисленными значениями квантов (1921)
4,57	Квантовая, с полуцелыми значениями квантов (1924)
1/3	Квантовая механика (1926)

восприимчивость. Я был одним из этих четырех. Другими были Крониг, Маннбах и мисс Менсинг, работавшая в сотрудничестве с Паули. Новая механика, как показано в табл. I, счастливым образом сохранила множитель 1/3 в формуле Ланжевена (или в соответствующем выражении, полученном в электрическом случае Дебаем). Таким образом, окончилось недоумение со старой квантовой механикой, в которой половина кванта

давала лучшие результаты для спектров, хотя для разумного применения идей Бора 1913 г. требовались целые числа.

Существуют три распространенных парамагнитных газа, а именно O_2 , NO_2 и NO . Я вначале рассматриваю NO , поскольку среди этих трех газов у него самое интересное поведение. В 1926 г. Роберт Малликен, который обладал шестым чувством при нахождении энергии молекул из данных о спектральных линиях, сделал вывод, что основное состояние молекулы NO — это $^2\Pi$ -состояние, две компоненты которого отделены друг от друга примерно на 122 см^{-1} , но он не был уверен, что этот дублет нормальный, а не инвертированный. Я попытался вычислить восприимчивость NO

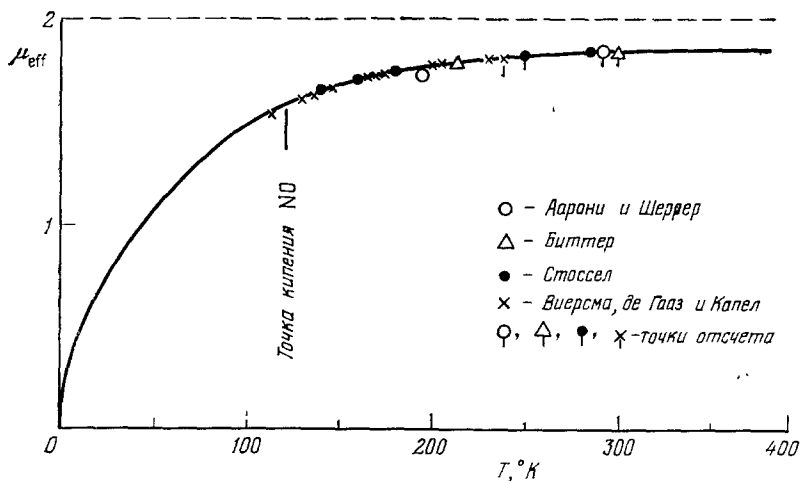


Рис. 1. Величина эффективного магнитного момента молекулы окиси азота (в единицах магнетона Бора $\beta = \hbar e / 4\pi m c$) как функция температуры.

Если бы выполнялся закон Кюри, график представлял бы собой горизонтальную прямую.

на основе малликеновских энергетических уровней и нашел ⁷, что наблюдаемая восприимчивость при комнатной температуре может быть объяснена в предположении о нормальной структуре дублета, т. е. компонента $^2\Pi_{1/2}$ находится ниже, чем $^2\Pi_{3/2}$. Я не был полностью убежден, что совпадение является реальным, а не кажущимся, поскольку квантовая механика молекул была тогда в младенческом состоянии. Если бы теория была правильной, должны были бы наблюдаться отклонения от закона Кюри, и, таким образом, измерения температурной зависимости имели бы решающее значение. К моему удивлению, эксперименты по проверке этого предсказания были выполнены в трех различных лабораториях разных стран мира, причем в каждой из них достигалась более низкая температура, чем в предыдущей ⁸. Как показано на рис. 1, согласие с теорией было обнадеживающим. Ординатой на рис. 1 служит не сама восприимчивость, а эффективный магнетон μ_{eff} , определяемый как $\chi = N\mu_{\text{eff}}^2 \beta^2 / 3kT$, где β — магнетон Бора $\hbar e / 4\pi m c$. Непостоянство μ_{eff} есть мера отклонения от закона Кюри.

Мои расчеты по NO заставили меня задуматься над общими условиями, при которых закон Кюри должен быть справедлив или несправедлив. Я отметил тот факт, на который в те ранние годы часто не обращали внимание, что для правильного вычисления восприимчивости даже в слабых полях необходимо знать энергию стационарных состояний или статистическую сумму с точностью до второго порядка по напряженности поля H , что соответствует учету зееман-эффекта как первого, так и второго порядка.

Энергия стационарного состояния есть

$$E_i = E_i^{(0)} + E_i^{(1)}H + E_i^{(2)}H^2 + \dots,$$

а правильная формула для восприимчивости такова:

$$\chi = \frac{N}{\sum_i \rho_i} \sum_i \left(\frac{E_i^{(1)2}}{kT} - 2E_i^{(2)} \right) \rho_i, \quad (5)$$

где $\rho_i = \exp(-E_i^{(0)}/kT)$. Согласно теории возмущений

$$E_i^{(1)} = \langle i | \mu_H | i \rangle, \quad E_i^{(2)} = \sum_j \frac{|\langle i | \mu_H | j \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (i \neq j), \quad (6)$$

где $h\nu_{ij}$ — это интервал энергий $E_i^{(0)} - E_j^{(0)}$, на котором определен $\langle i | \mu_H | j \rangle$ — матричный элемент магнитного момента в направлении поля H . Из (5) и (6) можно получить ⁷ результаты, представленные в табл. II.

В связи со сказанным выше необходимо понять, что рассматриваются только $h\nu_{ij}$, находящиеся в интервале энергий, проходимом $\langle i | \mu_H | j \rangle$,

Т а б л и ц а II

Поведение восприимчивости в различных ситуациях

- а) χ пропорционально $1/T$, если все $|h\nu_{ij}| \ll kT$;
- б) χ не зависит от T , если все $|h\nu_{ij}| \gg kT$;
- в) $\chi = A + (B/T)$, если все $h\nu_{ij}$ либо $\gg kT$, либо $\ll kT$;
- г) нет простой зависимости χ от T , если $|h\nu_{ij}|$ сравнимо с kT .

который из-за правил отбора зачастую оказывается меньшим, чем полный размер области заполненных энергетических уровней.

При поверхностном рассмотрении уравнения (5) можно сделать вывод, что случай а) не реализуется, если существует эффект Зеемана второго порядка, однако это не так. Поскольку

$$h\nu_{ij} = -h\nu_{ji}, \quad |\langle i | \mu_H | j \rangle|^2 = |\langle j | \mu_H | i \rangle|^2,$$

различные члены в (5) могут быть сгруппированы таким образом, чтобы они содержали множитель $(\rho_j - \rho_i) |h\nu_{ij}|$, приблизительно равный $(\rho_i + \rho_j)/2kT$, если $|h\nu_{ij}| \ll kT$. Тот факт, что $h\nu_{ij}$ выпало из рассмотрения, показывает, что даже если знаменатели в формуле (6) для поправок к энергии второго порядка по теории возмущений будут очень малы, в выражении для восприимчивости не произойдет ничего катастрофического.

Молекула NO, как мы видели, демонстрирует поведение, отвечающее ситуации г). С другой стороны, O_2 и NO_2 — это примеры случая а), и поэтому они подчиняются закону Кюри. Восприимчивость кислорода ведет себя так, как будто спин его молекулы ($S = 1$) совершенно с ней не связан. В самом деле, спин связан с молекулой таким образом, что эффект Зеемана оказывается не первого, а второго порядка, однако это усложнение несущественно для восприимчивости, поскольку энергия связи по порядку величины равная 2 см^{-1} , мала по сравнению с kT . Третий распространенный парамагнитный газ, NO_2 , должен иметь восприимчивость, отвечающую свободному спину $1/2$, поскольку эта молекула имеет нечетное число электронов. Когда я сделал это предсказание, имеющиеся данные с ним не согласовывались, однако новые магнитные измерения,

проведенные по моему предложению Хэвенсом в Висконсине, ликвидировали это несоответствие ⁹.

В 1925 г. Хунд написал статью ¹⁰ о восприимчивости редкоземельных соединений, которая была высшим достижением эмпиризма старой квантовой теории. Он использовал фактор Ланде (тогда еще феноменологический) и правило Хунда, в согласии с которым состояние с наименьшей энергией имеет максимальный спин и максимальное значение L , возможное при этом спине S . Тогда это правило было интуитивным предположением, но теперь физики обосновывают его, исследуя узловые точки волновой функции. Он получил, таким образом, формулу для восприимчивости

$$\chi = \frac{N\beta^2 I(I+1)g_I^2}{3kT},$$

и нашел, что это выражение необычайно хорошо согласуется с экспериментом для всех соединений трехвалентных редких земель, за исключением тех из них, которые содержали Sm или Eu. В 1928 г. Лапорт ¹¹ указал,

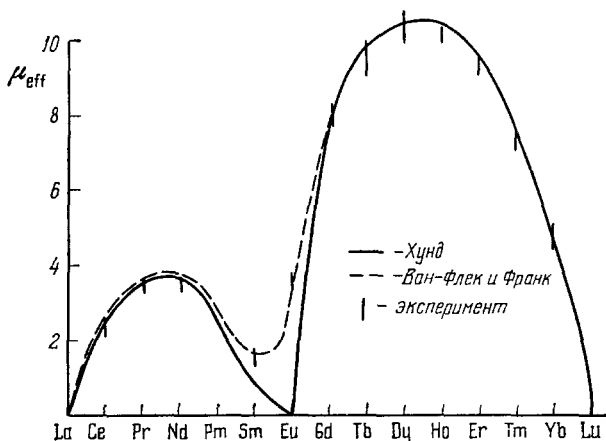


Рис. 2. Эффективный магнитный момент (в единицах β) при комнатной температуре для ряда трехвалентных ионов с конфигурациями $4f^0, 4f^1, 4f^2, \dots, 4f^{14}$.

что именно у этих двух ионов структура мультиплета такова, что расстояние по энергии, отделяющее наименьшую компоненту мультиплета от ближайшей к ней, невелико по сравнению с kT . Поэтому он просуммировал хундовское выражение для χ по всем значениям I из мультиплета с больцмановским весовым фактором. Но даже при этом он не смог поднять восприимчивость до значений, найденных экспериментально. Когда я читал его статью, мне пришло

в голову, что, возможно, причина расхождения кроется в том, что в энергии не учитывались члены второго порядка. Поэтому мисс Франк и я проделали соответствующие вычисления ¹², и согласие с экспериментом было достигнуто, что показано на рис. 2. Причина, по которой Хунд смог получить согласие с экспериментом для других редких земель, заключалась в том, что эмпирическое выражение для энергии с точностью до членов первого порядка совпадало с истинным квантовомеханическим, и что членами второго порядка можно было пренебречь, не допуская при этом слишком большой ошибки. Последнее имело место, поскольку расстояние по энергии, отделяющее наименьшую компоненту мультиплета от соседней, велико везде, кроме Sm^{3+} и Eu^{3+} , а члены второго порядка содержат эту разность энергий в знаменателе. Поскольку Sm^{3+} и Eu^{3+} , в отличие от других редкоземельных ионов, отвечают случаю г) табл. II, у солей, содержащих эти ионы, должны наблюдаться отклонения от закона Кюри. Это действительно подтверждалось в рамках того ограниченного количества экспериментальных данных, которое имелось в то время.

В 1930 и 1931 гг. значительная часть времени ушла у меня на написание книги «Теория электрической и магнитной восприимчивости», кото-

рая вышла в 1932 г.¹³ Я ставил целью включить в эту книгу основные теоретические представления, развитые к моменту ее написания. Помимо того, что я уже упоминал, в начальный период существования квантовой механики были получены и другие важные результаты в области теории магнетизма. Гейзенберг¹⁴ развеял тайну, окружавшую, к тому времени уже двадцать лет, молекулярное поле Вейсса. Он показал, что оно возникает в результате эффектов обмена, объединяющего различные магнитные атомы, что обеспечивает необходимое сильное взаимодействие между спинами. Среди других заметных достижений теории до 1932 г. была работа Ландау¹⁵ о диамагнетизме свободных электронов, в которой он показал, что бесспиновые свободные электроны имеют небольшую диамагнитную восприимчивость в противоположность нулевому результату, даваемому классической механикой. Паули¹⁶ показал, что спиновый момент электронов проводимости приводит только к малой парамагнитной восприимчивости, практически не зависящей от температуры. Эта статья была примечательной, поскольку в ней статистика Ферми — Дирака впервые применялась к твердому телу. Если бы использовалась статистика Больцмана, то получилась бы большая восприимчивость, подчиняющаяся закону Кюри.

С другой стороны, были некоторые важные результаты, полученные немного позднее, которые я поэтому не сумел включить в свою книгу. Первая работа Нееля по антиферромагнетизму появилась в 1932 г., а в более поздние годы он рассмотрел важное его видоизменение, названное ферромагнетизмом, при котором антипараллельные диполи имеют неравную величину и поэтому не компенсируют друг друга, а это может в результате приводить к ферромагнитному поведению¹⁷. Было дано также теоретическое объяснение эффекта де Гааза — ван Альфена (Пайерлс¹⁸), появилась работа Блоха 1932 г.¹⁹ о ширине границ (теперь называемых стенками Блоха), разделяющих домены в ферромагнитных материалах. Структура соответствующих доменов была объяснена и уточнена Ландау и Лифшицем два года спустя²⁰.

В 1930 г. я получил субсидию из фонда Гуггенхайма для исследований и поездки по Европе. Я провел большую часть времени в Германии, но в научном отношении наиболее плодотворной частью путешествия была прогулка с Крамерсом вдоль одного из каналов около Утрехта. Он рассказал мне про свою теорему²¹ о вырождении в молекулах с нечетным числом электронов и, кроме того, о длинной статье Бете²², касающейся применения теории групп для нахождения квантовомеханических уровней энергии атомов или ионов, находящихся под действием кристаллического поля; в моей книге я только качественно описал роль кристаллического поля, подчеркнув тот факт, что оно может в значительной степени подавить орбитальную часть магнитного момента в солях элементов группы железа.

В процессе написания книги у меня не было ни времени, ни сил для того, чтобы пытаться провести количественные расчеты. Мне очень повезло в том отношении, что с конца 1931 г. у меня было два стажера из Англии, Уильям (ныне лорд) Пенни и Роберт Шлапп. Я предложил им провести расчеты соответственно для солей редкоземельных элементов и элементов группы железа. Основная идея при описании потенциала кристаллического поля предельно простая: считается, что на магнитный ион действует не только приложенное магнитное поле, но вдобавок еще и статическое поле, которое рассматривается как результат приближенного учета сил, действующих на данный ион со стороны других атомов в кристалле. Вид кристаллического потенциала зависит от типа кристаллической симметрии. Для некоторых наиболее распространенных типов

симметрии члены низшего порядка по x, y, z есть соответственно

$$A(x^2 + y^2 - 2z^2) \text{ — для аксиальной, тетраэдрической и гексагональной симметрии,} \quad (7a)$$

$$Ax^2 + By^2 - (A + B)z^2 \text{ — для ромбической симметрии,} \quad (7б)$$

$$D(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4) \text{ — для кубической симметрии.} \quad (7в)$$

Если потенциал удовлетворяет уравнению Лапласа, то A, B, D — константы, однако из-за зарядового перекрытия они могут быть функциями радиуса.

4f-электроны, ответственные за магнетизм редких земель, заключены во внутренней части атома, и поэтому испытывают только слабое влияние кристаллического поля. Общий формализм, развитый мною в 1927 г., который иллюстрируется табл. II, показывает, что хорошим приближением является рассмотрение атома как свободного, если только расщепление энергетических уровней в кристаллическом поле мало по сравнению

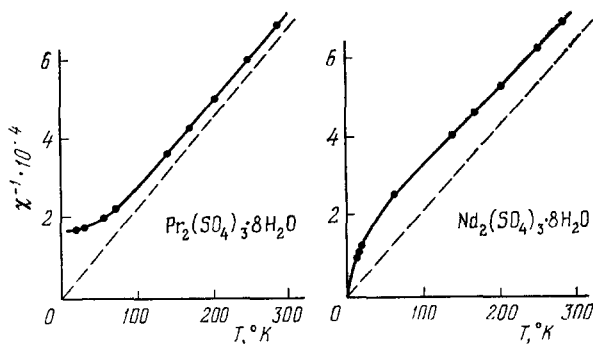


Рис. 3. Величина обратной восприимчивости как функция температуры для двух редкоземельных соединений, содержащих соответственно четное и нечетное число электронов.

с kT . Это условие довольно хорошо выполняется для редких земель при комнатной температуре, что объясняет успех теории Хунда. При низких температурах включение кристаллического потенциала обычно необходимо, и поэтому Пенни использовал его при интерпретации существующих экспериментальных данных, главным образом данных Кабреры и Беккереля. Рис. 3 взят из оригинальной работы Пенни и Шлаппа²³. По оси ординат отложена величина обратной восприимчивости. В результате для Nd^{3+} следует ожидать, что при $T \rightarrow 0$ эта величина стремится к нулю, поскольку Nd^{3+} — это ион с нечетным числом электронов, и даже при $T = 0$ существует крамеровское вырождение, приводящее к эффекту Зеемана первого порядка и присутствию в восприимчивости члена $1/T$. С другой стороны, для четного иона Pr^{3+} достаточно несимметричное поле должно полностью снять вырождение (случай б) в табл. II), и восприимчивость остается конечной при приближении к $T = 0$. Эта разница четко представлена на двух графиках рис. 3.

Результаты теории кристаллического поля оказываются особенно впечатляющими, будучи примененными к элементам группы железа, образуя при этом основу большей части того, что может быть названо современной магнетохимией. Кристаллический потенциал здесь гораздо больше, чем для редких земель, и оказывается столь сильным, что в значительной степени замораживает орбитальную часть магнитного момента даже при комнатной температуре. Шлапп обнаружил, что для объяснения магнитного поведения элементов группы железа требуется большое кристаллическое поле с симметрией, близкой к кубической (но обычно отличающейся от нее).

Каждый раз, когда я читаю статью Шлаппа и Пенни²⁴, меня поражает, до какой степени она содержит все основные составляющие современной теории кристаллического поля, хотя впоследствии появились лучшие количественные оценки параметра D в (7в). Например, был объяснен тот факт, что большинство солей никеля являются почти изотропными в магнитном отношении и подчиняются закону Кюри вплоть до весьма низких температур, в то время как соответствующие соли кобальта в высшей степени анизотропны, и их поведение сильно отличается от закона Кюри. Однако какое-то время мы думали, что здесь имеется трудность и несоответствие. Давайте остановимся более внимательно на ионах в F -состоянии. В поле, близком к кубическому, F -состояние расщепится так, как показано на рис. 4. Если глубже всех лежит невырожденный уровень (см. рис. 4), то орбитальный момент полностью заморожен и должна существовать почти полная изотропия. С другой стороны, если рис. 4 окажется перевернутым и если компоненты a , b , c основного уровня не совпадают благодаря отклонениям от кубической симметрии и поэтому имеют различные больцмановские множители, то анизотропия будет значительной. Поэтому весьма различное поведение никеля и кобальта может быть объяснено, если предположить, что рис. 4 непосредственно описывает ситуацию в Ni^{++} , а в случае Co^{++} его надо перевернуть «вверх ногами».

Расчеты Шлаппа тогда работали прекрасно. Однако это казалось нам какое-то время глубоко нечестной процедурой, поскольку требовало изменения знака D . Но однажды меня буквально озаарило, что простое вычисление, основанное на инвариантности шпура, показывает, что картина расщепления действительно оказывается перевернутой при переходе от никеля к кобальту, несмотря на то, что константа D практически не меняется.

Статья²⁵, в которой я опубликовал этот результат, — самая любимая из многих написанных мною статей, поскольку в ней содержался весьма простой расчет, и тем не менее она вносила согласованность и разумность в нерегулярные на первый взгляд изменения магнитных свойств от иона к иону.

Соли элементов группы железа, которые я рассматривал, например, $Co(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, имеют координационное число, равное 6. Простой электростатический расчет, проделанный Гортером²⁶, показывает, что константа D в (7в) должна менять знак, когда координационное число становится равным 4, а не 6, и тогда рис. 4 будет описывать Co^{++} , а перевернутый рис. 4 — Ni^{++} . Кришнан и Мукерджи экспериментально подтвердили в 1937 г. это теоретическое предсказание²⁷. Они приготовили некоторые соединения кобальта с четверной координацией, которые имеют прекрасный голубой цвет кобальтовой краски, и обнаружили, что их анизотропия и в самом деле гораздо меньше, чем у розовых соединений с координационным числом, равным 6.

В 1935 г. я опубликовал статью²⁸, в которой расширил и обобщил в двух отношениях примитивную теорию кристаллического поля, разработанную несколькими годами ранее Пенни, Шлаппом и мною. Во-пер-

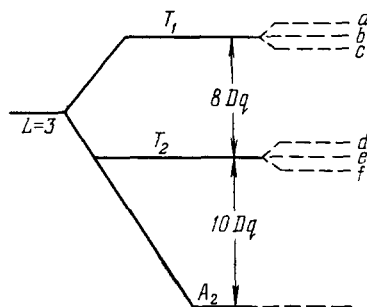


Рис. 4. Уровни энергии, отвечающие различным орбитальным состояниям для F -конфигурации в поле с симметрией, близкой к кубической.

Расщепления $a - b - c$ и $d - e - f$ обязаны своим существованием только отклонениям от кубической симметрии. Величина Dq связана с константой D из (7в) соотношением $Dq = 2D \langle r^4 \rangle / 105$.

вых, я показал, что классификация Бете для энергетических уровней в соответствии с типом симметрии остается верной, даже если позволить электронам частично заполненных оболочек иногда покидать центральный парамагнитный атом, чтобы «взглянуть» на диамагнитные атомы, окружающие его. Говоря на более техническом языке, волновая функция электрона включает в себя малые члены, отвечающие подобным экскурсиям.

Это обобщение соответствует использованию молекулярных, а не атомных орбиталей. Следуя Бальхаузену²⁹, принято обозначать эту более общую модель теорией поля лигандов, а не кристаллического поля, поскольку химики иногда называют соседние атомы, окружающие центральный ион, лигандами. Использование теории поля лигандов, в отличие от теории кристаллического поля, может быть охарактеризовано как допущение небольшого вклада ковалентности.

Другое изменение, внесенное мною в обычную теорию, заключалось в том, что, как оказалось, при определенных условиях уровни могут настолько сильно расщепляться кристаллическим полем, что нарушается

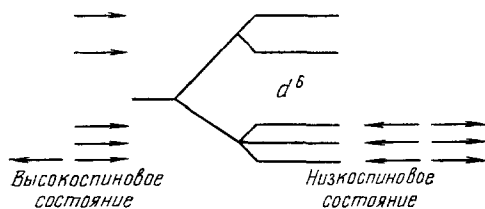


Рис. 5. На диаграмме в центре рисунка представлено расщепление отдельного $3d$ -уровня в поле преимущественно кубической симметрии.

Стрелками обозначено заполнение различных уровней в кристаллическом поле, а также направления каждого из спинов в случае иона, имеющего шесть $3d$ -электронов. Ситуация в левой части рисунка отвечает выполнению правила Хунда, а правая часть дает пример того, что происходит, если понижение энергии в кристаллическом поле настолько велико, чтобы нарушить это правило.

правило Хунда, согласно которому наименьшее состояние обладает максимальной мультиплетностью, допустимой принципом Паули. Подобная ситуация схематически показана на рис. 5 для случая конфигурации d^6 . Согласно правилу Хунда наименьшим состоянием является 6S ($S = 2$), а для этого требуется, чтобы среди пяти штарковских компонент мультиплета все, кроме одной, были заполнены однократно, подобно тому как это изображено на левой части рис. 5. Однако очевидно, что энергия в кристаллическом или лигандном полях меньше, если три низшие штарковские компоненты двукратно заполнены электронами с анти-

параллельными из-за принципа Паули спинами. Но тогда результирующее значение спина будет равно нулю, рассель-саундеровская связь разрушается, и часть энергии, не связанная с кристаллическим полем, становится больше. Эти два случая, представленные слева и справа на рис. 5, иногда называются высокоспиновыми и низкоспиновыми состояниями. Когда оказывается, что восприимчивость соединения находится в соответствии с низкоспиновой, а не с высокоспиновой ситуацией, это иногда может быть интересно химикам. Это показывает, что межатомная связь сильна, поскольку она достаточно велика, чтобы нарушить правило Хунда. Начиная с работы Полинга и Корьелла 1936 г.³⁰, этот магнитный критерий использовался даже для изучения химического поведения железа в крови. Например, ион феррогемоглобина имеет высокое и низкое значения спина, 2 и 0, соответственно, в присутствии молекул H_2O и O_2 . Я должен обязательно упомянуть, что до моей собственной работы Полинг³¹ также подчеркнул роль ковалентности для магнетизма и тот факт, что иногда может реализоваться низкоспиновое, а не высокоспиновое состояние. Однако, по моему мнению, метод парных электронных связей, употреблявшийся им, является без некоторых модификаций менее гибким и реалистичным, чем метод молекулярных орбиталей, которым пользовался я.

В 1937 г. Ян и Теллер ³² доказали замечательную теорему о том, что при наличии в кристалле вырождения или совпадения уровней, обусловленных симметрией, лиганды испытывают действие сил, которые искажают структуру кристалла, понижая таким образом и симметрию, и энергию.

Я понял, что эффект Яна — Теллера должен иметь важное влияние на магнитную восприимчивость, и опубликовал в 1939 г. статью по этому поводу ³³. Влияние ян-теллеровских искажений на энергию очень похоже на влияние молекулярных колебаний. Поэтому я смог применить проведенные мной вычисления двояко, используя их также в теории парамагнитной релаксации, обусловленной спин-решеточным взаимодействием. Вся моя деятельность до тех пор была в первую очередь связана со статическими восприимчивостями, но когда я в 1938 г. посетил Лейден, Гортер привлек мой интерес к поведению восприимчивости при радиочастотах и к связанным с ним проблемам релаксации ³⁴. В выдающейся пионерской работе, написанной в 1932 г., Валлер ³⁵ показал, что возможна передача энергии между магнитной и фононной системами из-за модуляции дипольной энергии, обусловленной колебаниями решетки, а немного позднее Гайтлер и Теллер, Фирц, а также Крониг ³⁶ показали, что возможен аналогичный релаксационный эффект, обычно большей величины, из-за колебательной модуляции энергии, связанной с кристаллическим потенциалом. Я проделал более подробный точный расчет ³⁷ численных значений времен релаксации, которые следовало ожидать для ионов титана, хрома и железа. В целом согласие с экспериментом было довольно плохое. Пытаясь объяснить хотя бы одну из причин этого несоответствия, я предположил в другой статье ³⁸ существование того, что обычно называется фононным узким горлом. Идея заключается в том, что благодаря закону сохранения энергии только часть всех фононов, соответствующая узкой области частот, может обмениваться энергией со спиновой или магнитной системой. Из-за своей ограниченной теплоемкости эти фононы легко насыщаются и приобретают ту же температуру, что и спиновая система, если только не учитывать ангармонических процессов, связывающих их с другими типами колебаний, или перехода избыточной энергии в окружающую среду, которая служит термостатом. Следовательно, процесс релаксации может быть значительно более медленным, чем оказалось бы при другом способе расчета.

Рассказанное подводит меня к годам второй мировой войны, когда в области фундаментальных исследований было сделано очень мало. Даже перед войной число физиков, интересующихся магнетизмом, было весьма ограниченным, как из-за того, что вообще в мире было мало физиков-теоретиков, так и потому, что существовало много различных областей, где могла бы быть применена квантовая механика. Поэтому я редко сталкивался с проблемами дублирования работ других физиков, за исключением расчетов вращающегося диполя, которые я упоминал в начале лекции, и некоторого перекрытия с Кронигом по вопросам парамагнитной релаксации. В качестве примера довольно спокойного темпа развития исследований я бы мог упомянуть, что хотя первые успешные эксперименты по адиабатическому размагничиванию были проведены в Калифорнии Жюком ³⁹ еще в 1935 г., первая попытка интерпретировать эти эксперименты в свете теории кристаллического поля была сделана только в статье Хебба и Перселла ⁴⁰, опубликованной в 1937 г., которая была, в сущности, семестровой работой в моем курсе магнетизма, посещавшемся только двумя студентами. Вскоре после войны темп исследований по магнетизму изменился в целом очень резко. Разработка радара во время войны привела к созданию аппаратуры и инструментов для радиоспектроскопии, кото-

рые позволяли работать в ранее почти нетронутой области низких частот. Значительно интенсивнее стала развиваться с улучшением аппаратуры инфракрасная и оптическая спектроскопия твердого тела. В области теории во многих центрах, особенно в Японии, проводились расчеты кристаллического поля и поля лигандов, значительно более подробные и громоздкие, чем в работах моей группы в Висконсине в 30-е годы.

По отношению к редким землям предвоенный период может быть описан как эра водных сульфатов редких земель, так как скудные результаты магнитных измерений того времени были получены в основном на этих соединениях. Эти вещества неприятны, в частности, тем, что они имеют очень сложную кристаллическую структуру, с восемью редкоземельными ионами в элементарной ячейке. Однако рентгеноструктурный анализ ⁴¹, в результате которого была получена эта разочаровывающая информация, тогда не был еще проделан и поэтому Пенни и Шлапп получили теоретическую кривую, показанную на рис. 3, сделав за неимением лучшего упрощающее предположение, что локальное кристаллическое поле имеет кубическую симметрию и одинаково для всех парамагнитных ионов. Несомненно, истинный локальный потенциал более сложен. Даже на сегодняшний день еще не было сделано попытки заново вычислить параметры кристаллического поля для водных сульфатов редких земель, как из-за теоретических сложностей, так и из-за недостатка новой экспериментальной информации.

Наиболее исчерпывающий анализ параметров кристаллического поля существует в настоящее время для этилсульфатов $(\text{Re}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \times 9\text{H}_2\text{O})$, у которых имеется только один ион в элементарной ячейке и которые являются магнитно разбавленными. Один важный результат заключается в том, что высшие члены в разложении кристаллического потенциала оказываются гораздо более существенными, чем думали раньше. Эти этилсульфаты имеют гексагональную симметрию. Если бы оказались важными только члены второго порядка, то кристаллический потенциал имел бы простой вид (7а), но на самом деле существуют также важные члены четвертого и шестого порядка, например, типа $(x \pm iy)^6$. Иногда возникает вопрос, насколько разумными и надежными являются параметры кристаллического поля, полученные из спектроскопических данных, однако в этой области Куком с сотрудниками ⁴² проведены весьма обнадеживающие магнитные измерения. Они измеряли восприимчивость в направлениях параллельном и перпендикулярном гексагональной оси и обнаружили, как показано на рис. 6, что экспериментальные результаты исключительно хорошо согласуются с теоретической кривой, рассчитанной с использованием параметров кристаллического поля, полученных из спектроскопических данных ⁴³.

Одним из наглядных достижений, связанных со спектроскопией твердого тела, был первый оптический лазер, сконструированный Мейманом ⁴⁴ в 1960 г. По явному совпадению в нем использовались переходы между теми же энергетическими уровнями в рубине, которые интерпретировались в терминах теории кристаллического поля Финкельштейном и мною ⁴⁵ в 1940 г. Циники, конечно, могут утверждать, что наша теоретическая классификация энергетических уровней имеет такое же отношение к успешному созданию лазера, как название, данное ранее какой-нибудь звезде — к последующим астрофизическим исследованиям. Все-таки, наверное, справедливо то, что любое теоретическое понимание природы и времен релаксации различных энергетических уровней в твердом теле может немного помочь экспериментаторам.

Особенно обрадовали меня более точные измерения времен спин-решеточной релаксации, проделанные в различных лабораториях ⁴⁶. Они

подтвердили реальность эффекта фононного узкого горла. Была также подтверждена пропорциональность времен релаксации в определенном температурном интервале T^{-9} , которую я предсказал для солей с крамеровским вырождением и достаточно разбавленных в магнитном отношении, чтобы не существовало узкого горла.

1946 год принес открытие ядерного магнитного резонанса независимо Перселлом, Торри и Паундом, а также Блохом, Хансеном и Паккардом⁴⁷. Мне не нужно говорить вам, какую огромную важность приобрела область ядерного магнетизма, благодаря как своему фундаментальному значению для науки, так и удивительным техническим приложениям.

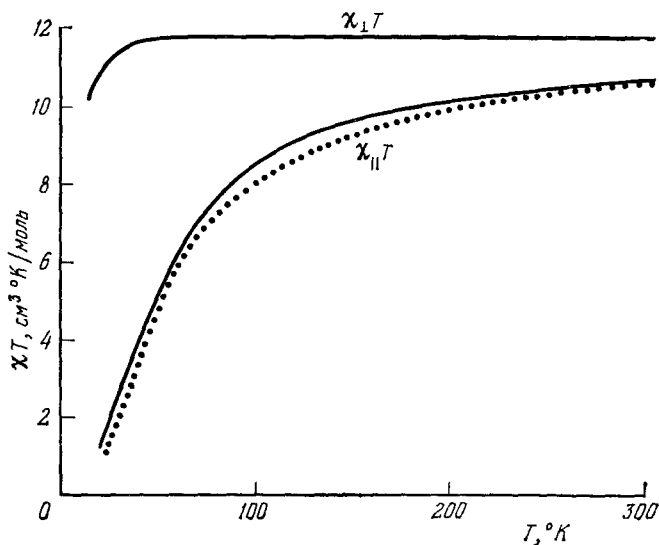


Рис. 6. Произведение восприимчивости на температуру для этилсульфата эрбия как функция температуры для направлений параллельного и перпендикулярного гексагональной оси.

Пунктиром обозначены результаты измерений восприимчивости, полученные Куком, Лаземби и Дирком⁴²; сплошные кривые рассчитаны теоретически с использованием параметров кристаллического поля, взятых из работы Эрата⁴³.

Спектрометр для ядерного магнитного резонанса стал стандартным инструментом в любой лаборатории, где занимаются аналитической химией, полностью вытеснив горелку Бунзена, использовавшуюся в ранних исследованиях. Измерения наведенной сверхтонкой структуры дают количественный критерий вклада ковалентности в теории молекулярных орбиталей, или поля лигандов. Мои собственные исследования были довольно мало связаны с ядерным магнетизмом, но в 1948 г. Перселл спросил, смогу ли я объяснить теоретически ширины линий, которые они с Пейком⁴⁸ наблюдали в резонансе на ядре F в CaF_2 . Мне пришлось в голову, что это может быть сделано, если применить метод моментов, разработанный Валлером в 1932 г. Предсказанная величина среднего квадрата ширины линий и ее зависимость от направления в целом очень хорошо согласовывалась с экспериментом. Единственное отличие этого расчета⁴⁹ среднего квадрата дипольного уширения по сравнению с тем, который провел Валлер, заключалось в том, что он рассматривал ширину линий в слабом магнитном поле, в то время как в экспериментах Пейка и Перселла энергия диполя мала по сравнению с зеэмановской энергией, а это требует «обрезания» гамильтониана, т. е. пренебрежения определенными членами. Годом ранее я также использовал метод моментов Валлера в связи с объясне-

нием некоторых аномальных на первый взгляд форм линий в ряде лейденских экспериментов по дисперсии парамагнитной восприимчивости. В 1947 г. Гортер был приглашенным профессором в Гарварде, и однажды утром, придя в лабораторию, мы обнаружили, что за эту ночь мы оба пришли к заключению, что явление должно объясняться эффектом, который обычно называется обменным сужением линий. Гортер сделал этот вывод на основе интуитивной картины, когда спиновые волны, обусловленные обменом, портят когерентность дипольного взаимодействия подобно кинетическому сужению, рассматривавшемуся Бломбергом, Перселлом и Паундом в связи с ядерным магнитным резонансом в жидкостях ⁵⁰. Я, в свою очередь, использовал более математический подход, показав, что обмен увеличивает четвертый, а не второй момент, сужая таким образом

линию. Результатом была наша с Гортером совместная статья ⁵¹.

До сих пор я почти ничего не говорил о ферромагнетизме, отчасти потому, что я сам в основном занимался парамагнетизмом и из-за того, что вопрос о ферромагнетизме в металлах очень сложен, поскольку они являются проводниками. Годами велись бесконечные споры о том, какой моделью лучше пользоваться, причем часто каждый исследователь старался проталкивать свои взгляды с пылом религиозного фанатика ⁵². В первоначальной модели Гейзенберга ¹⁴ спины, ответственные за ферромагнетизм, не могли перемещаться с атома на атом, в то время как в зонной картине, развитой Стонером ⁵³, электроны, не-

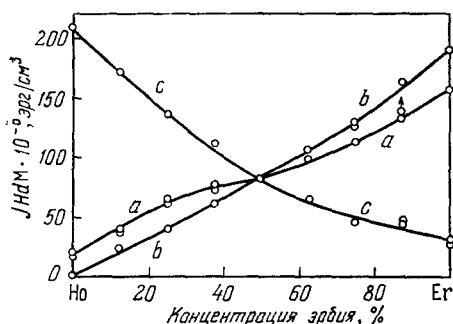


Рис. 7. Энергия намагничивания для сплавов с различным содержанием Nd по отношению к Er.

Три кривые сняты для трех различных направлений и совпадали бы в отсутствие магнитной анизотропии. Мерой последней является разность между ординатами этих трех кривых.

сущие свободный спин, могли беспрепятственно двигаться по металлу без всякой корреляции между их относительными положениями, поскольку эффекты обмена аппроксимировались молекулярным полем, не учитывающим подобную корреляцию. Несомненно, истина находится где-то посередине, и мне в качестве первого приближения всегда нравилась некоторая компромиссная модель, которая может быть названа моделью минимальной полярности ⁵⁴. В никеле, например, согласно этой модели есть непрерывный переход электронов между конфигурациями d^{10} и d^9 , но нет примеси d^8 , d^7 и т. д., так как они приводят к росту корреляционной энергии.

Дифракция нейтронов — это новый очень мощный метод, позволяющий обнаружить, как атомные магниты располагаются друг относительно друга. Она привела к удивительному и эффектному открытию того, что в некоторых материалах, в частности, в редкоземельных металлах элементарные магниты внутри данного домена не смотрят все в одну сторону, а движутся при перемещении от атома к атому по поверхности конуса, по спирали или другим волнообразным способом ⁵⁵. Эти вещества могут быть ферромагнитными в одной температурной области и антиферромагнитными в другой. Этот странный тип магнетизма иногда называется геликоидальным магнетизмом. Большинство редкоземельных металлов принадлежит к этому классу, и интерпретация экспериментальных результатов запутана и трудна, несмотря на то обстоятельство, что $4f$ -электроны только в малой степени участвуют в проводимости, в отличие от $3d$ -электронов железа и никеля. Я не принимал участия в теоретической

разработке какой-либо из этих проблем, за исключением, пожалуй, одного вопроса, связанного с магнитной анизотропией. Когда я участвовал в конференции по квантовой химии, организованной профессором Лёвдином во Флориде в 1971 г., Бозорт сообщил о некоторых своих измерениях магнитной анизотропии сплавов Но—Ег. Он обнаружил, что значения анизотропии чистого гольмия и эрбия приблизительно равны по величине и противоположны по знаку, и анизотропия пропадает, если взять равные количества Но и Ег (см. рис. 7). Я в конце концов догадался, что в точности то же свойство сферических гармоник, которое объясняло переворачивание рис. 4 при переходе от Co^{++} к Ni^{++} , объясняет также⁵⁶ обратный знак анизотропии Но по сравнению с Ег, а из этого с очевидностью следует, что вклады Но и Ег взаимно уничтожаются в 50%-ной смеси. Так иногда может быть все же полезна простейшая теория, хотя, вообще говоря, по мере того как течет время и экспериментаторы открывают все более и более экзотические магнитные явления, становится необходимой все более высокая степень математической изощренности. Об этом вы узнаете из лекций Андерсона и сэра Невилла Мотта, но тем не менее можно сказать, что квантовая механика — это ключ к пониманию магнетизма. Когда человек входит с этим ключом в первую из комнат, за ней имеется еще много неизвестных комнат, но это всегда универсальный ключ, который отпирает каждую дверь.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Langevin P.— J. de Phys., 1905, t. 4, p. 1778; Ann. Chim. Phys., 1905, t. 5, p. 70.—(Перевод второй статьи: Ланжевен П. Избранные труды.— М.: Изд-во АН СССР, 1960.— С. 364.)
2. Curie P.— Ann. Chim. Phys., 1895, t. 5, p. 289.—(Перевод: Кюри П. Избранные труды.— М.—Л.: Наука, 1966.— С. 121.)
3. Weiss P.— J. de Phys., 1907, t. 6, p. 667.
4. Bohr N. Dissertation.— 1911.— Доказательство обращения восприимчивости в нуль в случае классической статистики независимо получила несколько отличающимся методом мисс Ван-Левен (van Leeven J. H. Dissertation.— Leiden: 1919; J. de Phys., 1921, t. 2, p. 361); два метода доказательства приведены на с. 24 книги¹³.
5. Gerlach W., Stern O.— Zs. Phys., 1922, Bd. 9, S. 349.
6. Mensing L., Pauli W.— Phys. Zs., 1926, Bd. 27, S. 509. De L. Kronig R.— Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1926, v. 12, p. 488. Mannebach C.— Phys. Zs., 1926, Bd. 27, S. 563. Van Vleck J. H.— Nature, 1926, v. 118, p. 226.
7. Van Vleck J. H.— Nature, 1927, v. 119, p. 670; Phys. Rev., 1927, v. 29, p. 727; 1928, v. 31, p. 587.
8. Bitter F.— Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1929, v. 15, p. 632. Aharoni J., Scherrer P.— Zs. Phys., 1929, Bd. 58, S. 749. Wiersma E. C., de Haas W. J., Capel W. H.— Comm. Phys. Lab. Leiden Univ., 1930, v. 19, No 212b.
9. Havens G. G.— Phys. Rev., 1932, v. 43, p. 992.
10. Hund F.— Zs. Phys., 1925, Bd. 33, S. 855.
11. Laporte O.— Ibid., 1928, Bd. 47, S. 761.
12. Van Vleck J. H., Frank A.— Phys. Rev., 1929, v. 34, p. 1494, 1625. Frank A.— Ibid., 1932, v. 39, p. 119; 1935, v. 48, p. 765.
13. Van Vleck J. H.— The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities.— Oxford: Clarendon Press, 1932.
14. Heisenberg W.— Zs. Phys., 1928, Bd. 49, S. 619.
15. Landau L. D.— Zs. Phys., 1930, Bd. 64, S. 629.— (Перевод: Ландау Л. Д. Собрание трудов.— М.: Наука, 1969.— Т. 1, с. 47.) Teller E.— Zs. Phys., 1931, Bd. 67, S. 311.
16. Pauli W.— Ibid., 1927, Bd. 41, S. 81.
17. Néel L.— Ann. de Phys., 1936, t. 5, p. 256; 1932, t. 17, p. 64.
18. Peierls R.— Zs. Phys., 1933, Bd. 81, S. 186.
19. Bloch F.— Ibid., 1932, Bd. 74, S. 295.
20. Landau L. D., Lifschitz E. M.— Phys. Zs. Sowjetunion, 1935, Bd. 8, S. 153; то же: Ландау Л. Д. Собрание трудов.— М.: Наука, 1969.— Т. 1, с. 128.

21. Kramers H. A.— Proc. Amsterdam Acad., 1930, v. 33, p. 959; то же: Collected Works.— P. 522.
22. Bethe H.— Ann. d. Phys., 1929, Bd. 3, S. 133.
23. Penney W. G., Schlapp R.— Phys. Rev., 1932, v. 41, p. 194.
24. Schlapp R., Penney W. G.— Ibid., 1932, v. 42, p. 666.
25. Van Vleck J. H.— Ibid., 1932, v. 41, p. 208.
26. Gorter C. J.— Ibid., 1932, v. 42, p. 487.
27. Krishnan K. S., Mookherji A.— Ibid., 1937, v. 51, p. 428, 774.
28. Van Vleck J. H.— J. Chem. Phys., 1925, v. 3, p. 807.
29. Ballhausen C. J. Introduction to Ligand Field Theory.— N. Y.: McGraw-Hill, 1962.— (Перевод: Бальхаузен Ч. Введение в теорию поля лигандов.— М.: Мир, 1964.)— Эту книгу следует рекомендовать как прекрасный обзор рассматриваемых вопросов, включающий сравнение с экспериментом.
30. Pauling L., Coryell C. D.— Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1936, v. 22, p. 159, 210.
31. Pauling L.— J. Amer. Chem. Soc., 1931, v. 53, p. 1367.
32. Jahn H. A., Teller E.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1937, v. 161, p. 220.— (Перевод в книге: Нокс Г., Голд А. Симметрия в твердом теле.— М.: Наука, 1970.— С. 209.)
33. Van Vleck J. H.— J. Chem. Phys., 1939, v. 7, p. 61, 72.
34. Gorter C. J.— Physica, 1936, v. 3, p. 503; и другие более поздние статьи в этом журнале, а также его книга: Paramagnetic Relaxation.— N. Y.: Elsevier, 1947.
35. Waller I.— Zs. Phys., 1932, Bd. 79, S. 370.
36. Heitler W., Teller E.— Proc. Roy. Soc., 1936, v. 155, p. 629. Fierz M.— Physica, 1938, v. 5, p. 433. De L. Kronig R.— Ibid., 1939, v. 6, p. 33.
37. Van Vleck J. H.— Phys. Rev., 1940, v. 57, p. 426, p. 1052.
38. Van Vleck J. H.— Ibid., 1940, v. 59, p. 724, 730.
39. Giauque W. F., MacDougall D. P.— Ibid., 1935, v. 47, p. 885. Simon F.— Nature, 1935, v. 135, p. 763.
40. Purcell E. M., Hebb M. H.— J. Chem. Phys., 1937, v. 5, p. 338.
41. Zachariasen W. H.— Ibid., 1935, v. 3, p. 197.
42. Cooke A. H., Lazenby R., Leask M. J.— Proc. Phys. Soc., 1965, v. 85, p. 767.
43. Erath E. H.— J. Chem. Phys., 1961, v. 34, p. 1985.
44. Maiman T. H.— Nature, 1960, v. 187, p. 493.
45. Finkelstein R., Van Vleck J. H.— J. Chem. Phys., 1940, v. 8, p. 790; Van Vleck J. H.— Ibid., p. 797.— В этих работах рассматривались хромовые квасцы, в то время как Мейман использовал примеси хрома в Al_2O_3 , однако спектры иона хрома одинаковы в обоих случаях; см. с. 238 книги Бальхаузена²⁹.
46. См., в частности: Scott P. L., Jeffries C. D.— Phys. Rev., 1962, v. 127, p. 32. Ruby R. R., Benoit H., Jeffries C. D.— Ibid., p. 51.
47. Purcell E. M., Torrey H. C., Pound R. V.— Ibid., 1946, v. 69, p. 37.
48. Bloch F., Hansen W. W., Packard M.— Ibid., p. 127.
48. Pake J. E., Purcell E. M.— Ibid., 1948, v. 74, p. 1184; v. 75, p. 534; см. также⁵⁰.
49. Van Vleck J. H.— Ibid., 1948, v. 74, p. 1168.
50. Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V.— Ibid., 1948, v. 73, p. 679.
51. Gorter C. J., Van Vleck J. H.— Ibid., 1947, v. 72, p. 1128; см. также⁴⁹.
52. Весьма полный обзор всех этих моделей и областей их применимости: Herring C.— In: Magnetism/Ed. G. T. Rado, H. Suhl.— N. Y.: Academic Press, 1966.— V. IV.
53. Stoner E. C.— Phil. Mag., 1936, v. 21, p. 145; Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1938, v. 165, p. 372; 1939, v. 169, p. 339.
54. Van Vleck J. H.— Rev. Mod. Phys., 1953, v. 25, p. 220; см. также с. 475—484 в книге Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State/Ed. P. Lowdin.— N. Y.: Academic Press, 1966.
55. Отличный обзор теории магнитного упорядочения в редкоземельных металлах имеется в главе, написанной Эллиоттом (R. J. Elliott), в книге: Magnetism/Ed. G. T. Rado, H. Suhl.— N. Y.: Academic Press, 1966.— V. IIa.
56. Bozorth R. M., Clark A. E., Van Vleck J. H.— Intern. J. Magn., 1972, v. 2, p. 19.