

УСПЕХИ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ

Т. ДЖ. РОУЛАНД

# Ядерный магнитный резонанс в металлах



ИЗДАТЕЛЬСТВО • МЕТАЛЛУРГИЯ • 1964

**PROGRESS IN MATERIALS SCIENCE VOLUME 9**  
**(INCORPORATING PROGRESS IN METAL PHYSICS)**

GENERAL EDITOR: BRUCE CHALMERS

---

**Nuclear Magnetic Resonance  
in Metals**

by

**T. J. ROWLAND**

**Metals Research Laboratories, Union Carbide Metals Company,  
Niagara Falls, New York.**

**PERGAMON PRESS**

**OXFORD · LONDON · NEW YORK · PARIS**

УСПЕХИ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ

т. 9

---

Т. Дж. РОУЛАНД

**Ядерный магнитный резонанс  
в металлах**

Перевод с английского

**В. С. ПАВЛОВСКОЙ**

Под редакцией

**И. Ф. ЩЕГОЛЕВА**



**ИЗДАТЕЛЬСТВО • МЕТАЛЛУРГИЯ •**

**Москва 1964**

### АННОТАЦИЯ

В книге излагаются теоретические и экспериментальные данные по ядерному магнитному резонансу — новейшему методу радиоспектроскопического исследования металлов. Приведены результаты исследований электронной структуры металлов и сплавов, структуры и упорядочения кристаллической решетки.

Книга предназначена для широкого круга металлословов и металлофизиков. Может быть полезна аспирантам и студентам металлургических и машиностроительных вузов и факультетов.

---

Редактор издательства Э. М. Любимова Технический редактор Г. М. Энъякова

Сдано в производство 27/III 1964 г. Подписано в печать 6/VII 1964 г.

Бумага 60 × 90<sup>1</sup>/<sub>16</sub> = 3,63 бум. л., 7,25 печ. л.

Уч.-изд. л. 7,41.

Изд. № 3880.

Тираж 2330. Заказ 5136. Цена 52 коп.

Тематический план № 211 1964 г.

---

Издательство «Металлургия», Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., 14  
2-я типография издательства «Наука», Москва, Шубинский пер., 10

## *От издательства*

*Данный перевод был начат по инициативе неутомимого пропагандиста применения метода ядерного магнитного резонанса для исследования металлов докт. физ.-мат. наук, проф. Московского института стали и сплавов Б. Н. Финкельштейна. Его безвременная кончина не позволила осуществить редактирование книги.*

## **От редактора русского перевода**

Вскоре после открытия ядерного магнитного резонанса этот мощный метод исследования микроскопической структуры различных объектов был применен к изучению металлов и сплавов. Такого рода работы интересны прежде всего тем, что дают возможность получать информацию об электронной структуре металлов и о тех изменениях, которые она претерпевает при искажении решетки, при легировании и т. д.

В настоящее время имеются уже сотни работ, посвященных изучению металлов с помощью метода я. м. р., и их количество непрерывно растет. Предлагаемый перевод книги Т. Дж. Роуланда дает представление о характере этих работ и о тех результатах, которые были в них получены, и может оказаться весьма полезным для первоначального знакомства с этой областью применения ядерного магнитного резонанса. По широте охвата материала этот обзор является единственным в мировой литературе. В больших монографиях, посвященных ядерному резонансу, вопрос об изучении металлов освещается совершенно недостаточно, а в имеющемся на русском языке обзоре, специально посвященном изучению металлов с помощью я. м. р. [1\*]<sup>1</sup>, не отражены работы по изучению сплавов.

---

<sup>1</sup> Здесь и в дальнейшем ссылки со звездочками относятся к литературе, добавленной редактором перевода.

Для предлагаемой книги характерен своеобразный «практический» подход к изложению материала. Так, в первом разделе автор сначала знакомит читателя с различными характерными типами резонансных линий и показывает, как их можно охарактеризовать с помощью наблюдаемых на опыте величин, и лишь в следующих разделах разбирает причины, которые приводят к наблюдаемой форме линий. Этим же практицизмом объясняется и то, что квадрупольные эффекты в чистых металлах, например, обсуждаются в разделе, посвященном резонансной частоте, а квадрупольные эффекты в сплавах обсуждаются в разделе, посвященном интенсивности резонанса. Такое расположение материала может вызвать возражения с точки зрения логичности, но, вероятно, наиболее пригодно именно для первоначального знакомства с предметом.

К сожалению, получилось так, что после написания основного текста книги, появился целый ряд работ, важных с принципиальной точки зрения. Это относится прежде всего к работам, посвященным изучению переходных и, в частности, ферромагнитных металлов, и к работам, посвященным изучению электрических градиентов, возникающих в решетке при легировании и при деформации. Первая группа работ показала, что в поведении переходных металлов и сплавов на основе переходных металлов имеется целый ряд аномалий, связанных с наличием незаполненных оболочек; именно эти металлы и представляют сейчас наибольший интерес для изучения методом я. м. р. Вторая группа работ внесла ясность в происхождение электрических градиентов, возникающих при деформации и при легировании, обнаружив сильное влияние перераспределения плотности электронов проводимости; благодаря этим работам становится возможным широко использовать метод я. м. р. для изучения дефектов решетки, сегрегаций, искажений решетки при легировании и т. д. на самых различных объектах.

Автору удалось, однако, рассмотреть большую часть этих работ в добавлениях при корректуре. Со своей стороны, редактор добавил ссылки на работы, появившиеся позже, так что в таком виде эта книга отражает все существенное, что имеется в настоящее время в области изучения металлов с помощью я. м. р.

*И. Ф. Щеголев*

## I. ВВЕДЕНИЕ

Ядерный магнитный резонанс со времени его открытия в 1945 г. [1, 2] развился в метод, который не только дал много существенных сведений для ядерной физики, но позволил еще глубже проникнуть в физику атомов и молекул вещества, находящегося в газообразном, жидком или твердом состояниях [3]. К этому времени теория была разработана до такой степени, что оказалось возможным непосредственное использование этого нового типа информации. Это обусловило быстрый рост применений метода магнитного резонанса, который особенно заметен в области химии, поскольку здесь можно сравнивать теорию и эксперимент, используя сравнительно хорошо известные простые молекулы с малым числом атомов.

Применение ядерного резонанса все более расширяется и каждое его приложение практически превращается теперь в отдельную область исследования. Многим металлофизикам, без сомнения, было бы трудно определить структуру «иглы дикобраза» на основе рентгеновских данных, а также расшифровать кривые ядерного резонанса никотина для получения структурных сведений о нем. В действительности может даже оказаться, что аппаратура, применяемая для исследования резонансных свойств металла, будет непригодна для работы с органическими молекулами. И хотя природа взаимодействия ядер друг с другом и с электронами не зависит от состояния исследуемого объекта, для интерпретации специфических резонансных измерений необходима теория, учитывающая особенности электронной структуры вещества и состояние внутреннего движения в нем. Целью книги является обзор экспериментальных результатов и теории, относящихся к металлам.

В опытах по ядерному магнитному резонансу чаще всего получают зависимость скорости поглощения энергии от поглощаемой частоты. Полезная информация заключена в параметрах линии резонансного поглощения, а именно в ее резонансной частоте, ширине, форме и интенсивности. Эти параметры, разумеется, обычны для характеристики любых спектральных линий. В случае ядерного резонанса они зависят от электрических и магнитных полей в местах расположения ядер; эти

поля в свою очередь определяются местными атомными конфигурациями и плотностью электронов проводимости вокруг ядер. Поэтому очень важно понимать, как должны меняться параметры линии при изменении структуры или состава исследуемого металла.

В тех случаях, когда наблюдается достаточно интенсивная линия ядерного резонанса, с его помощью можно успешно изучать различные дефекты решетки, диффузию (перенос массы) и тонкие изменения в электронном строении металла. Примеры таких приложений занимают значительную часть объема этой книги. Методом резонанса можно изучать также деформацию металлов и последующий процесс отпуска, которые влияют на интенсивность резонансной линии, в то время как ширина и форма изменяются незначительно, а резонансная частота вовсе не изменяется. Легирование или термообработка, вызывающие перегруппировку атомов компонентов сплава, в общем случае будут воздействовать на все параметры, хотя чаще всего при этом наиболее существенно изменяются частота или интенсивность резонансной линии.

Много сведений о металлах дают также такие исследования, которые могут показаться менее важными для металлургии, например изучение влияния давления и температуры на резонанс. Обнаружено, что при равномерном всестороннем сжатии металла сдвигается резонансная частота, в то время как другие параметры существенно не изменяются, а изменение температуры при определенных условиях может вызвать резкое изменение ширины линии.

Исследование металлов методом ядерного резонанса способствовало более глубокому пониманию их электронного строения, так как плотность электронов проводимости в металле существенно влияет на частоту линии поглощения. Эта относительно новая область исследования привлекла внимание как тех, кто пытается улучшить теорию металлов, так и тех, кто интересуется главным образом их механическими свойствами, особенно в тех случаях, когда эти свойства тесно связаны с дефектами структуры металла.

Этот интерес определяется тем обстоятельством, что дислокации и точечные несовершенства, если они имеются в достаточном количестве, влияют на параметры резонанса. Возможности, которые ядерный резонанс представляет для исследования внутренних электронных конфигураций в металле, весьма велики; однако существует немало препятствий для применения этого метода и некоторые из них иногда непреодолимы. Этот экспериментальный метод применим не к любому твердому телу: наоборот, очень важны свойства атомных ядер, и в большинстве случаев именно они определяют материал, на котором должны быть осуществлены эксперименты. Кроме того, метод не очень «чувствителен» по способности обнаруживать



малые количества какого-либо элемента или соединения, и поэтому его нельзя использовать для аналитических исследований металлов<sup>1</sup>.

В разделе II вводятся величины, получаемые из опытов по ядерному магнитному резонансу. Каждый из параметров поглощения будет рассмотрен здесь подробнее с точки зрения его количественного измерения и пригодности для тех или иных исследований без рассмотрения порождающих его причин.

В разделе III дано более детальное описание тех механизмов, которые ответственны за частоту, ширину, форму и интенсивность наблюдаемой линии поглощения. В последней части будет обращено внимание на те особенности экспериментальной техники, которые следует иметь в виду для избежания нежелательных искажений при измерениях или для учета этих искажений, если они неизбежны.

---

<sup>1</sup> Метод ядерного магнитного резонанса с успехом может быть применен для определения состава сплавов, включая концентрации легирующего элемента от  $\sim 0,1$  % (ат.) и выше, если можно использовать влияние квадратурных эффектов на интенсивность линии. *Прим. перев.*

---

## II. ПАРАМЕТРЫ РЕЗОНАНСНОЙ ЛИНИИ

Я. м. р — спектроскопия металлов подобно другим типам абсорбционной спектроскопии (оптической, ультрафиолетовой) характеризуется селективным поглощением излучения в некоторой области частот. Функциональная зависимость поглощения от частоты определяется составом, структурой и температурой металла, а также магнитным полем, в котором находится исследуемый металл. Мы будем предполагать, что металлический образец находится в сильном магнитном поле, например 10 000 гс. Аппаратура, применяемая для обнаружения поглощения, должна содержать источник излучения соответствующей частоты и устройство, измеряющее поглощение. Количество энергии, поглощенной данным типом ядер, обычно невелико вне пределов очень узкой области резонанса, внутри же этой области поглощение возрастает по величине на несколько порядков. Концентрируя внимание на этой относительно узкой области радиочастотного спектра (занимающей, например, область шириной около 100 кГц с центром в районе около 10 мГц), рассмотрим несколько типичных линий поглощения и их экспериментальные характеристики.

Резонанс в чистом металлическом алюминии, при комнатной температуре, наблюдаемый на экране осциллографа, показан на рис. 1, а. Ордината на этом рисунке пропорциональна скорости поглощения энергии, а по абсциссе отложена частота. Чаше линию поглощения записывают на самописце, который вследствие наиболее широко применяемого метода детектирования вычерчивает не саму линию, а ее производную (рис. 1, б). Фактически этот способ записи настолько распространен, что часто говоря о ширине линии или ее величине имеют в виду расстояния между максимумом и минимумом производной, обозначенные на рис. 1, б через  $\delta$ , и  $J'$ .

Другие типичные линии поглощения и их производные показаны на рис. 2, а и 2, б. По оси абсцисс здесь отложена частота, а ордината выражена в произвольных единицах.

На рис. 2, а вверху показана запись производной линии поглощения ядер кадмия в порошке чистого металлического кадмия, а на рис. 2, б — ядер серебра в порошке сплава сереб-

ра с 0,61% (ат.) олова. Внизу на этих рисунках изображены соответствующие линии поглощения. Обе записи сделаны в поле 11 300 гс при комнатной температуре. Рис. 2, а иллюстриру-

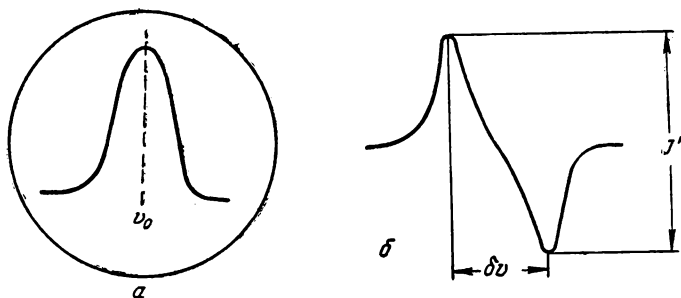


Рис. 1. Линия поглощения чистого металлического алюминия при комнатной температуре — а и первая производная кривой поглощения алюминия, иллюстрирующая определение ширины  $\delta\nu$  и амплитуды  $I'$ —б

ет типичную линию от ядер со спином  $1/2$  в некубическом металле, а рис. 2, б — линию в сплаве с небольшой концентрацией примесей. Небольшой бугорок на графике производной рис. 2, б вызван ядрами, находящимися вблизи атомов примеси.

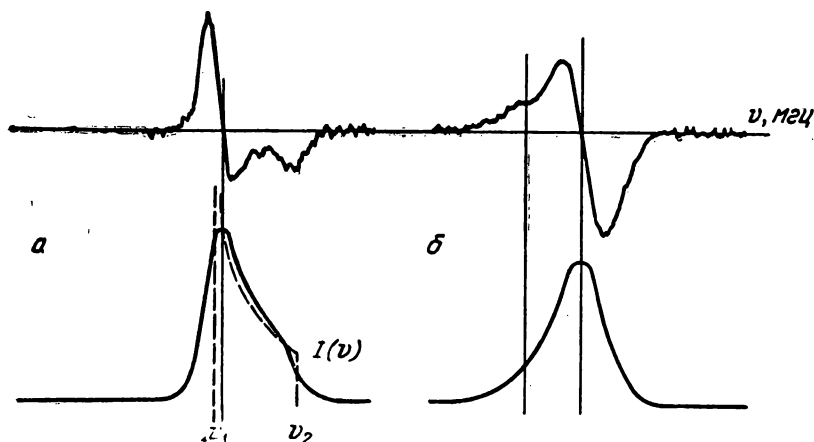


Рис. 2. Линия поглощения (внизу) и соответствующая ей производная для а — чистого кадмия и б — сплава серебра с оловом

Хотя иногда можно наблюдать и другие формы линий, на рис. 1 и 2 представлены наиболее существенные их черты, которые и необходимо рассмотреть. Краткое описание экспериментального метода, применяемого для получения записи первой производной кривой поглощения, дано в разделе IV.

## А. Форма и ширина

Симметрия резонанса является наиболее легко наблюдаемой и существенной его чертой, которая непосредственно показывает, имеет ли *функция формы* линии  $g(\nu)$  центр симметрии. При рассмотрении резонансной линии, симметричной относительно частоты  $\nu_0$  (например, линии, изображенной на рис. 1), ее форму часто аппроксимируют аналитически одной из двух известных кривых: гауссовой, для которой  $g(\nu)$  пропорциональна  $\exp[-2(\nu-\nu_0)^2/\delta\nu]^2$ , или лоренцевой, для которой

$$g(\nu) \sim [1 + 4(\nu - \nu_0)^2/3\delta\nu^2]^{-1}.$$

В действительности эти кривые редко дают точное воспроизведение экспериментальной формы линии, однако они представляют удобства выражения и их использование имеет некоторое теоретическое оправдание.

Гауссова кривая (которая хорошо аппроксимирует линии для многих металлов при температурах ниже точки плавления) возникает просто вследствие беспорядочности ориентацией ядерных спинов в образце, тогда как лоренцова кривая является хорошим приближением в тех случаях, когда, кроме этого, существуют процессы, ограничивающие время жизни состояний ядерного спина. Время жизни можно оценить, используя принцип неопределенности в форме  $\Delta E \cdot \Delta t > \hbar$ . Если  $\Delta E = \hbar\delta\nu$ , тогда время жизни по отношению к переходу равно  $1/2\pi\delta\nu$ , т. е. приблизительно обратно пропорционально ширине линии.

Описывая *симметричные* линии, обычно используют величину  $\delta\nu$  (ср. рис. 1); этот интервал между экстремумами производной линии поглощения может быть легко и точно измерен и очень хорошо выражает понятие ширины. Такое определение ширины не имеет глубоких оснований; частое употребление этой величины для описания экспериментальных результатов обусловлено просто методом детектирования, который, как уже упоминалось, стал стандартным, и еще тем обстоятельством, что для гауссовой кривой величина  $\delta\nu$  равна удвоенной среднеквадратичной ширине линии (удвоенному корню квадратному из второго момента), т. е.  $\delta\nu = 2[\overline{\Delta\nu^2}]^{1/2}$ . Экспериментальный же второй момент, определяемый равенствами

$$(\overline{\Delta\nu})^2 = \int_0^\infty (\nu - \nu_0)^2 g(\nu) d\nu, \quad \int_0^\infty g(\nu) d\nu = 1,$$

имеет глубокий смысл, так как его величину можно подсчитать независимо от эксперимента, исходя из основных положений теории.

Ширину асимметричной линии, изображенной на рис. 2, а, обычно описывают другим способом. Появление такого погло-

щения указывает на то, что оно состоит из набора симметричных резонансных кривых, распределенных согласно пунктирной кривой  $I(\nu)$ . Здесь  $I(\nu) \cdot d\nu$  пропорционально числу ядер, поглощающих энергию в области частот от  $\nu$  до  $\nu + d\nu$  при отсутствии симметричного уширения. В этом случае необходимо оценить ширину симметричных линий, составляющих общую кривую, и затем определить вид функции распределения  $I(\nu)$  и по возможности граничные частоты  $\nu_1$  и  $\nu_2$  области поглощения, определяемой функцией  $I(\nu)$ . Если функция  $I(\nu)$  известна, то эти граничные частоты удовлетворительно описывают резонанс, который должен быть при отсутствии симметричного уширения. Таким образом, асимметричную линию всегда описывают шириной ее симметричной компоненты, определение которой дано в предыдущем абзаце, и данными, достаточными для полного определения функции  $I(\nu)$ .

Линии ядерного поглощения, о которых говорилось выше, соответствуют мнимой части ядерной восприимчивости; действительная ее часть приводит к ядерной дисперсии (см. приложение А). Оба эти явления дают в принципе одинаковую информацию. При изучении формы линии важно иметь в виду, что иногда напряжение, пропорциональное дисперсии, примешивается к сигналу поглощения<sup>1</sup>. Это может произойти вследствие неправильной регулировки аппаратуры или вследствие «скин-эффекта» в металлах. Последний случай рассмотрен в разделе IV.

## Б. Интенсивность

Интенсивность линии поглощения, описываемой функцией формы  $g(\nu)$ , равна  $K \int_0^{\infty} g(\nu) d\nu = K$ , где  $K$  определяется числом ядер, дающих вклад в резонанс, квадратом матричного элемента для квантового перехода и другими факторами, характеризующими изучаемые ядра (см. приложение А). Изменение ширины функции  $g(\nu)$ , не сопровождаемое изменением ее формы, конечно, будет изменять амплитуду  $J'$ , которую мы хотели бы использовать как меру интенсивности линии. Чтобы скомпенсировать это изменение и получить меру интегральной интенсивности, заметим, что  $g(\nu)$  является нормированной функцией, и поэтому ее максимальная величина  $g(\nu_{\max})$  пропорциональна  $(\delta\nu)^{-1}$ , а ее максимальный наклон пропорционален  $(\delta\nu)^{-2}$ . Поэтому амплитуда наблюдаемой производной от пика до пика, т. е.  $J'$ , пропорциональна  $K(\delta\nu)^{-2}$  и, следовательно, полная интенсивность  $K$  пропорциональна  $J'(\delta\nu)^2$ . При сравнении интенсивностей резонанса ряда сплавов форма линии может оставаться практически неизменной, так что произведение  $J'(\delta\nu)^2$

<sup>1</sup> Это приводит к искажению формы линии поглощения. *Прим. ред.*

служит хорошей мерой относительной интенсивности. Если ширина линии постоянна, то сама величина  $J'$  является вполне удовлетворительной мерой ее интенсивности. В этом случае интенсивность, отнесенную к постоянному числу ядер, содержащихся в образце, и к одной и той же чувствительности аппаратуры нередко представляют как  $g(v_{\max})$ .

Так как при измерениях на серии сплавов или деформированных материалов очень трудно поддерживать постоянство всех экспериментальных параметров, то всегда применяют некоторые методы калибровки шкалы интенсивности. Каждое полное измерение интенсивности состоит в наблюдении резонанса от исследуемого образца и регистрации эталонного сигнала, даваемого либо специальной радиосхемой, либо в виде записи резонанса от стандартного образца. Электрический сигнал «сравнения» обычно применяют в аппаратуре для измерения резонансного поглощения, разработанной Паундом, Найтом и Уоткинсом [4], в то время, как в схемах ядерной индукции типа Блоха применяются оба метода калибровки [5, 177].

В последнем случае создавать электрический калибровочный сигнал несколько труднее, чем в первом, однако этот способ калибровки все-таки имеет практические преимущества перед применением «стандартного образца», который для удобства работы должен иметь интенсивный резонанс, близкий по частоте к изучаемому резонансу, но не перекрывающийся с ним. Калибровочный сигнал, получаемый любым из этих двух методов, используют для нормировки всех результатов серии измерений, деля каждую измеренную амплитуду  $J'$  на амплитуду соответствующего калибровочного сигнала. Последняя может меняться вследствие изменений параметров схемы регистрирующего устройства или по каким-то другим причинам, но частное, конечно, не зависит от этих изменений, если только они не происходят в промежутки времени между записями сигналов от образца и от стандарта. Для обозначения этой нормированной амплитуды будет использован символ  $J$ .

## В. Резонансная частота

Положение резонансной линии в металлах имеет большое значение, так как оно частично определяется плотностью электронов и электронной волновой функцией в металле. Резонансная частота ядра, находящегося в магнитном поле, при отсутствии всех взаимодействий между ядрами и между ядрами и электронами является свойством, присущим самому атомному ядру. Именно наличие взаимодействий с другими ядрами и электронами приводит к той частоте, которая наблюдается экспериментально и вызывает изменение формы резонансной линии: вместо бесконечно узкой линии появляется характерная структура резонанса, наблюдаемая в действительности.

Под резонансной частотой симметричного поглощения понимают частоту центра линии  $\nu_0$ . Для любой более сложной формы линии может быть выбрана некоторая характерная точка (обычно легко измеримый нуль производной), которая определяет положение резонанса, однако для полного описания частот резонансных линий, составляющих наблюдаемое поглощение, необходимо еще принимать во внимание форму линии. У асимметричной линии сплава (рис. 2, б) положение нуля производной существенно не меняется по сравнению с положением для чистого металла, который имеет симметричное поглощение; заметные изменения, отличающие резонанс сплава от резонанса чистого металла, выявляются при анализе формы линии и симметричной ширины.

При описании положения ядерного резонанса в металле обычно задают его сдвиг от резонанса того же изотопа в непроводящем эталонном веществе, помещенном в то же магнитное поле. Для этого определяют частоту ядерного резонанса  $\nu_r$  ядер, находящихся в соединении или в водном растворе, содержащем соединение исследуемого элемента. Кроме того, в том же внешнем магнитном поле определяют резонансную частоту  $\nu_0$  тех же ядерных спинов в металле. Разность частот  $\nu_0 - \nu_r$  названа сдвигом Найта в честь ее открывателя. Этот сдвиг возникает в металле, находящемся в магнитном поле, вследствие наличия неспаренных электронных спинов и может служить мерой числа этих нескомпенсированных спинов.

В идеальном случае измерения нужно было бы проводить вначале на металле, в котором спарены все спины электронов проводимости, а затем на металле, каким он в действительности является, когда его помещают в магнитное поле. Это невозможно осуществить на практике, и первое условие приблизительно не осуществляется, если удачно выбрано химическое соединение. Неопределенность в истинном сдвиге Найта происходит вследствие различия резонансных частот в различных возможных эталонных соединениях. Эти так называемые *химические сдвиги* ограничивают точность, с которой можно определить экспериментально сдвиг Найта. Кроме того, что все электроны в подходящем эталонном соединении должны быть спарены, это соединение не должно еще иметь парамагнитного вклада второго порядка в химическое экранирование [7]. Последнее условие делает желательным использование соединения с высокой симметрией структуры [8]. Парамагнитные примеси в растворе, содержащем эталонное соединение, также могут привести к небольшим ошибкам [9] в определении сдвига Найта.

Металлический и эталонный образцы можно помещать в регистрирующую аппаратуру одновременно или поочередно, один после другого, в зависимости от того, что более удобно. При этом важно, чтобы магнитное поле, действующее на каждый образец, оставалось неизменным. На рис. 3 представлены

линии поглощения одного и того же изотопа в непроводящем эталонном соединении и в металле, находящихся в одинаковом внешнем магнитном поле. Резонансная частота в металле  $\nu_0$  больше, чем  $\nu_r$  так как на ядра металла действует большее

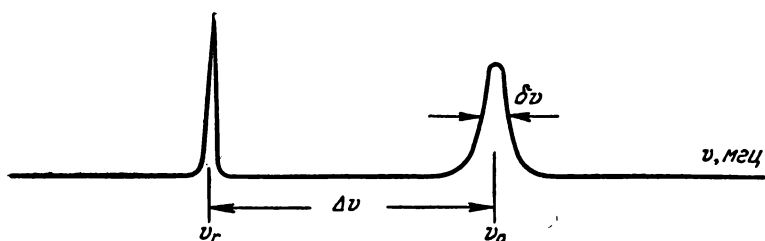


Рис. 3. Линии поглощения изотопа в непроводящем эталонном соединении и в металле

внутреннее магнитное поле, чем на ядра диэлектрика. И  $\nu_0$ , и  $\nu_r$  прямо пропорциональны напряженности поля. На этом рисунке величина  $\Delta\nu = \nu_0 - \nu_r$  отмечена как разность между центрами двух симметричных резонансов.



### III. ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В МЕТАЛЛАХ С МИКРОСКОПИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ЗРЕНИЯ

#### А. Общие замечания о ядерном магнитном резонансном поглощении и релаксации

Мы будем представлять себе металл как пространственную решетку ядер, которая образует *спиновую систему*<sup>1</sup>, названную так потому, что ядра обладают спином или, более точно, спиновым моментом количества движения<sup>2</sup>. Каждое ядро с отличным от нуля спином имеет также магнитный дипольный момент  $\mu = \gamma \hbar I$ , где  $\gamma$  — гиромагнитное отношение;  $\hbar$  — постоянная Планка, деленная на  $2\pi$ , и  $I$  — квантовое число ядерного спина, которое может иметь значения  $1/2$ ;  $1$ ;  $3/2$ , ... (см. столбец 7 табл. 1). Спин и магнитный момент являются внутренними свойствами, характерными для данного ядра, как его масса и заряд. Каждый нуклон (протон и нейтрон), содержащийся в ядре, имеет спин и магнитный момент.

Наблюдаемый полный момент ядра не является простой векторной суммой составляющих его моментов, он включает в себя вклады от орбитального движения нуклонов внутри ядра.

Иметь точные сведения о происхождении ядерных моментов для того, чтобы использовать их как зонды, измеряющие внутренние электрические и магнитные поля в веществе, нет необходимости. Так как моменты ядер не могут быть вычислены, мы полагаемся на эксперимент, чтобы получить значения  $\mu$  и  $I$ . Спин  $I$  наиболее часто определяют по измерениям сверхтонкой структуры оптических, микроволновых и парамагнитных спектров или в методе молекулярных пучков. Эти методы могут быть использованы также для определения магнитных моментов; однако метод ядерного резонанса обычно дает наиболее точный способ измерения  $\mu$ .

<sup>1</sup> Пространственная решетка ядер существует, конечно, в любом твердом теле. Для металла существенно наличие электронов проводимости. *Прим. ред.*

<sup>2</sup> Не обязательно, чтобы каждое ядро имело спиновый момент; действительно, все ядра, у которых заряд и масса являются четными числами, имеют спин, равный нулю.

Известно, что у ядер с нечетным массовым числом  $A$  спиновое квантовое число  $I$  принимает только полуцелые значения  $1/2$ ;  $3/2$  и т. д. и что ядра с четным  $A$  и нечетным  $Z$  (заряд ядра) имеют целые значения  $I$ . Наиболее стабильными являются ядра с четными  $A$  и  $Z$ , у которых  $\mu = 0$ , а наименее стабильными (которые соответственно редки в природе) — ядра с четным  $A$  и нечетным  $Z$ . Поэтому спины почти всех ядер, о которых будет идти речь, — полуцелые (см. табл. 1). Это существенно для предсказания резонансного поведения некоторых металлов и сплавов.

Ядра со спином, равным или большим единицы, могут обладать ядерным электрическим квадрупольным моментом  $Q$ . Это связано с отклонением формы ядра от сферической; положительный квадрупольный момент указывает на то, что ядро вытянуто вдоль оси, совпадающей с направлением собственного момента количества движения<sup>1</sup>.

Можно показать, что электрический дипольный и магнитный квадрупольные моменты ядра равны нулю. Мультипольные моменты более высокого порядка, существование которых может быть доказано из соображений четности [3], имеют ничтожно малые энергии взаимодействия с полями, существующими в твердых телах, и их можно не рассматривать в данном исследовании.

Явление ядерного магнитного резонанса допускает широкое разнообразие эквивалентных описаний.

Для ясности и последовательности изложения мы будем пользоваться всегда одним из них. Решение использовать «оптический» подход (развитый Бломбергенем, Паундом и Перселлом [11]), основано на его возможности легко применить теорию возмущений и дать, таким образом, хорошую феноменологическую картину взаимодействий в твердых телах.

Стационарные методы наблюдения ядерного резонанса, такие как метод ядерной индукции или мостовые методы [12], в которых применяют непрерывное радиочастотное возбуждение, по содержанию несколько отличаются от методов, использующих импульсную радиочастотную мощность для возбуждения ядерных переходов — методов спинового эха и свободной прецессии [13, 14]. В данной книге не имеет смысла сравнивать эти методы и обременять читателя номенклатурой и деталями различных экспериментальных устройств. Однако следует отметить, что каждый из них представляет собой метод получения резонансных данных, правильная интерпретация которых с точки зрения ядерных взаимодействий должна быть единой для всех случаев.

При любом использовании ядерного резонанса к системе

---

<sup>1</sup> Действие электрического поля на квадрупольный момент ядра обсуждается в статье Перселла [10].

ядерных спинов, помещенных в сильное однородное магнитное поле с напряженностью  $H_0$ , подводят энергию от радиочастотной схемы. Практически это осуществляют путем помещения металлического образца (объемом около  $1 \text{ см}^3$ ) в катушку индуктивности, которая находится между полюсными наконечниками соответствующего магнита. Поглощение энергии происходит вследствие индуцированных переходов между энергетическими уровнями спиновой системы. Для каждого спина, характеризуемого параметрами  $I\hbar$  и  $\mu$  (максимальные компоненты соответственно спина и магнитного момента в направлении  $H_0$ ), имеется  $(2I+1)$  возможных ориентаций, каждая из которых соответствует уровню энергии ядерного магнитного момента в магнитном поле. Разность энергий между соседними уровнями равна  $h\nu_0 = \mu H_0/I$  (см. левую часть рис. 5). Правила отбора, управляющие процессом, разрешают переходы между соседними уровнями, и при наложении осциллирующего магнитного поля частоты  $\nu_0$  происходит вынужденное излучение и поглощение энергии. Выражение для полной скорости поглощения и более подробное количественное описание процесса даны в приложении А. При этих процессах магнитное квантовое число  $m$ , характеризующее различные возможные уровни, меняется соответственно на  $+1$  и на  $-1$ . Магнитное квантовое число  $m$  может принимать значения  $I, I-1, \dots, -I$ , причем энергия  $m$ -го уровня равна  $\frac{-m\mu H_0}{I}$ .

Если происходит результирующее поглощение энергии высокочастотного поля, то должны преобладать переходы типа  $\Delta m = -1$ . Это возможно только при избытке спинов на нижних энергетических уровнях, что будет иметь место, если существует процесс, посредством которого система спинов может взаимодействовать со своим окружением и приходить в тепловое равновесие. При равновесии населенность  $2I+1$  уровней задается распределением Больцмана  $\exp(m\mu H_0/kT)$  и таким образом устанавливается необходимый избыток ядер в нижних энергетических состояниях. Здесь  $T$  — абсолютная температура,  $k$  — постоянная Больцмана. Если контакт между спиновой системой и решеткой (тепловым резервуаром) плохой, то, очевидно, процесс поглощения энергии нарушит это равновесие. Непрерывно действующая радиация будет создавать уменьшение избыточной населенности нижних энергетических уровней и таким образом приведет к выравниванию их населенностей. Так как полное число абсорбционных переходов прямо пропорционально избыточной населенности нижнего состояния, поглощение мощности от радиочастотной схемы соответственно уменьшится и резонансное поглощение, как говорят, будет подвержено *насыщению*. Если теперь выключить радиочастотное возбуждение, спиновая система восстановит свое равновесное распределение по энергетическим уровням не мгновенно,

но, а путем постепенного приближения к состоянию равновесия, скорость которого характеризуется временем спин-решеточной релаксации  $T_1$ . Для металлов при комнатной температуре это время порядка  $1 \div 10$  (м·сек).

В предыдущих рассуждениях мы предполагали, что существует некоторая связь между ядрами спиновой системы; в противном случае было бы затруднительно рассматривать спиновую систему как единое целое, находящееся во внутреннем равновесии. Для времени спин-спиновой релаксации  $T_2'$  невозможно дать такое же операционное определение, какое было дано для времени  $T_1$ , однако качественное его объяснение совершенно аналогично<sup>1</sup>. Если одна часть спиновой системы подвергнута воздействию радиации и, таким образом, становится локально нагретой или насыщенной, ее избыточная энергия будет распространяться по спиновой системе посредством спин—диффузионного процесса [15].

Существенное отличие этого случая заключается в том, что в описание спин-спиновых взаимодействий должно входить расстояние по решетке. Процесс спиновой диффузии можно представлять как передачу ориентации от одного ядерного магнитного диполя к другому, подобно обычной диффузии масс; только в процессе спиновой диффузии не происходит перемещения самих атомов. Уравнения для диффузии тепла или массы применимы и для диффузии спинов, если использовать подходящую константу диффузии. В этом случае диффундирующей величиной является вероятность некомпенсированного спина<sup>2</sup>.

В литературе часто встречается также символ  $T_2$ , который употребляется как параметр, характеризующий ширину резонансной линии. Так как функция формы  $g(\nu)$  нормирована  $\left( \int_0^\infty g(\nu) d\nu = 1 \right)$ ,

расширение резонансной линии приводит к уменьшению максимального значения  $g(\nu_{\max})$ . Величина  $T_2$  определяется обычно как  $\frac{1}{2} g(\nu_{\max})$ . [Это определение согласует между собой обозначения, введенные двумя независимыми группами, которые осуществили первые эксперименты по ядерному поглощению [16, 11] и ядерной индукции [17, 1]. Для любой кривой правильной формы  $T_2$  прибли-

<sup>1</sup> Дать операционное определение какой-то величины означает указать, хотя бы в принципе, способ ее измерения. Такое определение времени спин-спиновой релаксации, разумеется, может быть дано. Однако для этого необходимо рассматривать поведение спиновой системы при действии импульсных радиочастотных полей, от чего автор с самого начала отказался. *Прим. ред.*

<sup>2</sup> Процесс установления равновесия между спиновой системой и решеткой, по-видимому, всегда может быть описан с помощью характерного времени релаксации  $T_1$ , что же касается установления равновесия внутри спиновой системы, то, как показывают прямые измерения [2\*], в твердых телах этот процесс не всегда описывается простым экспоненциальным законом. Поэтому для твердых тел простое представление о существовании времени релаксации  $T_2'$  имеет скорее качественный, чем количественный смысл. *Прим. ред.*

женно равно  $1/2 \pi \delta \nu$  и, таким образом, ее рассматривают иногда как величину, обратную ширине линии<sup>1</sup>.

Итак, явление ядерного резонанса состоит в поглощении радиочастотной энергии ядрами металла и последующей передаче этой энергии решетке в виде незначительного количества тепла. Частота, при которой происходит резонанс, определяется резонансным условием

$$\nu_0 = \mu H_0 / I \hbar = (\gamma / 2\pi) H_0, \quad (1)$$

где  $\gamma$  — гиромагнитное отношение, т. е. отношение ядерного дипольного магнитного момента  $\mu$  к собственному моменту количества движения ядра  $I \hbar$ ,  $H_0$  — магнитное поле на ядре.

Чрезвычайно простое по форме уравнение (1) заключает в себе несколько важных моментов, которые следует отметить. Оно выражает, очевидно, соотношение, существующее лишь между магнитным полем *на ядре* и наблюдаемой резонансной частотой. Это соотношение не зависит от материала, в котором находятся ядра. Поэтому возможно изучать внутренние магнитные поля в твердых телах, сравнивая между собой резонансы данного изотопа в нескольких соединениях или в нескольких металлах. Всякое различие в величине приложенного поля  $H_{\text{внешн.}}$ , необходимое для того, чтобы резонанс возбуждался каждый раз на одной и той же частоте, будет происходить ввиду внутренних магнитных полей, существующих в твердом теле (или в жидкости и газе). Внутренние поля обычно составляют менее одного процента от основного поля  $H_{\text{внешн.}}$ . Поэтому существенно, что согласно уравнению (1), измерения частоты дают те же сведения о внутренних магнитных полях в твердом теле, что и измерения поля. Частота может быть измерена очень точно. Не представляет труда измерение с точностью до  $10^{-6}$ , так что изменение частоты даже на 0,01% обычно можно измерить с хорошей точностью. Во всяком случае всегда можно использовать ту величину (поле или частоту), которую легче измерить с большей точностью.

Предположим, что при фиксированной частоте  $\nu_0$  мы наблюдаем последовательно два резонанса — в металле и в некотором эталонном соединении. Для этого нужно изменять величину внешнего магнитного поля так, чтобы привести центр резонанса для каждого вещества к частоте  $\nu_0$ . Если резонансное условие в металле осуществляется при внешнем поле  $H_m$ , то для эталонного соединения необходимо другое поле напряженностью  $H_r$ . Измерение разности  $\Delta H = H_r - H_m$  практически эквивалентно измерению величины  $\Delta \nu = \nu_0 - \nu_r$ , о которой упоминалось в конце предыдущего раздела.

Следует отметить, что эта «замена переменных» отражает сдвиг

<sup>1</sup> Величина  $T_2$  определяется временем жизни ядерного состояния, которое по порядку величины равно  $1/2\pi\delta\nu$  (раздел II-A). При более подробном анализе величины  $T_2$  нужно учитывать различные источники уширения линии, которые будут рассмотрены ниже (раздел III-B и приложение Б).

резонанса в металле по отношению к резонансу эталонного образца. Если частоты резонанса в металле и в химическом соединении одинаковы, то резонанс в металле (вследствие сдвига Найта) наблюдается всегда при *более низком* внешнем магнитном поле<sup>1</sup>. И, наоборот, если внешнее поле поддерживается постоянным, то он наблюдается при *более высокой частоте*. Небольшое поле  $\Delta H$ , которое в металле направлено по внешнему полю и таким образом увеличивает поле на ядре, будет вызывать *увеличение*  $\Delta\nu$  резонансной частоты [см. уравнение (1)]. Термин сдвиг Найта применяют для обозначения либо  $\Delta H = H_r - H_m$ , либо  $\Delta\nu = \nu_0 - \nu_r$ , и, поскольку, (как будет показано позже) эта величина прямо пропорциональна внешнему полю, практически ее всегда дают в форме *относительного* сдвига Найта  $\Delta H/H_r$  или  $\Delta\nu/\nu_r$ .

Поскольку, когда ядро занимает свое обычное место в центре атома, поле на ядре  $H_0$  не равно в точности  $H_{\text{внешн}}$ , экспериментаторам удобнее указывать частоту резонанса при данном **внешнем поле**.<sup>2</sup> Сдвиги, заключенные в круглые скобки, получены путем косвенной оценки.

В столбце 2 табл. 1 приведены резонансные частоты (в *мгц*) изотопов, находящихся в химическом соединении во внешнем поле 10000 *гс*. Эти величины приблизительно равны  $10^4\gamma/2\pi$ , например  $\gamma/2\pi_{\text{Li}} = 1654,7 \text{ гс}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ . В таблице представлены лишь те элементы, которые являются металлами и для которых сдвиг Найта либо уже известен, либо можно предполагать, что он будет измерен. В столбце 4 указано эталонное соединение, которое использовалось при измерении сдвига Найта, данного в столбце 3. Химические сдвиги у различных соединений, которые могут быть использованы для измерений, обычно составляют не более нескольких процентов от сдвига Найта для легких элементов. Трудно сделать более общее утверждение относительно химических сдвигов, поскольку они зависят от электронной конфигурации той молекулы или иона, которые используют для сравнения. В столбце 5 приведены литературные источники для представленных в таблице сдвигов Найта. В столбцах 6, 7 и 8 представлены дополнительные сведения, которые помогут читателю решить вопрос о возможности применения ядерного резонанса к изучению конкретной задачи. При этом полезны следующие замечания. Отсутствие

<sup>1</sup> Это утверждение справедливо только для непреходящих металлов. В переходных металлах сдвиг Найта может быть отрицательным. *Прим. ред.*

<sup>2</sup> Основное различие между  $H_0$  и  $H_{\text{внешн}}$  для неметаллов обусловлено: а) орбитальным движением электронов, которое создает небольшое поле, направленное против внешнего поля, и б) возбужденными парамагнитными конфигурациями, которые создают внутренние поля, совпадающие по направлению с внешним полем. Первый (диамагнитный) эффект был рассмотрен Лембом [18], последний — Рэмси [7]; оба эффекта можно рассматривать как магнитную экранировку [3], которая дает вклад в химические сдвиги, упомянутые ранее.

Таблица 1

Изотоп	$\nu_r$ мгц для $H_{\text{внешн}} = 10000 \text{ гс}$	$\Delta H/H, \%$	Эталонное соединение (а)	Литератур- ный источ- ник	Шири- на бв, кГц*	Спин	Содержа- ние изотопа в естествен- ной смеси
Li <sup>6</sup>	6,265	0,0263	LiCl	21,178	—	1	7,4
Li <sup>7</sup>	16,547	0,0261	LiCl	21	10,3(77°K)	3/2	92,6
Be <sup>9</sup>	5,983	0,000	BeCl <sub>2</sub>	19,20	3,5 (f)	3/2	100,0
Na <sup>23</sup>	11,262	0,112	NaOH	21	2,7 (77°K)	3/2	100,0
Mg <sup>25</sup>	2,606	0,111	MgCl <sub>2</sub>	6	~2 (f)	5/2	10,1
Al <sup>27</sup>	11,094	0,161	AlCl <sub>3</sub>	21	9,4	5/2	100,0
Si <sup>29</sup>	8,460	0,018(c)	SiO <sub>2</sub> (s)	22	—	1/2	4,7
K <sup>39</sup>	1,987	0,265	KCHO <sub>2</sub>	214,174	≤0,7	3/2	93,08
K <sup>41</sup>	1,092	(0,265)	—	—	—	3/2	6,9
Ti <sup>47</sup>	2,400	—	—	—	—	5/2	7,75
Ti <sup>49</sup>	2,401	—	—	—	—	7/2	5,51
V <sup>51</sup>	11,193	0,56	VOCl <sub>3</sub>	23	12,7	7/2	99,75
Cu <sup>63</sup>	11,285	0,232	CuCl (s)	19	7,2	3/2	69,09
Cu <sup>65</sup>	12,090	0,235	CuBr (s)	21	6,5	3/2	30,91
Ga <sup>69</sup>	10,218	0,449(e)	GaCl <sub>3</sub>	21	0,34	3/2	60,0
Ga <sup>71</sup>	12,984	0,449(e)	GaCl <sub>3</sub>	21	0,42	3/2	40,0
Se <sup>77</sup>	8,131	—	—	22	—	1/2	7,50
Rb <sup>85</sup>	4,111	0,650	RbOH	21	0,21	5/2	72,2
Rb <sup>87</sup>	13,932	0,653	RbOH	21	0,75	3/2	27,8
Nb <sup>93</sup>	10,407	0,85	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	19,24	8,6	9/2	100,0
Mo <sup>95</sup>	2,774	0,584	K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	6,171	0,22	5/2	15,78
Mo <sup>97</sup>	2,833	0,584	K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	6,171	0,25	5/2	9,60
Rh <sup>103</sup>	1,344	(0,3)	(g)	19,25	—	1/2	100,0
Pd <sup>105</sup>	1,74	—	—	—	—	5/2	22,6
Ag <sup>107</sup>	1,722	0,522	AgNO <sub>3</sub>	26	—	1/2	51,35
Ag <sup>109</sup>	1,981	0,522	AgNO <sub>3</sub>	26,27	0,115	1/2	48,65
Cd <sup>111</sup>	9,028	0,415 (e)	CdCl <sub>2</sub>	28,29	1,1	1/2	12,86
Cd <sup>113</sup>	9,444	0,415 (e)	CdCl <sub>2</sub>	28,29	1,1	1/2	12,34
In <sup>113</sup>	9,310	0,786 (h)	In <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	168	≈2,1	9/2	4,16
In <sup>115</sup>	9,329	0,786 (h)	In <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	168,214	2,1	9/2	95,84
Sn <sup>117</sup>	15,77	0,725 (e)	SnCl <sub>2</sub>	6,30	~3,0	1/2	7,67
Sn <sup>119</sup>	15,87	0,725 (e)	SnCl	6,30	~3,0	1/2	8,68
Sb <sup>121</sup>	10,19	—	—	—	—	5/2	57,25
Sb <sup>123</sup>	5,518	—	—	—	—	7/2	42,75
Cs <sup>133</sup>	5,585	1,49	CsCl	21	0,52	7/2	100,0
Ba <sup>135</sup>	4,230	0,403	BaCl <sub>2</sub>	28	1,0	3/2	6,56
Ba <sup>137</sup>	4,732	0,403	BaCl <sub>2</sub>	28	1,0	3/2	11,25
La <sup>139</sup>	6,014	0,63 (j)	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	175	7,8	7/2	99,91
Ta <sup>181</sup>	5,095	1,1 <sub>4</sub>	KTaO <sub>3</sub>	169	≤15	7/2	100,0
W <sup>183</sup>	1,790	1,06	WF <sub>6</sub> (g)	217,25	≤0,08	1/2	14,28
Re <sup>185</sup>	9,586	—	—	—	—	5/2	37,07
Re <sup>187</sup>	9,684	—	—	—	—	5/2	62,93
Os <sup>189</sup>	3,307	(2,4)	—	19,31	—	3/2	16,1
Ir <sup>191</sup>	0,81	(2,0)	—	19	—	3/2	38,5
Ir <sup>193</sup>	0,86	(2,0)	—	19	—	3/2	61,5
Pt <sup>195</sup>	9,153	—3,52	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	32	2,4	1/2	33,7
Au <sup>197</sup>	0,691	(4,0)	—	19	—	3/2	100,0
Hg <sup>199</sup>	7,612	2,46 (e)	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	33,19	3,2	1/2	16,92
Hg <sup>201</sup>	3,08	—	—	—	—	3/2	13,22
Tl <sup>203</sup>	24,33	1,56 (e)	Tl (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )	34	>60	1/2	29,52
Tl <sup>205</sup>	24,57	1,56 (e)	Tl (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )	34	33	1/2	70,48

Т а б л и ц а 1 (продолжение)

Изотоп	$\nu$ , мГц для $H_{\text{внешн}} = 10000$ гс	$\Delta H/H$ , %	Эталонное соединение (a)	Литератур- ный источ- ник	Ширина бч, кГц	Спин	Содержа- ние изотопа в естествен- ной смеси
Pb <sup>207</sup>	8,899	1,47	PbSO <sub>4</sub> (s)	35	2,3	1/2	20,8
Bi <sup>209</sup>	6,842	1,41 (j)	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	170,172	2,9	9/2	100,0
Sc <sup>45</sup>	10,343	0,24 (j)	Sc(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	175	16,6	7/2	100,0
Mn <sup>55</sup>	10,555	—0,13	KMnO <sub>4</sub>	176	13,6 (k)	5/2	100,0
Y <sup>89</sup>	2,086	0,337	YCl <sub>3</sub>	214	—	5/2	100,0
Ce <sup>53</sup>	2,406	0,69	—	3*	—	3/2	9,54

\* Для случая (d).

- (a) в водном растворе, если нет дополнительных указаний;  
 (b) сдвиг Найта для жидкого металла; в твердом состоянии наблюдается чисто квадрупольный резонанс [36];  
 (c) химический сдвиг; у кремния нет сдвига Найта;  
 (d) при комнатной температуре, если нет дополнительных пояснений;  
 (e) сдвиг Найта анизотропный;  
 (f) резонанс бериллия расщеплен первым порядком квадрупольного взаимодействия, магния — вторым; данные о ширине линии относятся к центральной компоненте;  
 (g) приведенная в столбце 2 частота, относится к металлу;  
 (h) сдвиг Найта для жидкого индия при 170°C; в твердом состоянии наблюдался чисто квадрупольный резонанс [173];  
 (i) сдвиг Найта для жидкого висмута;  
 (j) имеется заметная температурная зависимость; приведенная величина относится к комнатной температуре;  
 (k) величина, характеризующая  $\beta$ -Мп, зависит от температуры и напряженности поля. Резонанс в  $\alpha$ -Мп также наблюдался;  
 (s) в твердом состоянии.

изотопа в столбце 1 свидетельствует о том, что его поглощение в металле не наблюдалось. Резонанс ядер со спином, большим, чем 1/2, трудно наблюдать, если они не падают в местах решетки с кубической симметрией (см. раздел III-Г). Для ядер, находящихся в решетке с кубической симметрией, можно приближенно считать, что для данного изотопа амплитуда резонанса  $J'$  тем больше, чем больше его гиромагнитное отношение, спин, естественное содержание и чем уже его линия поглощения.

Детальное рассмотрение небольшого числа взаимодействий, существующих между ядерными моментами и их окружением в металле, позволяет связать величины, полученные из экспериментов по резонансу в металлах (резонансную частоту, ширину, интенсивность и форму линии,  $T_1$  и  $T_2$ ) с электронной структурой и с локальной конфигурацией атомов металла в областях размерами от 5 до 10 Å. И, наоборот, свойства металла можно до некоторой степени исследовать по его резо-



нансному поглощению и, что особенно важно, можно проследить за микроскопическими изменениями структуры, происходящими при легировании, деформации и т. д.

Ядерные магнитные дипольные моменты взаимодействуют с магнитными полями других ядер и с магнитными дипольными моментами электронов в твердом теле. Примерами некоторых специфически магнитных взаимодействий, которые будут рассмотрены, являются: а) контактное взаимодействие между ядерным и электронным диполями или сверхтонкое взаимодействие  $s$ -типа, которое приводит к изотропному найтовскому сдвигу и к косвенному обменному взаимодействию между ядерными спинами; б) взаимодействие между ядерным и электронным диполями на расстоянии, которое можно рассматривать как обычное взаимодействие между точечными магнитами и которое может вызвать анизотропию найтовского сдвига, если распределение электронного заряда имеет симметрию, более низкую, чем кубическая; в) прямое взаимодействие между ядерными диполями, которое описывает влияние магнитного поля одного ядра на другое. Это взаимодействие часто является главной причиной уширения линии. Обменное взаимодействие, упомянутое в пункте (а), может также происходить между парамагнитным ионом и окружающими его ядрами. Если представить, что плотность заряда неспаренных электронов описывает пространственное распределение электронной намагниченности, то можно легко понять, как электроны взаимодействуют с ядрами.

Наряду с магнитными взаимодействиями существует взаимодействие ядерных электрических квадрупольных моментов с градиентами электрического поля в твердом теле, которые возникают тогда, когда распределение заряда имеет симметрию, более низкую, чем кубическая.

Очевидно, что для изучения распределения электронов проводимости и свойств зоны проводимости в металле большое значение имеют магнитные дипольные взаимодействия. С другой стороны, квадрупольные взаимодействия дают лучший способ наблюдения внутренних деформаций или небольших отклонений от идеальной симметрии решетки. Причинами возникновения внутренних деформаций могут быть вакансии, внедрения, дислокации или примеси, находящиеся в положении замещения или внедрения. Естественное разделение двух главных областей применения резонанса в металлах в соответствии с типом ядерного момента частично определяет картину последующего изложения.

## **Б. Резонансная частота в металлах и сплавах**

Ядерный резонанс в металле впервые наблюдал Паунд [37]. Он сделал правильный вывод о том, что некоторые ложные

сигналы, обнаруженные им, являются резонансами  $\text{Cu}^{63}$  и  $\text{Cu}^{65}$  в медной проволоке катушки высокочастотного спектрометра. Вскоре Найт обнаружил, что резонанс в металлической меди возникает при более высокой частоте, чем в неметалле ( $\text{CuCl}$ ) в том же магнитном поле, и показал, что этот сдвиг является характерным свойством многих металлов [38]. Эффект объяснен [39] действием дополнительного магнитного поля, создаваемого на ядре спинами неспаренных электронов проводимости. Оценки сдвига резонансной частоты, основанные на этом предположении, оказались в хорошем согласии с наблюдаемыми величинами, поэтому последующие попытки его объяснения уступили место уточнениям теории. В подробной обзорной статье Найта [19] детально рассмотрены измерения сдвигов и их интерпретация, особенно в чистых металлах. Сложность приготовления образцов и трудности, возникающие при объяснении опытных данных, несколько замедляют процесс появления работ по исследованию сплавов.

### *1. Сдвиг Найта в чистых металлах*

После первых измерений Найта [38] на литии, натрии, алюминии, меди и галлии, исследователи начали изучать сдвиги на других металлах при различных температурах, давлениях и при легировании. Найт установил, что величина сдвига  $\Delta\nu$  прямо пропорциональна напряженности внешнего поля и что сдвиги для разных изотопов одного и того же элемента одинаковы в пределах точности эксперимента. Эта точность оказалась достаточной, поскольку с того времени эти два положения были подтверждены опытами, проведенными с самыми разнообразными металлами. Постоянство относительного сдвига Найта  $\Delta\nu/\nu'$  и одинаковая величина этого отношения для различных изотопов одного и того же элемента являются характерными особенностями этого явления, которые помогли найти правильное его объяснение. Тот факт, что различные изотопы некоторого элемента обычно обладают различными ядерными магнитными моментами и тем не менее каждый из них при измерении дает одно и то же значение  $\Delta\nu/\nu'$ , указывает, что измеренный сдвиг определяется не свойствами ядер, а исключительно свойствами металла, в котором находятся эти ядра.

Упомянутая теория [39] учитывает то обстоятельство, что между дипольными моментами электронов и ядерных спинов существует взаимодействие, которое приводит, например, к сверхтонкой структуре оптических спектров. Это взаимодействие, как известно, наиболее велико для неспаренных  $s$ -электронов. Отсюда следует, что если оценить плотность неспаренных электронных спинов в металле в точке, где находится ядро, и умножить обычное выражение для сверхтонкого взаи-

модействия на эту плотность, то получится приближенное выражение для дополнительной энергии каждого ядра в магнитном поле. Это приводит к следующему выражению для найтовского сдвига:

$$\frac{v_0 - v_r}{v_r} = \frac{\Delta v}{v_r} = \frac{8\pi}{3} \chi_p V_0 \langle |\psi(0)|^2 \rangle_F, \quad (2)$$

где  $v_0$  и  $v_r$ , как и прежде, резонансные частоты металла и эталонного соединения;  $\chi_p$  — электронная парамагнитная восприимчивость  $V_0$  — атомный объем и  $\psi(0)$  — значение нормированной по объему  $V_0$  волновой функции электронов с энергией Ферми  $E_F$ , взятое в точке, где находится ядро. Среднее от квадрата функции  $\psi(0)$  взято по всем электронным состояниям на поверхности Ферми. Величина  $\langle |\psi(0)|^2 \rangle_F$  сокращенно обозначаемая  $P_F$ , является таким образом средней плотностью вероятности в точке нахождения ядра для всех электронных состояний на поверхности Ферми.

Уравнение (2) выражает все существенные черты сдвигов, наблюдаемых в чистых металлах; из него следует, что а) резонанс в металле лежит всегда при более высокой частоте, чем в неметаллическом соединении; б) сдвиг пропорционален  $v_r$  (или  $H_r$ ); в) так как множители, входящие в эту формулу не зависят от температуры, то и сдвиг является температурно независимым; г)  $P_F$  и, следовательно,  $\Delta v/v_r$  возрастают для тяжелых элементов и д) для металлов с низкой концентрацией  $s$ -электронов сдвиг должен быть небольшим.

Возрастание  $P_F$  при увеличении атомного номера демонстрируется данными о константах сверхтонкой структуры элементов. У одновалентных металлов, например, плотность электронов в ядре  $P_F$  превосходит величину  $V_0^{-1}$ , соответствующую равномерному распределению плотности, для лития в 35 раз, а для цезия — в 3200 раз [40]. Эти величины показывают, во сколько раз намагниченность в точке нахождения ядра превышает общую намагниченность электронных спинов, определяемую выражением  $\chi_p H_0$ .

В литературе встречаются другие удобные формы этого уравнения. Одну из наиболее обычных вариаций получают заменой величины  $\langle |\psi(0)|^2 \rangle_F$ , которую крайне трудно вычислить теоретически. Это вычисление может быть разделено на два этапа, которые важно отметить.

Прежде всего вспомним, что константа сверхтонкой структуры для  $s$ -электронов [41]

$$A = (16 \pi / 3) \beta \gamma \hbar |\psi_a|^2.$$

Здесь  $\beta$  — магнетон Бора,  $|\psi_a(0)|^2$  — плотность вероятности попадания на ядро валентных электронов свободного атома; другие

символы были определены ранее. Очевидно, если имеется *измеренное* значение  $A$  и можно оценить множитель перенормировки

$$\xi = (P_F/P_A) = \langle |\psi(0)|^2 \rangle_F / |\psi_a(0)|^2,$$

выражающий изменение электронной плотности в ядре при переходе от свободного атома к вершине зоны проводимости в металле, отпадает даже необходимость вычисления  $|\psi_a(0)|^2$ . Величина  $\xi$  обычно близка к единице. Так как подсчитать  $|\psi_a(0)|^2$  довольно трудно (особенно для тяжелых атомов), и поскольку эта величина не существенна для теории металлов, ее исключение желательно. Уравнение (2) теперь можно записать в виде

$$\frac{\Delta v}{v_r} = \frac{A}{2\beta\gamma\hbar} \chi_p V_0 \frac{\langle |\psi(0)|^2 \rangle_F}{|\psi_a(0)|^2}. \quad (3)$$

Появившиеся волновые функции выражают изменение, соответствующее переходу от свободного атома к металлу.

Другую разновидность уравнения (2) можно получить путем соответствующей замены  $\chi_p$ . Эта слабая парамагнитная восприимчивость, возникающая в результате частичного выстраивания электронных спинов во внешнем магнитном поле, была подсчитана Паули [42] для модели свободных электронов без учета взаимодействия между ними. Важное уточнение в теории было сделано Пайнсом [59] Результат Паули имеет вид:

$$\chi_p = \beta^2 N(E_F), \quad (4)$$

где  $N(E_F)$  — плотность одноэлектронных состояний на поверхности Ферми, отнесенная к единице объема, а  $\chi_p$  — восприимчивость единицы объема. Уравнения (2) и (3) имеют теперь вид:

$$\frac{\Delta v}{v_r} = \frac{8\pi}{2} \beta^2 V_0 N(E_F) \langle |\psi(0)|^2 \rangle_F \quad (5)$$

и

$$\frac{\Delta v}{v_r} = A V_0 N(E_F) \frac{\beta \langle |\psi(0)|^2 \rangle_F}{2\gamma\hbar |\psi_a(0)|^2}. \quad (6)$$

Использование различных выражений для сдвига Найта представляет благоприятные возможности для проверки теоретических значений  $\chi_p$  и  $\langle |\psi(0)|^2 \rangle_F$ . Существует очень мало способов измерения электронной плотности, поэтому, хотя здесь плотность определяется лишь в одной точке, это является значительным достижением.

Для теоретической оценки Найтовского сдвига авторы первых работ [44, 39] вычисляли волновые функции, однако, они вынуждены были пользоваться косвенными методами для оценки величины  $\chi_p$ , поскольку она является лишь одним из трех [45, 46] известных факторов, дающих вклад в измеряемую макроскопическую магнитную восприимчивость. В 1954 г., применяя электронный спиновый резонанс, удалось измерить величину  $\chi_p$  для лития [47] и результат был использован для вычисления отношения  $P_F/P_A^*$ . Несколько позже была выполнена подобная же работа для натрия [49, 50]. В каждом случае результаты были вполне удовлетворительными; хорошее совпадение между подсчитанными и «измеренными» значениями  $P_F/P_A$  создает уверенность в правильности данных об электронных волновых функциях для металлов и позволяет оценить относительную величину  $s$ - и  $p$ -функций, дающих вклад в общую волновую функцию на поверхности Ферми. Определение  $\chi_p$  методом электронного спинового резонанса возможно только для щелочных металлов и бериллия [51, 52]; именно на этих металлах наиболее часто проверяют электронную теорию.

Если нужно получить «экспериментальное» значение  $P_F$  для металлов, для которых нельзя непосредственно измерять  $\chi_p$ , необходимо использовать соотношение (4), в котором  $N(E_F)$  может быть оценено по измеренной электронной удельной теплоемкости  $C_e$ . Соотношение между  $C_e$  и  $N(E_F)$ , впервые выведенное Зоммерфельдом [53], имеет вид

$$C_e/T = \pi^2 k^2 N'_F(E_F)/3, \quad (7)$$

где  $T$  — абсолютная температура,  $k$  — постоянная Больцмана,  $C_e$  и  $N(E_F)$  — отнесены к единице объема металла. Подробный обзор по электронной теплоемкости металлов дан в работе [54]. Значение величины  $\chi_p$  можно также получить [19], измерив макроскопическую восприимчивость. Однако ошибки при этом очень велики, поэтому этот метод используют для оценки в крайнем случае.

Для определения  $\chi_p$  можно также использовать уравнение (2), если имеются надежные значения  $P_F$ .

После всего сказанного может показаться, что здесь имеется порочный круг; однако это верно лишь отчасти, потому что в действительности мы имеем дело с произведением двух величин, относительная точность которых меняется от металла к металлу. Так как величина  $\chi_p$  не может быть измерена непосредственно, за исключением вышеупомянутых случаев, этот дополнительный метод ее оценки представляет интерес в тех случаях, когда имеются данные о соответствующих волновых функциях.

---

\* Речь идет о вычислении по формуле (3) с использованием измеренного значения найтовского сдвига. Несколько ниже автор называет это значение отношения  $P_F/P_A$  «измеренным». *Прим. ред.*

## 2. Зависимость частоты резонанса от температуры и объема

Теоретические выражения для  $P_F$  и  $\chi_p$  обычно содержат явную зависимость от физических размеров элементарной ячейки в металле, поэтому нетрудно подсчитать их зависимость от объема. Большой интерес представляет сравнение результатов таких вычислений с измерениями температурной и объемной зависимости сдвига Найта. Если даже вычисления не могут дать абсолютных значений  $\chi_p$  или  $P_F$ , достаточно, чтобы они были способны правильно предсказать знак и величину относительного изменения этих параметров в зависимости от периода решетки металла.

В первых экспериментальных работах этого типа [55, 56, 57a] измеряли зависимость сдвига Найта от температуры при постоянном (атмосферном) давлении. Радиочастотную катушку, содержащую металлический образец, помещали в криостат [56], и очень близко к ней, вне криостата, находилась другая идентичная катушка с образцом. При постоянной радиочастоте измеряли разницу между приложенными магнитными полями, которые необходимы для получения резонанса от одного и другого образца. Это измерение эквивалентно определению разности частот соответствующих резонансов при фиксированном магнитном поле. Измерения были проведены для лития, натрия, рубидия, цезия и галлия. Максимальное изменение сдвига Найта при изменении температуры происходит у цезия (резонанс  $\text{Cs}^{133}$ ), для которого это изменение составляет около 5—6% от полного сдвига в интервале температур 78—300° К. Резкое изменение сдвига на ~3% происходит также при переходе через точку плавления. Для этих элементов, как правило, наблюдается линейная температурная зависимость сдвига (скачок в сдвиге для рубидия при 254° К до сих пор необъяснен), которая резко выражена для элементов с большим атомным номером. Для цезия и галлия сдвиг уменьшается при увеличении температуры, для других элементов он увеличивается или остается постоянным [56].

В то время, когда были выполнены эти эксперименты, не существовало никаких данных о том, как влияло бы на сдвиг Найта одно лишь изменение температуры, если можно было бы исключить изменения объема, сопровождающие вариации температуры. В самом деле, расширение при нагревании является настолько очевидным и значительным эффектом, что было высказано предположение, что полную температурную зависимость сдвига Найта можно объяснить изменением  $\chi_p$  и  $P_F$  при изменении объема. Было указано, что  $V_0\chi_p$  увеличивается при расширении металла, следовательно, по крайней мере для цезия и галлия,  $P_F$  должно заметно уменьшаться с увеличением температуры. Следовательно, можно ожидать, что плотность электронного заряда будет уменьшаться при увеличении объема, приходящегося на один электрон, вследствие перенормировки.

Явная зависимость сдвига Найта от температуры была продемонстрирована только тогда, когда появилась работа о влиянии давления на этот сдвиг [57, 58]. Оказалось, что изменение сдвига Найта с температурой при постоянном объеме сравнимо по величине с тем изменением сдвига, которое происходит вследствие изменения объема под действием температуры, по крайней мере для щелочных металлов. Для выполнения этой работы необходима весьма сложная экспериментальная установка, так как у лития, например, при увеличении давления от 1 до 10000 атм частота центра линии поглощения изменяется всего на 27 гц при рабочей частоте 10 мгц. При измерениях температура была постоянной (18°С) и внешнее поле было фиксировано с точностью  $3 \cdot 10^{-7}$ . Используя известные данные о сжимаемости металлов, из зависимости частоты резонанса от давления при постоянной температуре можно непосредственно получить зависимость частоты от объема при постоянной температуре. Эти результаты имели первостепенное значение для сравнения с теоретическими вычислениями, которые дали к тому времени достоверные сведения о  $\chi_p$  и  $P_F$ . Используя теоретические значения для  $\chi_p$  [59], из эксперимента получили зависимость  $P_F$  от объема. Теоретические результаты [50, 60] для  $P_F$  в интервале объемов, соответствующем изменению давления на 10000 атм, соответствуют результатам эксперимента для натрия и рубидия. У цезия же обнаружена более сильная зависимость от объема, чем предполагалось.

Чтобы полностью выяснить изменения величин  $\chi_p$  и  $P_F$ , которые происходят при нагревании металла, необходимо объяснить, наконец, последнее явление, обнаруженное при исследованиях, именно, явную зависимость сдвига Найта от температуры. Сравнивая характеристическое время колебаний решетки со временем, которое необходимо спину электрона, чтобы приспособиться к этим флуктуациям, можно заключить, что  $\chi_p$  не может зависеть от температуры (при постоянном объеме образца), следовательно, должно изменяться  $P_F$ . В работе [58] дано объяснение этого изменения; оно состоит в следующем. Колебания решетки можно представлять как тепловые деформации, приводящие к быстрым изменениям объема, занятого атомом в решетке. Таким образом,  $P_F$  есть меняющаяся во времени функция, мгновенное значение которой можно записать в виде

$$P_F(V_0) + (\partial P_F / \partial V)_{V_0} \Delta V + \frac{1}{2} (\partial^2 P_F / \partial V^2)_{V_0} (\Delta V)^2 + \dots,$$

где  $V_0$  — равновесный атомный объем при температуре  $T$  и  $\Delta V = V(t) - V_0$ . Здесь  $V(t)$  — мгновенное значение атомного объема в момент времени  $t$ . Из этого разложения видно, что в первом приближении  $\overline{P_F} = P_F(V_0)$ , так как  $\overline{\Delta V} = 0$  (черта означает усреднение по времени). Однако  $\overline{(\Delta V)^2}$  всегда положительно, так что

среднее по времени значение  $P_F$  в самом деле может быть функцией температуры при постоянном объеме. Экспериментальные значения [58]  $(\partial^2 P_F / \partial V^2)_V$ , положительны для натрия, рубидия и цезия и достаточно велики, чтобы объяснить наблюдаемую зависимость сдвига Найта от температуры.

Даже нулевые колебания решетки приведут к тому, что величина  $P_F$  будет несколько отличаться от значения, вычисленного для статической решетки. Еще одно следствие этого эффекта нулевых колебаний было отмечено Бломбергеном [61]: при низкой температуре сдвиг Найта в  $\text{Li}^6$  и  $\text{Li}^7$  могут быть несколько различными, так как различна амплитуда нулевых колебаний указанных изотопов. Это различие наблюдали на опыте [178], и оно является исключением из общего правила, по которому сдвиг Найта одинаков для всех изотопов данного элемента.

Одним из обстоятельств, которое позволило работать на щелочных металлах с такой высокой точностью, является достаточно малая ширина их резонансных линий при комнатных и несколько более высоких температурах. При измерении частоты резонанса трудно получить точность, большую чем 0,1 от ширины линии. У этих металлов ширина, наблюдаемая при комнатной температуре, мала вследствие эффекта самодиффузии в металле, о чем подробнее будет сказано позже.

Можно ожидать, что плавное изменение сдвига Найта в зависимости от температуры будет происходить во всей области температур, в которой металл остается в твердом состоянии, если только нет фазовых превращений или (для сверхпроводников) перехода в сверхпроводящее состояние. Оба эти превращения, вообще говоря, будут оказывать заметное влияние на электронные свойства металла.

Ранее упоминалось о резком изменении сдвига, которое обычно происходит при плавлении металла. Вследствие относительной простоты измерений резонанса при низких температурах регистрация фазового превращения по изменению сдвига Найта может оказаться более удобной, чем регистрация рентгеновским методом, однако результат может быть не вполне однозначным. Резкое изменение сдвига Найта свидетельствует о скачкообразном изменении спиновой восприимчивости или волновых функций и тем самым показывает, что изменились объем, приходящийся на электрон, взаимодействие между электронами или структура металла. К сожалению, однако, существует вероятность, что произведение  $\chi_p V_0 P_F$  будет иметь одно и то же значение для двух различных фаз. Единственными двумя твердыми фазами чистого металла, которые были исследованы, являются модификации олова [31]. В этом случае серое олово имеет не только другую структуру решетки, но и совершенно иную электронную структуру, соответствующую полупроводнику. Серое олово имеет очень небольшой сдвиг Найта [179], а резонанс  $\text{Sn}^{117}$  в белом олове наблюдали на ча-



стоте, которая приблизительно на 0,77% больше, чем частота для серого олова. Исследование с помощью резонанса фазовых превращений в чистых металлах иногда дает хороший эффект, однако гораздо большие возможности открываются при применении резонанса к изучению фазовых переходов в сплавах, поскольку, как отмечалось ранее, различные фазы сплава могут обычно различаться по частотам резонансных линий компонент. Подробнее этот вопрос будет рассмотрен позже.

Резонансные методы были использованы также для исследования сверхпроводимости. Так как сдвиг Найта и время спин-решеточной релаксации  $T_1$  определяются плотностью электронных состояний с обоими направлениями спинов вблизи поверхности Ферми, можно ожидать, что существование в сверхпроводнике запрещенной энергетической щели вызовет значительные изменения обеих величин. И, наоборот, изучение сдвига Найта и времени спин-решеточной релаксации можно использовать для обнаружения такой щели. Было установлено, что относительный найтовский сдвиг ртути [33], составляющий 2,5% в нормальном металле, уменьшается в сверхпроводящем металле до 1,6% \* (в слабых магнитных полях 750—2300 гс) и даже до более низких значений [62] в больших полях. Экспериментальных данных еще не очень много, и между этими двумя результатами может существовать некоторое расхождение, поэтому пока нельзя сделать определенных выводов.

Обзор экспериментальных данных, подтверждающих правильность модели с энергетической щелью, и их обсуждение опубликованы в статье [63]. По теории Бардина, Купера и Шриффера [64] сдвиг Найта в сверхпроводнике должен стремиться к нулю [65]\*\*, однако Хайне, Пиппард [66a] и др. [209] предложили различные видоизменения теории, объясняющие наличие отличного от нуля сдвига Найта при  $T=0^\circ\text{K}$ \*\*\*.

При проведении этих экспериментов со сверхпроводящим материалом возникают трудности, которые могут показаться непреодолимыми. Известно, что магнитная индукция  $B$  обращается в нуль внутри сверхпроводника (эффект Мейсснера), так что ни статическое, ни высокочастотное магнитные поля не могут проникать в сверхпроводящий металл и взаимодействовать со спиновой системой. Сильные магнитные поля разрушают сверхпроводимость, превращая металл в «нормальный» при температурах, более низких, чем температура его сверхпроводящего перехода в нулевом поле. Однако оба эти положения видоизменяются, если мы имеем дело не с мас-

---

\* Значение сдвига при абсолютном нуле температуры, полученное экстраполяцией экспериментальных данных. *Прим. ред.*

\*\* При уменьшении температуры до  $0^\circ\text{K}$ . *Прим. ред.*

\*\*\* Этот вопрос рассмотрен в ряде теоретических работ [4\*—10\*]. *Прим. ред.*

сивным металлом, а с частицами, размеры которых сравнимы с глубиной проникновения магнитного поля в сверхпроводник, т. е. порядка  $5 \cdot 10^{-6}$  см. Для эксперимента при этом требуются концентрированные коллоидальные образцы с размерами частиц меньше, чем 500 Å в диаметре, причем чем меньше размеры частиц, тем лучше. Приготовление образцов представляет, таким образом, большие трудности, а так как частицы получаются обычно разной величины и имеется какой-то разброс их параметров, получение сведений о сдвиге Найта из экспериментальных данных становится исключительно сложным [33] \*.

Измерения  $T_1$  в сверхпроводящем алюминии, проведенные Хебелем и Слехтером [66] \*\*, в сочетании с данными по ультразвуковому поглощению [67] подтвердили основное положение новой теории сверхпроводимости [64] о корреляции электронов с противоположными спинами и импульсами. Используя оригинальный экспериментальный метод, эти авторы провели резонансные измерения на металле, находившемся в нормальном состоянии. Релаксация же спиновой системы происходила в металле, переведенном в сверхпроводящее состояние путем уменьшения внешнего магнитного поля. Этот метод циклического изменения поля упростил исследования магнитного резонанса в сверхпроводниках.

Существует единственный случай, когда резонанс в чистом металле наблюдается при более низкой частоте, чем резонанс в водном растворе химического соединения, использовавшегося для сравнения [32]. Можно полагать, что столь необычное поведение  $Pt^{195}$ , вероятно, связано со свойствами эталонного соединения, а не исследуемого металла, и может быть вызвано наличием очень большого химического сдвига. Если это предположение верно [215], то можно считать, что металл ведет себя нормально, только его найтовский сдвиг нельзя измерять обычным способом; его нужно получать косвенно из соотношения, связывающего сдвиг Найта со временем спин-решеточной релаксации  $T_1$ . Это соотношение было опубликовано Коррингой [68] и обычно называется соотношением Корринги:

$$T_1 \left( \frac{\Delta H}{H_r} \right)^2 = \frac{\hbar}{\pi k T} \left( \frac{\beta}{\gamma \hbar} \right)^2. \quad (8)$$

(Вывод и обсуждение области его применимости даны в приложении Б). Очевидно, что если известно гиромагнитное отно-

---

\* Нужно отметить работу по измерению найтовского смещения в сверхпроводнике Андруса и Найта [206], которые приготавлили образец, напыляя на холодную подложку тонкие оловянные пленки попеременно с изолирующим материалом. При  $T \rightarrow 0^\circ K$  значение сдвига составляет  $\sim 0,7$  от его величины в нормальном состоянии. *Прим. ред.*

\*\* См. также работу [11\*]. *Прим. ред.*

шение  $\gamma$ , абсолютная температура  $T$  металла, при которой наблюдается резонанс, и время, релаксации  $T_1$ , то из уравнения (8) можно вычислить  $\Delta H/H_r$ , так как остальные величины являются физическими константами, смысл которых был определен ранее. Этот метод дает для  $Pt^{195}$  значение  $\Delta H/H_r$ , равное 1,8%. Резонансная частота в этом металле в интервале температур 78—340° K, в котором проводились исследования, довольно сильно зависит от температуры. Для объяснения этих изменений, которые составляют около одной трети от полного вычисленного сдвига, нужно предположить, что при низких температурах быстрое изменение заселенности состояний обедняет  $s$ -зону. Электроны, переходящие в  $d$ -зону, могут, вероятно, увеличивать макроскопическую восприимчивость [69], как это и наблюдается.

Сказанного уже достаточно, чтобы продемонстрировать целесообразность применения ядерного магнитного резонанса к изучению электронной спиновой восприимчивости  $\chi_p$ , плотности состояний  $N(E_F)$  или плотности вероятности  $P_F = \langle |\psi(0)|^2 \rangle_F$  нахождения в ядре электронов проводимости на поверхности Ферми. Была измерена температурная зависимость сдвига Найта для других металлов [175] и, несомненно, должны появиться новые работы, особенно по изучению сверхпроводников. В этом последнем направлении проводятся [62] эксперименты, в которых используют образцы в виде набора тонких пленок металла [70, 71]. Таким образом, нет необходимости применять коллоидальные образцы. Упрощение геометрии и равномерная толщина образца сильно упрощают интерпретацию измерений.

На сдвиг Найта мало влияют внутренние деформации или парамагнитные примеси, количество которых не превышает нескольких десятых процента. Это было показано опытами с напыленными и отожженными частицами [30], а также измерениями зависимости сдвига Найта от концентрации металла, растворенного в более концентрированных твердых растворах [72, 90]. Следует подчеркнуть, что взаимодействие ядерных диполей с электронами проводимости вследствие сверхтонкого взаимодействия (т. е. изотропный сдвиг Найта) является (за одним исключением) единственным источником сдвига резонансной частоты в порошкообразном чистом металле, если не считать значительно меньшие и не выявляемые отдельно сдвиги, обусловленные изменениями атомного остова и химической связи. Изменение связи приводит к химическим сдвигам, которые вносят неопределенность в измерение сдвига Найта.

Ширина, амплитуда и форма резонансной линии в металле чаще всего определяются несколькими одновременными вкладами, обусловленными различными ядерными взаимодействиями, и при интерпретации данных эти вклады должны быть разделены и проанализированы. Частота же резонанса обычно не

имеет такой неопределенности, если образец используют в виде порошка. Различные другие взаимодействия, которые, как и сверхтонкое, могут быть причиной изменения частоты резонанса, зависят от ориентации кристаллической решетки по отношению к внешнему магнитному полю и в итоге не дают сдвига, если учесть изотропное распределение ориентаций, существующих в порошке. Разумеется, эти дополнительные взаимодействия могут изменять ширину или форму линии и, в частности, наличие диполь-дипольного взаимодействия между электронным и ядерным спинами приводит к анизотропии сдвига Найта в некоторых металлах.

### 3. Анизотропный сдвиг Найта в чистых металлах

В работе [30] показано, что анизотропное распределение плотности электронного заряда вызывает характерные изменения формы сигнала ядерного резонанса, наблюдаемого в обычных порошкообразных металлических образцах. Действительно, если бы удалось отдельно наблюдать резонанс каждого кристаллита, мы имели бы симметричную линию, положение которой зависит от ориентации кристаллической оси по отношению к внешнему магнитному полю. При изменении ориентации кристаллита частота резонанса изменялась бы в некоторых пределах и предельные ее значения соответствовали бы ориентации оси симметрии решетки по полю и перпендикулярно к полю. В порошкообразных образцах, в сущности, представлены все ориентации, поэтому поглощение энергии происходит во всем интервале частот, и это приводит к форме линии, показанной на рис. 2, а.

Причиной этого анизотропного сдвига является взаимодействие ядерного диполя с полем, созданным в металле неспаренными электронными спинами, находящимися вне ядра. Это взаимодействие можно представить как классическое взаимодействие двух намагниченных брусков, один из которых (электрон) размазан вокруг другого или быстро движется около него. Полный сдвиг Найта создается суммой двух полей в месте нахождения ядра; его изотропная  $s$ -часть  $\Delta H_{из}$  была обсуждена выше, а часть, зависящая от ориентации  $\Delta H_{аниз}$ , обуславливается анизотропией распределения заряда, которая описывается волновыми функциями не  $s$ -типа.  $\Delta H_{аниз}$  было вычислено [30] и в случае аксиально-симметричного распределения заряда

$$\Delta H_{аниз} = \beta^2 V_0 N (E_F) q_F (3 \cos^2 \theta - 1) H_0, \quad (9)$$

где  $q_F$  — мера анизотропии в распределении заряда, связанная с волновой функцией электронов проводимости следующим соотношением:

$$q_F = \left\langle \int \psi^* (3z^2 - r^2) r^{-5} \psi dV \right\rangle_F;$$

в этом выражении  $z$  — ось симметрии, интеграл берется по элементарной атомной ячейке и усреднение проведено по поверхности Ферми;  $q_F$  положительно, если по оси  $z$  плотность заряда наибольшая;  $\Delta H_{\text{аниз}}$  прямо пропорционально внешнему магнитному полю  $H_0$ ;  $\theta$  — угол между осью симметрии и направлением внешнего поля; остальные обозначения имеют прежний смысл. Ориентации  $\theta = 0$  и

$\theta = \frac{\pi}{2}$  определяют предельные значения  $\Delta H_{\text{аниз}}$ . Если  $\theta = 0$ , то ось симметрии кристалла (обычно это гексагональная или тетрагональная ось) параллельна внешнему полю, и полное добавочное поле в точке нахождения ядра, вызванное электронами проводимости, равно

$$\Delta H_{\parallel} = \Delta H_{\text{из}} + 2\beta^2 V_0 N(E_F) q_F H_0.$$

Для  $\theta = \pi/2$

$$\Delta H_{\perp} = \Delta H_{\text{из}} - \beta^2 V_0 N(E_F) q_F H_0,$$

и для всякого произвольного угла поле равно

$$\Delta H = \Delta H_{\parallel} \cos^2 \theta + \Delta H_{\perp} \sin^2 \theta.$$

Для положительного  $q_F$  величина  $\Delta H_{\parallel}$  больше, чем  $\Delta H_{\perp}$ , и поэтому частота резонанса *больше* для кристаллов, ориентированных под углом  $\theta = 0$ ; таким образом,  $\Delta H_{\parallel}$  соответствует более высокой частоте  $\nu_2$ ; аналогично  $\Delta H_{\perp}$  — соответствует  $\nu_1$  (см. рис. 2а). Для отрицательных  $q_F$  получаются обратные соотношения, но максимум линии всегда соответствует  $\Delta H_{\perp}$ .

В поликристаллическом материале  $\Delta H$  усредняется до  $\Delta H_{\text{из}}$ ; в результате *исчезает* суммарный сдвиг линии, обусловленный добавочным взаимодействием, остаются лишь зависящие от поля уширение и асимметрия. Относительный изотропный сдвиг Найта  $\Delta H_{\text{из}}/H_F$  измеряют по точке, сдвинутой от  $\Delta H_{\parallel}$  на расстояние двух третей интервала между  $\Delta H_{\parallel}$  и  $\Delta H_{\perp}$ . Если нет специальных оговорок, во всех литературных источниках под сдвигом Найта подразумевается *изотропный* сдвиг Найта.

Величину  $q_F$  можно получить из эксперимента, если использовать приближенные значения для  $\chi_P$  или  $N(E_F)$ , однако пока еще невозможно вычислить эту величину теоретически и сравнить с экспериментальными значениями. Отношение  $(\Delta H_{\parallel} - \Delta H_{\perp})/\Delta H_{\text{из}}$  не содержит произведения  $V_0 N(E_F)$ , поэтому его можно использовать для независимого сравнения с теорией. Мазуда [29] сделал попытку количественно объяснить результаты для кадмия, предполагая, что волновая функция в металле может быть аппроксимирована атомными  $s$ - и  $p$ -функциями и что для  $V_0 N(E_F)$  можно использовать выражение, полученное для модели свободных электронов. Это позволило ему вычислить величину  $\xi$ , которая выражает в этом прибли-

жении просто долю волновой функции  $s$ -типа в металле; путем вычисления он получил также долю волновой функции  $p$ -типа и анизотропию этой волновой функции. Учитывая характер сделанных приближений, можно, по-видимому, сказать, что доля волновой функции  $p$ -типа в металлическом кадмии составляет от 60 до 90 %.

Если распределение электронного заряда обладает симметрией, более низкой, чем осевая, то резонансная линия может иметь еще более сложную форму, которая была вычислена [30], но еще не наблюдалась в металлах. Следует также отметить, что анизотропия спиновой парамагнитной восприимчивости может приводить к такому же явлению, как и описанный выше эффект, обусловленный распределением электронного заряда. Таким образом, анизотропия найтовского смещения может быть вызвана не только заметной примесью волновых функций не  $s$ -типа, но и анизотропией  $s$ -части сдвига.

Анизотропия резонанса наблюдалась у олова [30], кадмия [28, 29], ртути [33] и в меньшей степени у таллия [34]; первые два металла имеют положительное  $q_F$ , т. е. в направлении оси  $C$  плотность их электронного заряда больше, чем под прямым углом к ней (рис. 4). У ртути и таллия электронная плотность больше в направлениях, перпендикулярных осям симметрии, т. е.  $q_F$  отрицательно.

На рис. 4 схематически изображено внутреннее магнитное поле, существующее в белом олове, в случае, когда внешнее

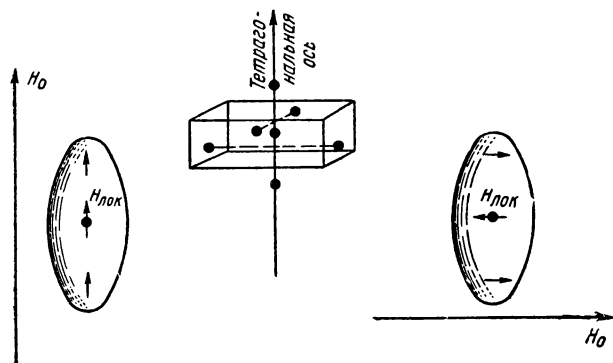


Рис. 4. Схематическое изображение внутреннего магнитного поля, возникающего в белом олове

поле параллельно тетрагональной оси (слева) или перпендикулярно к ней (справа). Анизотропное распределение электронов проводимости с неспаренными спинами делает локальное поле на ядре олова зависящим от ориентации решетки во внешнем поле.

#### 4. Квадрупольные возмущения ядерного резонанса в чистых металлах

Вопрос о квадрупольных возмущениях будет рассмотрен здесь с точки зрения «положения» резонансной линии в основном для того, чтобы дать представление о происхождении некоторого класса наблюдаемых на опыте спектров поглощения. Энергия электрического квадрупольного взаимодействия достаточно мала по сравнению с магнитным расщеплением  $h\nu_0$ , так что ее можно рассматривать как слабое возмущение магнитных уровней энергии. Для порошкообразных образцов (если не рассматривать квадрупольные возмущения второго порядка) поведение резонанса напоминает картину анизотропного сдвига Найта; если бы мы могли экспериментально исследовать монокристаллы, то обнаружили бы, что положение резонанса зависит от ориентации оси кристалла по отношению к направлению внешнего магнитного поля, но центр тяжести спектра порошкообразного образца не смещается. Понимание свойств резонанса монокристаллов позволяет объяснить резонансный спектр порошков, получаемый при изучении металлов. Так как для ядер со спином, большим чем  $1/2$ , квадрупольное взаимодействие может оказываться очень сильным и приводить к значительным изменениям формы резонанса, то анизотропный сдвиг Найта и квадрупольные эффекты редко наблюдаются одновременно. Искажение электронной плотности, достаточное, чтобы вызвать заметную анизотропию сдвига Найта, должно приводить, как правило, к сильным квадрупольным эффектам. У всех металлов, у которых наблюдались анизотропные сдвиги,  $I=1/2$  и, следовательно,  $Q=0$ .

##### а. Квадрупольные эффекты первого порядка в чистых металлах или в упорядоченных решетках

В отсутствии квадрупольного взаимодействия  $(2I+1)$  уровней магнитной энергии расположены эквидистантно, и частоты соответствующих  $2I$  абсорбционных переходов одинаковы. Квадрупольное взаимодействие смещает магнитные уровни на неравные расстояния и расщепляет резонансную линию на  $2I$  компонент, частоты которых в первом приближении теории возмущений [73] равны

$$\nu_{m \rightarrow m-1} = \nu_0 + (2m-1)(3\cos^2\theta - 1) \frac{3e^2qQ}{8I(2I-1)h}. \quad (10)$$

На рис. 5 изображена схема уровней ядра со спином  $3/2$  в магнитном поле, показывающая, как меняются расстояния между уровнями в первом приближении теории возмущений

вследствие квадрупольного взаимодействия с аксиальным электрическим полем. Справа изображен чисто квадрупольный резонанс. Уравнение (10) получено для часто встречающегося случая, когда ядро с квадрупольным моментом  $Q$  находится в не-

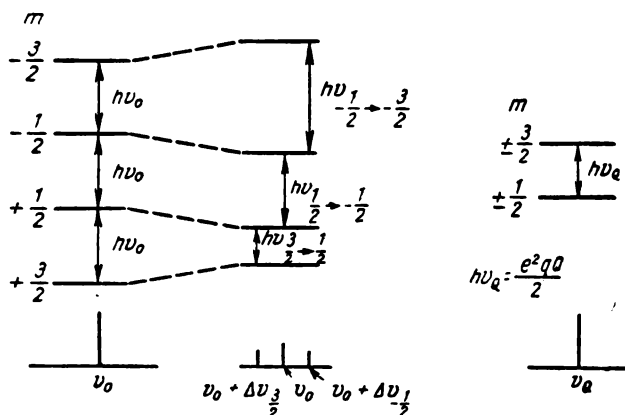


Рис. 5. Схема энергетических уровней для ядра со спином  $3/2$  в магнитном поле

однородном электрическом поле цилиндрической (осевой) симметрии;  $\nu_{m \rightarrow m-1}$  — частота перехода между  $m$  и  $m-1$  магнитными уровнями;  $\theta$  — угол между осью симметрии электрического поля и  $H_0$ ;  $\nu_0$  — невозмущенная резонансная частота, определяемая уравнением (1).

В общей теории квадрупольных эффектов в кристаллических твердых телах [74] рассмотрены необходимые условия существования осевого поля и показано, что этим условиям удовлетворяет любая ось симметрии третьего или более высокого порядков. Большинство чистых металлов относится к этой категории, которая включает в себя тетрагональную, ромбоэдрическую, гексагональную и кубическую кристаллические структуры.

Электрический градиент  $eq$  в уравнении (10) есть скаляр, представляющий собой величину второй производной электростатического потенциала в месте нахождения ядра, который создается всеми зарядами, расположенными вне ядра. Производная берется по расстоянию в направлении оси симметрии:

$$eq = \sum_i e_j (3 \cos^2 \varphi_j - 1) r_j^{-3}, \quad (11)$$

где  $\varphi_j$  — угол между осью симметрии и радиусом-вектором  $\vec{r}_j$ , который соединяет центр тяжести ядерного заряда с зарядом  $e_j$ . Сум-



мирование ведется по всем внешним зарядам по отношению к данному ядру. Так как сюда относятся все электроны проводимости, электроны ионных остовов и другие ядерные заряды, то обычно очень трудно подсчитать эту сумму. Важно отметить, однако, что в *точках кубической или тетраэдрической симметрии градиент электрического поля должен всегда обращаться в нуль, так что квадрупольное расщепление исчезает*. Это положение легче всего получить из соображений симметрии [74].

Возвращаясь к уравнению (10), видим, что для  $m = 1/2$  частота перехода не изменяется, тогда как для  $m \neq 1/2$  имеется сдвиг  $\Delta\nu_m = \nu_{m \rightarrow m-1} - \nu_0$ , выражающий изменение невозмущенной частоты резонанса. В монокристалле спектр поглощения для ядер с полупеллым спином состоит из центральной линии ( $m = 1/2 \rightarrow -1/2$ ) и  $2I - 1$  так называемых *сателлитных* линий [73], расположенных относительно центральной компоненты симметричными парами, которые соответствуют переходам  $m \rightarrow m - 1$  и  $-(m - 1) \rightarrow -m$ . Расщепление  $\Delta\nu_m$  не зависит от напряженности внешнего поля, и относительная интенсивность сателлитной линии, соответствующей переходу  $m \rightarrow (m - 1)$ , в хорошем приближении равна  $(I + m)(I - m + 1)$  (ср. уравнение A1, приложение A). Знание относительных интенсивностей важно для интерпретации некоторых экспериментов; для ядер со спином  $I = 3/2$  три линии спектра имеют отношение интенсивностей 3:4:3; для  $I = 5/2$  *существует* пять линий с относительными интенсивностями 5:8:9:8:5 и для  $I = 7/2$  — семь линий с относительными интенсивностями 7:12:15:16:15:12:7.

В поликристаллических веществах, таких как например, металлический порошок, отдельные сателлитные компоненты не видны; наблюдаются лишь определенные структурные элементы спектра, составленные из сателлитных линий, которые соответствуют всевозможным значениям  $\theta$ . Эти элементы структуры обычно также называют сателлитами; их интегральные интенсивности удовлетворяют соотношениям, приведенным выше.

Кривая поглощения для ядра с  $I = 3/2$  в порошкообразном образце [75, 73, 76] показана на рис. 6 вместе с экспериментальной записью резонанса  $\text{Be}^9$ .

Так как интенсивность поглощения распределена по области  $-1 < (3 \cos^2\theta - 1) < 2$ , на экспериментальной записи первой производной максимума сателлитов в точках  $\pm e^2qQ/4\hbar$  выражены не резко. Величина ядерного квадрупольного момента  $\text{Be}^9$  была известна менее хорошо, чем вычисленный электрический градиент в решетке; поэтому по величине  $e^2qQ/\hbar = 48 \text{ кгц}$ , измеренной Найтом [20], и по значению  $eq = 2,3 \cdot 10^{13} \text{ ед. } \text{cgse}$ , вычисленному для бериллия Померанцем [77], было найдено, что  $Q(\text{Be}^9) = 0,029 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ .

Несмотря на то что невозможно измерить величину  $Q$  независимым образом и тем самым проверить правильность вычислений, целесообразно рассмотреть основные положения, применявшиеся в расчетах Померанца, так как это позволит понять,

каковы возможные источники градиента электрического поля в точке нахождения ядра в металлах. Существенно заметить, что электроны проводимости размазаны почти равномерно по металлу. Поэтому они распределены сферически симметрично во-

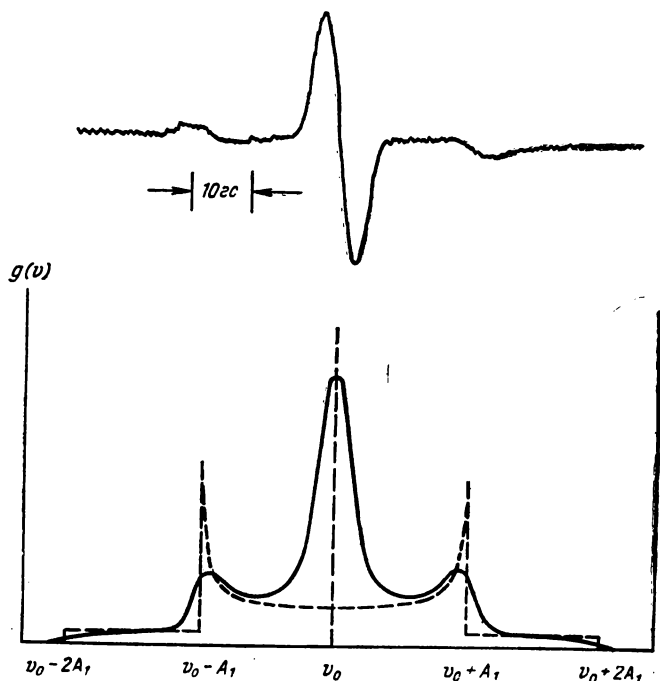


Рис. 6. Первый порядок квадрупольного расщепления

круг любой точки решетки и не дают вклада в электрический градиент. Главный вклад в  $eq$  дают дважды заряженные ионы, образующие решетку бериллия. Сумма (11) была вычислена (на счетной машине) для 1400 ближайших узлов в решетке и использовалась как первое приближение к  $eq$ . Затем были введены две поправки. Во-первых, был введен фактор экранировки [78], который учитывает то обстоятельство, что внутренние электроны стремятся экранировать ядра бериллия от внешних электрических полей путем соответствующего искажения остова; это уменьшило величину градиента до 0,815 от первоначального значения. Во-вторых, было вычислено действительное распределение электронов проводимости и таким образом уточнена величина заряда, приходящегося на каждый узел решетки. Было найдено, что внутри небольшой сферы (вокруг ядра), содержащей наиболее быстро изменяющуюся часть волновой функции, в действительности электронная плотность несколько меньше,

чем средняя плотность в металле. Это эквивалентно небольшому увеличению положительного заряда в точке нахождения ядра бериллия, что приводит к возрастанию  $eq$  в 1,08 раза; таким образом,  $eq = (0,815) \times (1,08) \times$  (сумма по точечным ионам решетки). Величины поправок показывают, что определяющим фактором в создании градиента являются ионы  $\text{Be}^{+2}$  и причиной этого является то, что плотность электронов вне атомной сферы очень близка к средней плотности в металле, поэтому электроны почти не концентрируются вблизи ядра и не создают экранировки.

#### б. Квадрупольные эффекты второго порядка в чистых металлах или в упорядоченных решетках

При больших градиентах поля расщепление первого порядка может стать настолько большим, что широкие линии сателлитов в спектре порошкообразного образца полностью ускользнут от наблюдения и останется лишь центральный переход  $m = 1/2 \rightarrow -1/2$ . Если расчеты по теории возмущений [которые привели к формуле (10)] выполнить в более высоком приближении, используя теорию возмущений второго порядка [73, 79, 74], то окажется, что при достаточно больших градиентах поля даже центральная линия будет смещена. Разумеется, поправки второго приближения к  $\Delta\nu_m$  также получены, но, поскольку при очень больших  $eq$  сателлиты в порошке не наблюдаемы, эти поправки не имеют смысла здесь рассматривать. Частота центральной линии в монокристалле с осевой симметрией равна

$$\nu_{\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}} = \nu_0 + (A_2/h)(1 - 9 \cos^2 \theta)(1 - \cos^2 \theta), \quad (12)$$

где  $\nu_0$  — по-прежнему частота невозмущенного поглощения в металле,

$$A_2 = \frac{9}{64} \frac{2I + 3}{4I^2 (2I - 1)} \frac{e^4 q^2 Q^2}{\hbar \nu_0},$$

а остальные символы имеют тот же смысл, что в уравнении (10).

Резонансная линия для порошкообразного образца, соответствующая беспорядочному распределению ориентаций кристаллитов, показана пунктиром на рис. 7, внизу. Сплошная кривая на этом рисунке показывает эффект дипольного уширения; там же, вверху, представлена запись первой производной линии поглощения  $\text{Mg}^{25}$  в металлическом магнии при комнатной температуре в поле 7650 гс [6].

Ширина резонанса  $\text{Mg}^{25}$  в этом случае частично определяется разбросом величины градиента  $eq$ , вызванного дефектами решетки. Расстояние между крайними точками производной обратно пропорционально внешнему полю. Измерения дают в

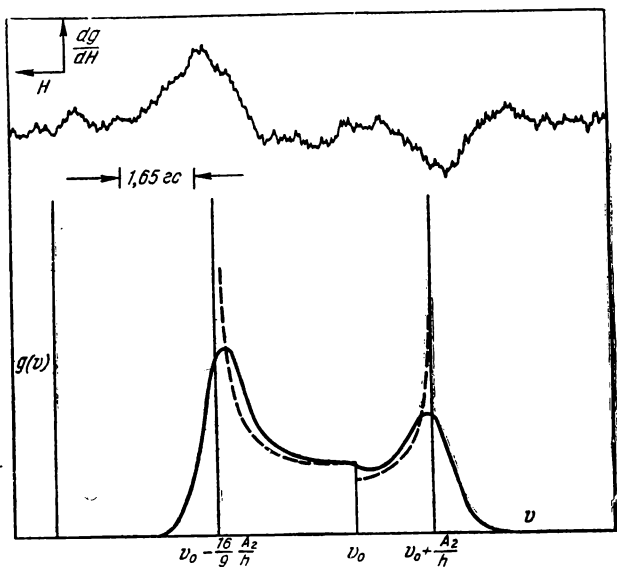


Рис. 7. Второй порядок квадрупольного расщепления центрального перехода  $(m=1/2 \rightarrow -1/2)$

данном случае  $e^2qQ/h \approx 230 \text{ кгц}$ , а вычисленное для магния значение  $eq$  равно  $2,2 \cdot 10^{13} \text{ ед. сгсэ}$ ; таким образом,  $Q \approx 0,14 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ . Это значение вполне вероятно [180] и дает дополнительное подтверждение модели «точечных ионов», примененной для вычисления электрических градиентов в металле. Значение  $eq$  для магния было вычислено по формуле (11), в которой суммирование проводилось по 1300 узлам решетки [80]. Затем был использован антиэкранировочный множитель, равный пяти [78]. Эффективный заряд для каждого узла решетки полагался равным  $+2$ . Использование такой модели не свободно от возражений, поэтому дальнейшему уточнению вычислений должен предшествовать детальный анализ предположений, на которых основана модель (ср. раздел 5).

#### в. Заключительные замечания о квадрупольных возмущениях в правильных решетках

Квадрупольное расщепление первого порядка в кристалле с осевой симметрией характеризуется симметрией поглощения относительно частоты  $\nu_0$  и отсутствием зависимости расщепле-

ния от напряженности внешнего магнитного поля. Центры тяжести отдельных сателлитов не смещены, так как среднее по всем углам значение  $(1-3 \cos^3\theta)$  равно нулю. Расщепление второго порядка обратно пропорционально напряженности внешнего магнитного поля, так как в знаменателе  $A_2$  входит  $\nu_0$ ; резонанс от порошкообразного образца не является симметричным относительно  $\nu_0$ , и его центр тяжести *смещается* [30] к частоте, которая лежит на  $8/15 A_2 h^{-1}$  ниже, чем  $\nu_0$ . Другие аспекты влияния квадрупольных эффектов на магнитный резонанс будут рассмотрены при обсуждении интенсивности поглощения, когда будет рассмотрена роль искажений решетки [74].

### 5. Чисто квадрупольный резонанс

Электрические расщепления остаются даже в отсутствии внешнего магнитного поля и могут приводить к резонансному поглощению магнитной высокочастотной энергии [73, 81]. Это поглощение, называемое чисто квадрупольным резонансом, определяется взаимодействием между ядерным электрическим квадрупольным моментом и градиентом электрического поля решетки в точке нахождения ядра. Ранее этот эффект наблюдали только в неметаллических веществах, однако недавно было получено сообщение [36] о чисто квадрупольных резонансах  $\text{Ga}^{69}$  и  $\text{Ga}^{71}$  в твердом галлии. За этим последовало основательное изучение [77] источников происхождения градиента электрического поля и его температурной зависимости; исследована зависимость эффекта от давления [82]. Температурная зависимость частоты резонанса была объяснена тепловым расширением решетки и усреднением градиентов поля вследствие колебаний решетки. Найдено, что электрический градиент, созданный трижды заряженными ионами, образующими решетку галлия, с точностью до 20% соответствует наблюдавшейся частоте [181].

Таким образом, это еще раз показывает, что электрические градиенты в металлах можно адекватно объяснить, полагая, что они вызваны зарядами, находящимися вне атомных сфер, окружающих резонансные ядра, а не электронными конфигурациями внутри этих сфер. Такое предположение наиболее вероятно, так как оно успешно объяснило эксперименты с бериллием и магнием. Однако у бериллия и магния имеется 12 почти равноудаленных соседей в кристаллической решетке, и конфигурации внешних электронов соответствуют атомным состояниям  $2s^2$  и  $3s^2$ . У атома галлия имеется только один ближайший сосед, а три другие пары атомов находятся несколько дальше. Для объяснения полной квадрупольной энергии [83] необходимо наличие электронной анизотропии, эквивалентной всего примерно 20% примеси 4  $p$  орбиты. Можно, по-видимому, предпологать, что наблюдавшийся эффект, по крайней мере, частично

вызван анизотропией плотности электронов вокруг ядер галлия. Этот же источник градиента действует также для бериллия и магния, хотя влияние его меньше. Существование такой анизотропии плотности электронов проводимости в других металлах обнаруживается по появлению анизотропного сдвига Найта.

В жидком галлии наблюдался [38, 21, 77] обычный ядерный магнитный резонанс. В сверхпроводящем галлии квадрупольный резонанс наблюдался на той же самой частоте, что и в нормальном состоянии. Чисто квадрупольный резонанс имеет экспериментальные преимущества над магнитным резонансом при исследовании сверхпроводящего состояния; к образцу не нужно прикладывать никакого внешнего магнитного поля, и интерпретация данных значительно упрощена. В случае магнитного резонанса поляризирующее поле  $H_0$  в металле и, следовательно, частота резонанса являются функциями расстояния от поверхности металлических частиц. Линия же чисто квадрупольного резонанса остается острой, несмотря на конечную глубину проникновения высокочастотного поля, если нет внутренних напряжений, создающих неоднородный градиент (т. е. градиент, изменяющийся от узла к узлу). Измеряя насыщение при различных температурах, можно оценить глубину проникновения высокочастотного поля в сверхпроводящем состоянии и время релаксации  $T_1$  [84].

### 6. Сдвиг Найта в сплавах

Применение методов ядерного магнитного резонанса к изучению сплавов вызвало большой интерес у исследователей. На первый взгляд, уравнения (4) или (5) представляют заманчивые возможности для того, чтобы проследить за изменениями  $N(E_F)$  при легировании и, таким образом, углубить классические наблюдения Юм-Розери и их интерпретацию на основе теории зон Бриллюэна, предложенную Джонсом [85]. Теперь очевидно, что эти первоначальные идеи слишком упрощали интерпретацию ожидавшихся результатов, хотя для некоторых систем сплавов удалось наблюдать зависимость сдвига Найта от состава сплава и объяснить полученные результаты с точки зрения общепринятой теории сплавов. Интерпретация экспериментальных данных совсем не проста, да и теория еще полностью не разработана, однако эти результаты выявляют характер поведения ядерного резонанса в сплавах.

При наблюдении резонансной линии элемента в сплаве обычно происходит одновременное изменение всех параметров линии. Для получения максимума сведений о состоянии металла необходимо использовать все эти данные. Чтобы сохранить логическую последовательность изложения, в этом разделе будут рассмотрены изменения сдвига Найта при легировании, не-

смотря на то, что многие элементарные взаимодействия, знание которых необходимо для объяснения наблюдаемого поведения резонанса, в этой книге еще недостаточно подробно рассмотрены или вовсе не введены.

В ряде случаев это не является серьезным упущением, поскольку в сплавах, как и в чистых металлах, помимо сдвига Найта, практически нет иных источников сдвига центра линии. Но все-таки необходимо проявлять осторожность при определении местонахождения атомов, ядра которых дают вклад в наблюдаемую линию поглощения в каждом конкретном случае, и иметь в виду, что некоторые другие взаимодействия могут полностью уничтожить вклад в резонанс от определенных групп атомов. В этом случае интерпретация изменения найтовского сдвига относится лишь к атомам, дающим вклад в резонанс, в то время как очень мало или совсем ничего нельзя сказать относительно сдвига Найта для тех атомов, от которых поглощение не наблюдается.

Относительно сдвига Найта в сплавах можно сформулировать прежде всего два основных положения: а) в пределах любой однофазной области частота резонанса плавно меняется при изменении состава; б) резонанс каждого изотопа в многофазной области расщепляется на ряд линий поглощения. Здесь почти полная аналогия с рентгеновским методом. В однофазных областях расстояние между линиями на рентгенограммах изменяется непрерывно; в двухфазных областях, если имеются достаточные количества каждой фазы и линии могут быть разрешены, удастся обнаружить две отдельные картины дифракции. Условия для раздельного наблюдения линий ядерного резонанса каждой фазы совершенно те же: необходимо наличие заметной доли каждой фазы и чтобы линии поглощения не слишком перекрывались. Последнему условию, вероятно, более трудно удовлетворить при изучении ядерного резонанса, так как здесь нет большого количества линий, а имеется лишь единственный максимум резонансного поглощения. Для уверенной интерпретации данных, полученных при исследовании двухфазных сплавов, целесообразно провести отдельные наблюдения на чистых фазах.

Существует возможность наблюдения резонанса от ядер каждого компонента многокомпонентной системы (для каждого компонента остаются в силе замечания предыдущего абзаца), однако проблема получения достаточной интенсивности поглощения при проведении экспериментов на сплавах очень существенна, и только при особых обстоятельствах можно наблюдать резонанс от элементов, имеющих малую концентрацию.

Большинство опубликованных работ по сплавам относится к исследованию бинарных систем, однако наличие дополнительных компонентов не вводит ничего нового в механизм мик-

роскопического взаимодействия; поэтому поведение линии в бинарном сплаве будет рассматриваться как иллюстрация ее поведения в сплавах с большим числом компонентов. Это не значит, что резонансы всех компонентов должны вести себя одинаковым образом, но поведение тройных (или многокомпонентных) сплавов можно понять, анализируя явления, наблюдаемые в бинарных системах. Дополнительная информация, получаемая при наблюдении различных (двух или более) составляющих сплава в однофазной области, используется еще недостаточно, тем не менее возможность изучать волновые функции различных элементов при очень сходных граничных условиях представляется весьма заманчивой.

Сдвиг *растворимого* (индекс *b*) в растворителе (индекс *a*) в разбавленном твердом растворе иногда можно грубо предсказать [19], вводя допущение, что сдвиг Найта для атома *b* в решетке атомов *a* определяется главным образом электронным строением *a*. По аналогии с уравнением (3) сдвиг Найта может быть выражен в виде

$$\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_r}\right)_{b \text{ в } a} = (A_b/2\beta\gamma_b\hbar)(\chi_p V_0)_a \xi_a. \quad (13)$$

Здесь использована константа сверхтонкого взаимодействия атома *b*, чтобы получить величину  $P_A$  для этого атома. Это приближение оказывается достаточно хорошим, если структуры решеток и валентности растворимого и растворителя близки друг к другу или если одно и то же растворимое используется как «зонд» в различных растворителях, близких по структуре и валентности.

Можно получить удобные формы последнего уравнения, деля обе его части на  $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_r}\right)_{\text{чист. } b}$ , или, например, на  $(\Delta\nu/\nu_r)_{b \text{ в } c}$ ; в обоих случаях сокращается множитель, содержащий константу сверхтонкого взаимодействия  $A_b$ .

Качественно поведение ядерного резонанса в пределах однофазной области можно описать, указав, что резонансная частота линии поглощения обычно слабо зависит от состава; как правило, изменение найтовского сдвига не превосходит 20% его величины. Это означает, что вплоть до границы растворимости найтовский сдвиг ядер растворителя в сплаве с точностью до 20% остается таким же, что и сдвиг для чистого растворителя. Найтовский сдвиг растворимого в твердом  $\alpha$ -растворе, конечно, может достаточно сильно отличаться от сдвига Найта чистого металла-растворимого, в соответствии с уравнением (13), но его изменения в пределах области твердого раствора обычно все еще не превышают 20% его величины.

Первоначальные эксперименты [86, 30, 19] на твердых растворах показали, что сдвиг Найта растворителя не изменяется



при изменении состава. Этот факт можно легко объяснить [87], учитывая, что искажения электронной плотности, вызванные легированием, сильно локализованы вследствие известного процесса экранировки [88, 89], наблюдаемого вокруг атомов примеси. Таким образом, предполагали, что легирование не должно заметно влиять на сдвиг Найта. В последующих опытах со сплавами серебра [72, 90] было обнаружено, однако, что найтовский сдвиг изменяется и что это изменение вызвано ядрами, находящимися на значительно больших расстояниях от растворимого, чем это можно было бы ожидать на основе модели экранированного заряда. В твердых  $\alpha$ -растворах меди, на которых было проведено большинство ранних измерений, такие ядра не дают вклада в наблюдаемое резонансное поглощение вследствие квадрупольных эффектов (раздел III-Г).

Ядерный спин  $I$  серебра равен  $1/2$ , и оно образует со многими элементами твердые растворы в широких пределах концентраций. Хотя его ядерный момент мал и резонансное поглощение соответственно слабое, обширные сведения об этом элементе, известные из металлофизики, очень полезны для интерпретации результатов. Исследованию природы твердых  $\alpha$ -растворов благородных металлов посвящено значительно больше работ, чем исследованию твердых растворов какой-либо другой группы периодической таблицы, и описание их электронной структуры дано довольно подробно. Для  $\alpha$ -растворов серебра с кадмием, индием, оловом или сурьмой при концентрациях до 2% наблюдалось [90] некоторое возрастание поглощения в той части линии чистого серебра, которая соответствует большим полям (меньшим сдвигам Найта). При исследовании сплава серебра с 0,6% (ат.) олова было обнаружено, что на «хвосте» несмещенного резонанса серебра появляется небольшой «горб» (см. рис. 2, б). Смещенные компоненты поглощения связаны с ядрами серебра, находящимися по-соседству с растворенным атомом, и наглядно показывают, что сдвиг Найта изменяется от точки к точке в решетке сплава. Так как сдвиги Найта различных ядер пропорциональны напряженности внешнего поля, различие между ними будет сильнее проявляться в больших магнитных полях, и лучшие количественные результаты можно получить, работая по возможности при самых больших напряженностях поля, совместимых с требуемой его однородностью. У атомов серебра, соседних с растворенным атомом, может возникнуть некоторый анизотропный вклад в сдвиг Найта, который в этом случае не проявляется, но может быть существенным.

Переходя к более концентрированным растворам, мы находим, что найтовский сдвиг серебра непрерывно уменьшается при увеличении концентрации растворимого, причем для сплавов с одинаковой атомной концентрацией растворимого уменьшение в хорошем приближении прямо пропорционально  $Z$ ,

избыточному заряду растворимого. Величина сдвига в области твердого  $\alpha$ -раствора линейно зависит от концентрации (в пределах экспериментальных ошибок), начиная с таких концентраций, при которых у всех атомов серебра имеются соседние атомы растворимого, и флуктуации микроскопической концентрации имеют существенно симметричное распределение относительно макроскопической концентрации  $c_0$ .

Брукс отметил [91], что длиннопериодные осцилляции плотности электронного заряда вокруг примеси, основные формулы для которых были ранее получены Фриделем [89], спадают с расстоянием более медленно, чем экспоненциальное уменьшение плотности вокруг «экранированного» заряда, и электронная плотность, прежде чем принять свое среднее значение, может осциллировать вокруг него. Длина волны этих осцилляций меняется с изменением импульса электрона, но так как в формуле для сдвига Найта волновая функция  $|\psi(0)|^2$  усредняется не по всем значениям  $k$ , а только по значениям  $k_F$ , соответствующим импульсу на поверхности Ферми, осцилляции могут частично восстановиться. Полный анализ требует вычисления электронной волновой функции для кристаллического периодического потенциала, возмущенного примесью; Фридель и др. [92, 93] аппроксимировали эти вычисления, рассмотрев случай свободных электронов, рассеянных на сферических примесях. Они подсчитали относительное изменение  $\Delta\rho/\rho$  плотности электронного заряда  $\rho(r)$ , приходящегося на единицу объема и единичный интервал энергии на поверхности Ферми на расстоянии  $r$  от атома примеси;  $\Delta\rho/\rho$  является осциллирующей функцией от  $r$  и принимает как положительные, так и отрицательные значения; при больших значениях  $r$  амплитуда осцилляций уменьшается как  $1/r^2$ . Для оценки сдвига Найта в твердых растворах было сделано предположение, что растворенные атомы участвуют в создании этих флуктуаций плотности заряда независимо друг от друга. Затем было получено среднее значение  $\Delta\rho/\rho$  для неупорядоченного твердого раствора заданной концентрации путем суммирования по всем соседям всех атомов серебра. Это среднее равно среднему относительному изменению сдвига Найта для заданной концентрации. Вычисленный сдвиг линейно зависит от концентрации и его величина согласуется с экспериментом. В этот анализ, конечно, не входят факторы  $V_0\chi_p$  и  $P_F$ , которые нередко интересны сами по себе.

Уменьшение найтовского сдвига растворителя в системе, у которой  $N(E_F)$  увеличивается при увеличении концентрации растворимого, означает уменьшение величины  $P_F$  при увеличении числа электронов с большими энергиями; это уменьшение связано с переходом от состояний  $s$ -типа к состояниям  $p$ -типа на поверхности Ферми. Если имеются сведения относительно  $N(E_F)$ , это дает возможность определить функциональную зависимость  $P_F$  от волнового вектора

$k_F$  электрона на поверхности Ферми. Более ясную картину этой зависимости можно получить, воспользовавшись предложенным Найтом [19] разделением величины  $\xi$  на две части  $b$  и  $\bar{s}_k$ :

$$\xi = bs_k, \quad b = |\psi_0(0)|^2 / |\psi_a(0)|^2$$

и

$$s_k = \langle |\psi(0)|^2 \rangle_F / |\psi_0(0)|^2.$$

Константа  $b$  соответствует перенормировке волновой функции свободного атома к волновой функции электронов в металле, находящихся на дне зоны проводимости с  $k=0$ . Функция  $s_k$  равна единице при  $k=0$  и обычно уменьшается при увеличении  $k$ . Зависимость величины  $s_k$  от  $k$  в окрестности  $k_F$  можно определить, если известна кривая плотности состояний.

Для примера рассмотрим случай параболической зоны, для которой произведение  $\chi_p V_0$  (спиновая восприимчивость на атом) пропорциональна  $a^2 n^{1/2}$  ( $a$  — параметр решетки сплава и  $n = p + cZ$  — число электронов на один атом). Растворитель и растворимое имеют соответственно  $p$  и  $p+Z$  валентных электронов на один атом. Относительное изменение  $\chi_p V_0$  при изменении концентрации  $c$  растворимого выражается как

$$\frac{d \ln \chi_p V_0}{dc} = \frac{2}{a} \frac{da}{dc} + \frac{Z}{3(p+cZ)}. \quad (14)$$

Так как

$$\frac{d \ln (\Delta v/v)}{dc} = \frac{d \ln \chi_p V_0}{dc} + \frac{d \ln P_F}{dc}, \quad (15)$$

то

$$\frac{d \ln P_F}{dc} = \frac{d \ln (\Delta v/v)}{dc} - \frac{2}{a} \frac{da}{dc} - \frac{Z}{3(p+cZ)}. \quad (15a)$$

Таким образом, для параболической зоны получена связь между относительной скоростью изменения с концентрацией измеряемого сдвига Найта и относительной скоростью изменения величины  $P_F$ ; можно ожидать, что эти предположения справедливы лишь для концентрированных твердых растворов, когда перекрываются потенциалы атомов растворимого. В расчетах использовано приближение жесткой связи [164]. Анализируя свои результаты, полученные при исследовании сплавов серебра с кадмием, Дрэйн предложил [72] другой подход, предполагая при этом, что форма электронной волновой функции в каждой атомной ячейке сплава остается такой же, как и в соответствующем чистом металле. Интересно отметить, что вблизи фазовых границ не было обнаружено быстрого уменьшения сдвига Найта, как можно было бы ожидать исходя из представлений Джонса о фазовых изменениях в сплавах. Зависимость сдвига Найта от концентрации в пределах одной фазы также не обнаруживает пика или других эффектов, харак-

терных для границ зоны Бриллюэна, которые должны были бы сопровождать резкий провал на кривой  $N(E)$ . Коэн и Хейн [94] предположили, что отсутствие этих эффектов объясняется тем, что волновые функции на границах зоны являются функциями  $p$ -типа и поэтому не дают вклада в сдвиг Найта.

Вследствие хаотических флуктуаций состава в твердом растворе сдвиги Найта тех ядер растворителя, которые окружены большим или меньшим числом атомов растворимого, могут существенно отличаться от сдвига, характерного для наиболее вероятного распределения соседних атомов. В результате этих отклонений ширина линии поглощения ядер в твердом растворе увеличивается, непосредственно характеризуя микроскопические неоднородности. Когда мы говорим о сдвиге Найта какого-нибудь элемента в сплаве, то имеем при этом в виду упрощенную ситуацию, относящуюся к наиболее вероятному составу; в действительности же линия резонанса имеет сложную структуру. Ее ширину можно подсчитать [93] для любого конкретного распределения растворенных атомов, если известно распределение электронной плотности около этих атомов. При феноменологическом рассмотрении проблемы целесообразно предполагать, что для данного состава существует вполне определенный сдвиг Найта и что микроскопические флуктуации состава приводят к уширению линии.

В двухфазной области будет появляться резонанс исследуемых ядер каждой фазы [30, 72], и при этом интегральная интенсивность будет пропорциональна числу резонансных ядер в данной фазе. Результаты всех исследований двухфазных сплавов показывают, что частота линии поглощения в пределах двухфазной области не изменяется при варьировании состава в соответствии с современными представлениями о свойствах сплавов. В пределах двухфазной области поведение резонансных линий аналогично поведению рентгеновских линий и не будет здесь обсуждаться детально. Например, если растворимость в твердом состоянии металла  $b$  в  $a$  меняется в зависимости от температуры, то можно ожидать, что частота и амплитуда резонансной линии ядер  $a$ , вообще говоря, тоже будут изменяться. Такое явление может происходить в системе с аномальным поведением линии ограниченной растворимости, как это имеет место в системе алюминий — цинк в окрестности 40% (ат.) цинка.

Использование измерений резонансной частоты в интерметаллических фазах для получения количественных результатов затруднительно как и в случае твердых  $\alpha$ -растворов; а именно, хотя результаты в общем могут быть интерпретированы в соответствии с зонной теорией, из измерений сдвигов частоты ядерного резонанса нельзя получить значения плотности состояний или волновых функций, если не провести дополнительных независимых измерений или не сделать упрощающих

предположений относительно одной из этих величин. Тем не менее существует не мало интересных особенностей резонанса в этих фазах, которые не зависят от количественного понимания сдвига Найта. Например, имеются большие изменения найтовского сдвига при составах, соответствующих некоторым промежуточным фазам. Резонанс кадмия в  $\gamma$ -фазе системы серебро — кадмий [72] имеет сдвиг 0,28% по отношению к резонансу кадмия в водном растворе  $\text{CdCl}_2$ . Этот сдвиг нужно сравнить со сдвигами 0,55 и 0,44% для  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз соответственно и с 0,46% для  $\epsilon$ -фазы, находящейся по диаграмме состояний с другой стороны от  $\gamma$ -фазы. Значительное уменьшение плотности состояний для  $\gamma$ -фазы по сравнению с другими фазами этой системы показывает, как и предполагалось [85], что соответствующая зона Бриллюэна почти полностью заполняется.

В упорядоченном сплаве сдвиги Найта одинаковых ядер различны, если эти ядра занимают неэквивалентные положения. Однако электронная конфигурация вокруг каждого ядра данного типа одинакова, поэтому линии существенно не уширяются в противоположность тому, что имеет место для беспорядочных твердых растворов. Относительное количество различных неэквивалентных типов ядер определяет интегральные интенсивности линий поглощения. Это позволяет иногда использовать ядерный резонанс для уточнения результатов, получаемых методом рентгеновской дифракции, особенно в том случае, когда атомные форм-факторы компонентов сплава почти одинаковы или когда структура решетки настолько сложна, что рентгеновский анализ становится крайне запутанным.

Сказанное характерно для ядер со спином  $1/2$ , для ядер с малыми квадрупольными моментами или для ядер, находящихся в узлах решетки с совершенной кубической симметрией. Для ядер с большими квадрупольными моментами положение резко изменяется. В этом случае при анализе результатов нужно было бы учитывать квадрупольные взаимодействия (см. предыдущий раздел), так как градиенты электрического поля, присущие разным неэквивалентным узлам, будут расщеплять резонанс.

Найтовский сдвиг в жидких сплавах был исследован для некоторых сплавов ртути с таллием [30], натрия с калием и натрия с рубидием [95]. Было обнаружено, что в каждом случае сдвиги плавно меняются при изменении состава и отсутствует уширение, обусловленное неоднородностью состава, которое является главным источником ширины линии для твердых сплавов. В расплаве ядра быстро диффундируют, и в итоге получается среднее значение  $\chi_p V_0 P_F$ , взятое по всем конфигурациям вокруг исследуемых ядер. Это усреднение вследствие диффузии может осуществляться и при температурах ниже точки плавления. Оно становится существенным приблизительно

при той же температуре, при которой происходит сужение линии, обусловленное усреднением статических дипольных полей (см. следующий раздел). В жидких сплавах натрия с рубидием удалось наблюдать резонансы обоих элементов. Найтовский сдвиг натрия в этом жидком сплаве уменьшается при добавлении натрия или, иными словами, увеличивается при увеличении концентрации рубидия. Экстраполяция результатов к бесконечно малым концентрациям натрия в рубидии привели к значению, которое оказалось примерно в 1,6 раза больше, чем найтовский сдвиг чистого натрия. Сдвиг рубидия достигает наибольшей величины в чистом рубидии и уменьшается при добавлении натрия. Оба эти результата можно объяснить исходя из соотношения, выраженного уравнением (13). Равенство

$$\frac{(\Delta v/v_r)_{\text{Na в Rb}}}{(\Delta v/v_r)_{\text{Na}}} = \frac{(\chi_p V_0 \xi)_{\text{Rb}}}{(\chi_p V_0 \xi)_{\text{Na}}}$$

остается в силе при бесконечно большом разбавлении натрия в рубидии. Используя данные табл. V обзора Найта [19] (или табл. VI статьи Пайнса [59]), можно найти, что отношение, стоящее в правой части равенства равно  $\sim 1,9$ . Объяснение этих экспериментов было дано Бланденом и Дэниелем [93]. Непосредственное измерение электронной спиновой восприимчивости систем натрия — рубидия представляло бы значительный интерес.

Хотя опыты с жидкими сплавами, имеющими в твердом состоянии высокую степень порядка (интерметаллические соединения), до сих пор еще не проводились, метод ядерного резонанса может быть применен, по-видимому, для изучения начальной стадии упорядочения (или образования скоплений) в жидкости. Упорядочение должно было бы проявиться в виде положительного или отрицательного отклонения от регулярного изменения сдвига при составе соответствующем наиболее полному порядку, и, конечно, должно быть более заметно, когда температура жидкости приближается к точке плавления.

Предыдущее обсуждение поведения сдвига Найта в сплавах относилось к случаю введения непреходных элементов в качестве растворимых. Интересные эффекты наблюдались также при исследовании влияния добавок переходных элементов. Существует различие между теми переходными элементами, которые в твердом растворе имеют незаполненную (или в более общем случае внутреннюю)  $d$ -оболочку и результирующий магнитный момент порядка одного магнетона Бора (случай  $a$ ), и теми переходными элементами, которые в растворе имеют заполненную  $d$ -оболочку (случай  $b$ ).

Чтобы различить эти два случая, можно использовать метод ядерного магнитного резонанса, потому что идет речь об электронной конфигурации атома переходного металла, находящегося в твердом растворе. В случае, когда ионы растворимого обладают магнитными моментами, можно получить полуквантовое описание распределения поляризации электронов в зоне проводимости. Исследования богатых медью сплавов системы медь — марганец [96] показали, что эта система представляет собой пример случая *a*. Положение центра резонанса изменялось очень мало [97], тогда как ширина сильно изменилась при увеличении концентрации марганца. Кроме того, было обнаружено, что ширина линии пропорциональна  $H_m/T$ , где  $H_m$  — внешнее магнитное поле и  $T$  — температура. Предварительное рассмотрение вопроса [96] привело к выводу, что в таком сплаве может произойти очень большой сдвиг резонансной частоты вследствие того, что неспаренные *d*-электроны иона марганца будут ориентировать *s*-электроны в зоне проводимости посредством *s* — *d* обменного взаимодействия типа предложенного Фрелихом и Набарро [98] и Зинером [99]. Эта однородная поляризация электронных спинов, воздействуя на ядерные моменты, создавала бы необычайно большой сдвиг Найта, не вызывая сколько-нибудь заметного уширения линии; иначе говоря, доля нескомпенсированных электронных спинов в зоне проводимости существенно возросла бы по сравнению с величиной, характерной для чистой меди, и была бы постоянной во всех точках металла. Поэтому отсутствие какого-бы то ни было изменения сдвига Найта и большое увеличение ширины противоречили ожидавшимся эффектам. Последующие вычисления [100] объяснили это противоречие тем, что электроны проводимости поляризованы лишь вблизи примесных ионов марганца. Те электроны проводимости, которые не находятся в непосредственной близости к иону марганца, не меняют своей поляризации и приводят лишь к обычному сдвигу Найта. Так как в этих опытах исследовали сплавы с малой концентрацией марганца, то для многих атомов меди отсутствовала избыточная поляризация и центр линии не смещался. При более же высоких концентрациях марганца нельзя было наблюдать резонанс вследствие большого возрастания ширины линии. Эта ширина обусловлена магнитными полями парамагнитных ионов, беспорядочно расположенных в решетке, и поляризацией, упомянутой выше (она будет рассмотрена более подробно в следующем разделе).

Распределение *поляризации* электронов проводимости в окрестности парамагнитного иона нужно отличать от распределения *заряда*, рассмотренного ранее в этом разделе. Исследование сплавов медь — марганец обнаружило магнитные моменты у ионов марганца и локализованный характер спиновой поляризации.

Примером случая б, упомянутого выше, является раствор никеля в меди. В сплавах, содержащих до 10% никеля, не обнаружено [97] никаких изменений ширины и частоты резонансной линии  $\text{Cu}^{63}$ , что случается довольно редко даже в случае растворов с непереходными металлами. Интенсивность линии очень сильно зависит от состава сплава вследствие квадрупольных эффектов (их подробное описание дано в разделе III-Г). В более концентрированных растворах никеля в меди (около 30% никеля) резонансное поглощение  $\text{Cu}^{63}$  несколько уширяется [101], что вызвано, вероятно, существованием областей с высокой концентрацией никеля. Эти области могут возникать вследствие обычной неоднородности концентраций в беспорядочном твердом растворе и, возможно, обладают сильным парамагнетизмом.

Итак, изучение резонанса в разбавленных сплавах с непереходными или переходными растворенными элементами показывает, что искажения плотности заряда, так же как и искажения спиновой поляризации, ограничены небольшой областью вокруг примеси. Детальный анализ измерений сдвига Найта требует одновременного использования результатов других измерений, например магнитной восприимчивости, электронной теплоемкости или электронного спинового резонанса. Факторы, определяющие сдвиг Найта, сложны по своей природе, и изменение каждого из этих факторов при легировании обусловлено комбинацией независимых процессов, таких, как перенос заряда, локальное искажение распределения заряда, введение избыточного заряда в решетку и всегда существующее экранирование. По этой причине интерпретация результатов несколько неоднозначна, как это бывает и при других хорошо известных экспериментальных методах; разумеется, ядерной магнитный резонанс следует рассматривать как один из независимых методов исследования, результаты которого можно предсказать исходя из любой корректной теории сплавов.

Существует одна особенность резонансного поглощения в сплавах, которая допускает однозначное объяснение и не требует подробных данных о величине сдвига Найта. Это — избыточная ширина, обусловленная влиянием флуктуаций состава на изотропный и анизотропный сдвиги. Можно ожидать, что уширение, вызванное этой причиной, стремится к нулю для совершенно упорядоченного состояния, поэтому при упорядочении ширина должна значительно уменьшиться. Имеются некоторые другие вклады в ширину, которые остаются даже в упорядоченном состоянии; при упорядочении они тоже изменяются, но пространственная неоднородность сдвига Найта всегда является важным и часто преобладающим источником ширины в неупорядоченных сплавах. Она может быть выявлена по линейной зависимости уширения от  $H_0$ ; почти все другие уширения не зависят от напряженности внешнего поля, поэтому мож-



но успешно исследовать упорядочение (используя ядра со спином  $1/2$  или ядра со спином, большим  $1/2$ , находящиеся в микрообластях с кубическим окружением) независимо от того, насколько удовлетворительно удастся интерпретировать сдвиг Найта.

Несколько исследований было выполнено на твердых сплавах, обладающих дальним порядком. Например, резонанс наблюдали в интерметаллических соединениях (валентных) типа щелочной металл+тяжелый металл [30, 102], таких как NaTl, LiTl, в соединениях, часто используемых как полупроводники, таких как InSb или GaAs [103], и в соединениях со структурой  $W_3O$  ( $\beta$ -вольфрам) [104]. Эти вещества практически не растворяются друг в друге в твердом состоянии и не существуют в неупорядоченном виде. Сдвиг Найта, конечно, должен равняться нулю в любом веществе, имеющем очень низкую плотность электронов проводимости. В случае NaTl [30] наблюдался значительный отрицательный сдвиг ( $\nu_0 < \nu_r$ ) резонансной частоты Tl по сравнению с частотой  $Tl^+$  в водном растворе уксуснокислой соли; резонансы олова и галлия в  $Nb_3Sn$  и  $V_3Ga$  также имели отрицательные сдвиги [104]. Возможно, что эти сдвиги являются химическими сдвигами, но они подчеркивают то, что ядерное поглощение в некоторых хорошо упорядоченных сплавах, кроме узости линии, может иметь еще частоту резонанса, совершенно отличную от того, что можно было ожидать. Известно, что соединения со структурой  $\beta$ -вольфрама обладают высокими температурами перехода в сверхпроводящее состояние; есть надежда, что изучение ядерного резонанса позволит глубже изучить их электронную структуру.

## В. Ширина и форма линии резонансного поглощения

После того как описаны факторы, определяющие частоту ядерного резонанса в металлах, рассмотрим следующие два наиболее легко измеряемых параметра — ширину и форму линии. Уширение линии, вызванное флуктуацией состава в сплаве и анизотропным сдвигом Найта, уже рассматривалось при обсуждении частоты резонанса. Оба эти эффекта возникают в результате взаимодействий спинов электронов с ядерными спинами; квадрупольные взаимодействия также имеют большое значение при анализе резонансного поглощения.

Величины  $\delta\nu$  и  $g(\nu)$ , введенные в разделе II, определяются в значительной мере локальными атомными конфигурациями; следовательно, они отражают диффузию, сегрегирование, упорядочение и, возможно, выпадение новой фазы и микроскопические искажения решетки. При интерпретации результатов, относящихся к изучению этих процессов, обычно выясняют, какой из видов общеизвестных [105, 76] искажений может быть ответственным за полученные данные; и, наоборот, при раз-

работке методики эксперимента важно выяснить, какие параметры линии будут давать наибольшие сведения при данном исследовании (например, исследование диффузии подразумевает измерение ширины линии). Чтобы ответить на эти вопросы, необходимо ввести некоторые новые ядерные взаимодействия, которые дают вклад в ширину каждой линии резонансного поглощения.

### 1. Дипольное уширение

Статическое ядерное магнитное дипольное уширение, которое также называют спин-спиновым, диполь-дипольным или дипольным уширением, обусловлено просто локальными магнитными полями, создаваемыми другими ядрами спиновой системы. Для совершенной решетки эта величина представляет собой абсолютный минимум ширины и ее необходимо вычесть из полной ширины прежде чем рассматривать электронные вклады. Для подсчета теоретического значения второго момента линии резонансного поглощения, ширина которой обусловлена этим механизмом, можно воспользоваться точным выражением, выведенным Ван-Флекум [106]. Для его вычисления требуются лишь данные о кристаллической структуре и свойствах ядер (относительное содержание изотопов и гиромагнитное отношение ядер исследуемого вещества). Формула Ван-Флека в частном случае поликристаллического порошка имеет вид:

$$\overline{\Delta H^2} = \frac{3}{5} I(I+1) \gamma^2 \hbar^2 \sum_{\vec{f}} r_{0\vec{f}}^{-6} + \frac{4}{15} \hbar^2 \sum_j I_j(I_j+1) \gamma_j^2 r_{0j}^{-6}. \quad (16)$$

Она дает средний квадрат локального поля, действующего в решетке на ядра с гиромагнитным отношением  $\gamma$  и ядерным спином  $I$ . Это поле создается другими ядрами того же типа, удаленными от данного ядра на расстояние  $r_{0\vec{f}}$ , и ядрами другого типа (характеризуется параметрами  $\gamma_j, I_j$ ), удаленными на расстоянии  $r_{0j}$ . Поэтому суммирование по  $\vec{f}$  включает в себя только ядра, одинаковые с данным ядром, а суммирование по  $j$  — все отличающиеся от него ядра. Уравнение (16) выражает вклад во второй момент только одного из нескольких взаимодействий, существующих между ядерными диполями или ядерными диполями и спинами электронов. Для получения полного второго момента необходимо сложить вторые моменты, обусловленные всеми этими взаимодействиями, и, если учтены все механизмы уширения, он должен совпадать с экспериментально определенным вторым моментом. Последний определяется формулой

$$\int_0^{\infty} (H - H_0)^2 g(H) dH,$$

причем

$$\int_0^{\infty} g(H) dH = 1.$$

Здесь  $H_0$  — центр тяжести линии поглощения  $g(H)$ . Для типичного случая чистого металла, имеющего два изотопа с концентрациями  $p_1$  и  $p_2$ , при вычислении  $(\overline{\Delta H^2})_1$  для первого изотопа первый член умножается на  $p_1$ , второй — на  $p_2$ , после чего суммирование проводится по всем узлам решетки, что дает

$$(\overline{\Delta H^2})_1 = \left[ \frac{3}{5} I_1(I_1 + 1) \gamma_1^2 \hbar^2 p_1 + \frac{4}{15} I_2(I_2 + 1) \gamma_2^2 \hbar^2 p_2 \right] \sum_i r_{0i}^{-6}. \quad (16a)$$

Некоторые полезные суммы по решеткам даны в работе [21].

На рис. 8 схематически изображена решетка ядерных диполей, находящихся в поле  $H_0$ . Ядерный спин  $A$  находится в поле всех остальных спинов. Величина поля в точке нахождения ядра  $A$ , создаваемого магнитным диполем ядра  $B$ , равна  $\mu_B / r^3$ , где  $r$  — расстояние между этими ядрами. Компонента этого поля, параллельная направлению  $H_0$ , меняется от точки к точке, вызывая разброс резонансного поглощения около величины  $H_0$ . Кроме этого вклада в ширину, имеется еще вклад от осциллирующего поля, вызванного прецессией момента  $\mu_B$  вокруг направления  $H_0$ .

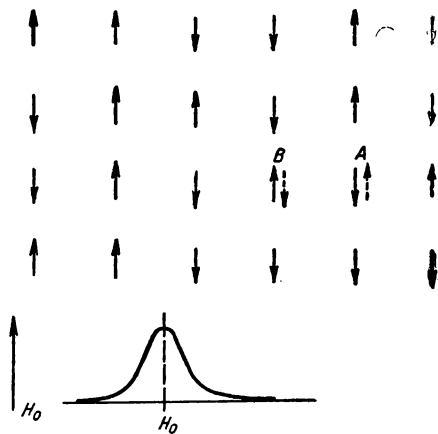


Рис. 8. Решетка ядерных диполей, помещенных в магнитное поле  $H_0$

Если гиромагнитное отношение ядра  $B$  такое же, как и ядра  $A$ , то это осциллирующее поле в точке, где находится ядро  $A$ , будет иметь как раз такую частоту, которая требуется для индуцирования переходов ядра  $A$ , поэтому будет происходить опрокидывание спинов, о котором говорилось ранее при рассмотрении спиновой диффузии. Этот процесс ограничивает время жизни спина в данном состоянии и уширяет линию поглощения почти так же, как и неоднородность статических локальных полей. Оба процесса учитываются уравнением (16) и подробно рассмотрены Бломбергенем и др. [11].

Для гауссовой кривой ширина линии  $\delta\nu$  связана с  $\overline{\Delta H^2}$  выражением  $\delta\nu = 2(\gamma/2\pi)[\overline{\Delta H^2}]^{1/2} = 1/\pi T_2''$  (см. приложение Б). Не-

сколько величин, вычисленных по формуле (16), представлены в столбце 5 табл. 2; их можно сравнить с измеренными величинами  $\delta v$ , представленными в столбце 6 табл. 1.

Таблица 2

Изотоп	$\Delta H^2$ , гс <sup>2</sup>		$2(\Delta H^2)^{1/2}$ гс	$(\gamma/\pi) (\Delta H^2)^{1/2}$ кГц	Литература
	по формуле (16)	из экспери- мента			
Li <sup>7</sup>	4,3	4,1	4,2	7,0	[21]
Na <sup>23</sup>	0,63	0,67	1,6	1,8	[21]
Al <sup>27</sup>	7,6	9,0	5,5	6,1	[107]
Cu <sup>63</sup>	5,6	5,8	4,7	5,3	[21]
Nb <sup>93</sup>	16,2	36 (e)	8,05	8,4	[24]
Ag <sup>109</sup>	0,0127	0,084 (e)	0,226	0,045	[27]
Cd <sup>113</sup>	0,05	0,36 (e)	0,45	0,43	[28,29]
Tl <sup>205</sup>	0,89	97	1,9	4,7	[34]

Примечание. (e) — величина  $(\delta H/2)^2$ , которая в точности равна  $\overline{\Delta H^2}$  для гауссовой линии:  $\delta H$  — измеренное расстояние между точками максимального и минимального наклона.

Сравнение теоретических и экспериментальных значений вторых моментов (табл. 2, столбцы 2 и 3) для чистых отожженных металлов с атомными номерами вплоть до 100 показывает, что дипольное уширение является главным источником ширины линии этих элементов. Деформация решетки или даже слабое легирование (менее 10% растворимого) изменяют дипольную ширину не более чем на 10—20%. Это обстоятельство помогает экспериментальному обнаружению резонанса чистых металлов, так как обычно применяемые методы регистрации (см. раздел IV) требуют модуляции поля, величина которой должна быть близка к ширине линии, если нужно получить максимум чувствительности. Для сплавов другие вклады в ширину настолько важны, что дипольная ширина служит лишь указанием нижнего предела. Применяя уравнение (16) к упорядоченным сплавам, нужно правильно выбирать подходящие расстояния  $r_{of}$  и  $r_{oj}$  между ядрами двух (или более) типов, имеющих в сплаве, и учитывать распределение изотопов в упорядоченной решетке. В некоторых случаях по дипольной ширине можно выбрать правильную структуру решетки, если нет удовлетворительных рентгеновских данных.

## 2. Сужение линии, вызванное движением атомов

Если бы в табл. 2 для каждого изотопа были приведены сведения о ширине линии при комнатной температуре, то для лития и натрия можно было бы обнаружить заметное расхождение между теорией и экспериментом. Для этих элементов ширина линии при комнатной температуре намного меньше величины,

вычисленной по формуле (16). Это явление показывает, что резонансный метод может быть применен к изучению диффузии, что имеет большое значение при изучении структуры металлов. Как уже отмечалось, уширение линии поглощения определяется независимым от времени взаимодействием между ядрами. Вклады всех ядер при всевозможных (хаотических) спиновых конфигурациях суммируются и дают наблюдаемое дипольное уширение линии. Однако, если вследствие миграции атомов ядра достаточно быстро движутся, их локальные поля будут усредняться и стремиться к нулю в каждом узле решетки. Время корреляции  $\tau_c$ , в течение которого может происходить взаимодействие между спинами, прежде чем оно прервется «перескоком» ядра из одного узла в другой, уменьшается при увеличении температуры. Эти перескоки возмущают как статическую, так и осциллирующую компоненты локального поля, и их действие становится особенно заметным, когда за время, равное или меньшее, чем  $T_2''$ , обязательно произойдет такой перескок;  $T_2''$  есть характеристическое время обоих процессов уширения линии, описанных ранее при рассмотрении уравнения (16).

Со времени опубликования работы Бломбергера, Перселла и Панды [108, 11] стало очевидным, что движение атомов в решетке играет существенную роль в явлении резонанса. Эта классическая работа о ядерной релаксации заложила основы теории времен релаксации, происходящей вследствие взаимодействия ядер с флуктуирующими локальными полями. Рассматривая зависимость внутренних полей, существующих в твердом теле или в жидкости, от времени, авторы получили выражения, описывающие сужение линии поглощения, вызванное движением атомов. Чтобы происходил упомянутый ранее процесс взаимного перекидывания спинов, необходимо, чтобы осциллирующее поле в точке, где находится ядро  $A$ , коррелировало с прецессией ядра  $A$ , пока спины ядер  $A$  и  $B$  обмениваются энергией. По определению этот обмен в жесткой решетке происходит за время  $T_2''$ . Предположим теперь, что ядро  $B$  переместилось в другую точку прежде чем осуществился обмен энергии между спинами, тем самым прервав этот процесс и уменьшив длительность коррелированного движения. В этом случае процесс спин-спиновой релаксации, происходящий путем взаимного перекидывания спинов, становится значительно менее эффективным, время спин-спиновой релаксации возрастает и ширина линии  $\delta\nu \approx 1/\pi T_2'$  уменьшается. Символом  $T_2'$  обозначена модификация величины  $T_2''$ , соответствующая случаю движения ядер в решетке.

Сужение происходит, когда  $\tau_c \approx T_2'' = 1/\gamma [\overline{\Delta H^2}]^{1/2}$ . Так как  $\tau_c$  связано с коэффициентом диффузии  $D = D_0 \exp(-E_D/RT)$  соотношением  $\tau_c = r^2/12D$ , где  $r$  — расстояние до ближайшего соседнего ядра, то величину  $D$  можно определить в некоторой области температур, измеряя зависимость ширины линии от температуры. В при-

веденной формуле  $D_0$  — обычный предэкспоненциальный множитель;  $E_D$  — энергия активации для диффузии, обычно выражаемая в калориях на моль;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура.

Эффект сужения линии в твердых телах был подробно исследован в ряде экспериментальных работ. Сужение линии поглощения очень часто сопровождается изменением ее *формы*. Форма *суженных* линий всегда близка к Лоренцовой, однако, форма линий, характерная для жестких решеток, может быть самой различной. Единственного параметра  $\delta\nu$  недостаточно для полного описания этого сложного явления, которое всегда называют просто сужением линии. Если форма линии для жесткой решетки гауссова, процесс сужения хорошо описывается выражением [109]:

$$\left(\frac{1}{T_2'}\right)^2 = \left(\frac{1}{T_2''}\right)^2 \frac{2}{\pi} \arctg \frac{\pi \tau_c \alpha^{1/2}}{T_2'}, \quad (17)$$

где  $\pi \alpha^{1/2} = \pi/(8 \ln 2)^{1/2} \approx 1,34$ . Эта формула несколько отличается от первоначальной формулы Бломбергена, Перселла и Паунда [11], в которой вместо множителя 1,34 стояло 2. Однако поскольку эти формулы не претендуют на *точное* описание связи, существующей между  $\tau_c$  и  $1/T_2'$  в реальном твердом теле, разница между ними не существенна, и оба выражения весьма полезны для понимания процесса уменьшения дипольной ширины линии вследствие движения ядер.

Для удобства использования формулы (17) при обработке результатов, подставив в нее вместо  $T_2'$  значение  $1/\pi \delta\nu$ , получим

$$(\delta\nu)^2 = (\delta\nu_0)^2 \frac{2}{\pi} \arctg (4,2 \tau_c \delta\nu). \quad (17a)$$

На рис. 9 показана зависимость  $\delta\nu$  от  $T$  для Na в металлическом натрии [55]. Этот рисунок демонстрирует сужение резонансной линии вследствие диффузии, которое происходит при такой температуре, когда частота перескока ядра становится порядка или больше ширины линии. Сплошная кривая представляет зависимость  $\delta\nu$  от  $T$ , полученную из уравнения (17a), в котором были использованы значения  $D_0 = 0,242 \text{ см}^2/\text{сек}$  и  $E_D = 10,45 \text{ ккал}$ , взятые из измерений методом радиоактивных изотопов [110], и  $r = 3,71 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ . Пунктирная кривая параллельна сплошной кривой и учитывает поправки на уширение из-за модуляции и неоднородности поля. Характерной чертой уравнения (17), которая хорошо видна на рис. 9, является сравнительно резкий переход от ширины  $\delta\nu_0$ , соответствующей жесткой решетке, к области  $\tau_c \delta\nu \ll 1$ , в которой  $\delta\nu$  пропорционально  $\tau_c$ . Это создает трудности при расчете величины  $D$ , если использовать одни только измерения ширины линии, так как результаты получаются для ограниченного температурного интервала,

значительно более узкого, чем та область, в которой  $T_2'$  может быть измерено другими методами (о них будет сказано позже). С другой стороны, именно резкость перехода позволила Спокасу и Слихтеру [111] получить некоторое соотношение, в котором «температура сужения» играет важную роль. Их анализ относится к области высоких температур, где суженная линия имеет существенно Лоренцову форму.

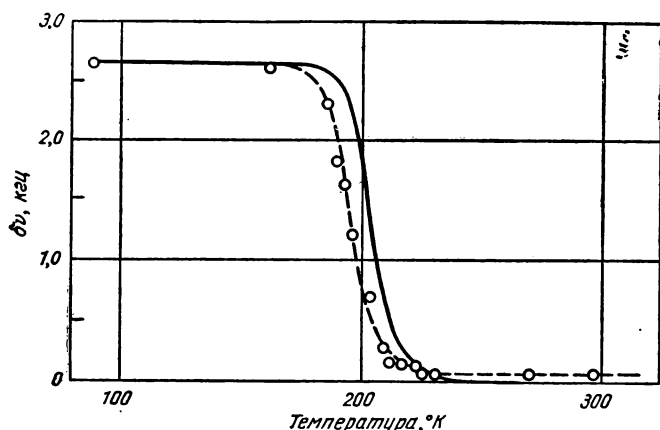


Рис. 9. Температурная зависимость ширины линии поглощения  $\Delta\nu$  в металлическом натрии

Уравнение (17а) было использовано для анализа результатов измерений, проведенных на металлическом литии [21], натрии [55], алюминии [112] и кадмии [113] и на водороде в палладии [114, 115] и тантале [116]. Для лития и натрия ошибка в определении величины  $E_D$  не превышает 10%, однако результаты для  $D_0$  были неверными по порядку величины. Для алюминия, имеющего низкотемпературную линию довольно необычной формы (см. рис. 1), второй момент которой несколько больше, чем это должно быть по уравнению (16), найденное значение  $E_D$ , по-видимому, неверно [112] так же, как и значение  $D_0$ .

Эти эксперименты показывают, что, изучая процесс сужения линии, можно получить полуколичественные сведения об энергии активации и о величине  $D_0$ . Более тщательный анализ [111] данных о сужении линии в алюминии [112] впоследствии показал, что результаты находятся в количественном согласии с константами диффузии, полученными более надежными методами.

Оценку зависимости коэффициента диффузии  $D$  от состава можно получить, изучая зависимости  $\Delta\nu$  от  $T$  для какого-нибудь одного компонента в серии сплавов. Это было проведено для твердых растворов магния в литии, содержащих до 18 % (ат.) магния

[117]. Обнаружено, что по мере увеличения концентрации магния сужение линии поглощения лития происходит при все более высоких температурах, причем из анализа результатов следует, что  $E_D$  не меняется.

Главное влияние добавки магния заключается, по-видимому, в уменьшении величины  $D_0$ . Этот результат не является неожиданным, но его желательно проверить, хотя бы полуколичественно, с помощью других методов. При измерениях параметров диффузии методом резонанса нет необходимости ждать, пока произойдет перенос достаточного количества массы, потому что этот метод непрерывно обнаруживает эффекты движения, происходящего в микрообластях по всему образцу. При таком использовании эффекта сужения требуются лишь относительные данные, поэтому интерпретация результатов менее сложна, чем при абсолютных измерениях  $D$ .

Константы диффузии могут быть измерены с помощью другого резонансного метода, более трудного, но значительно более точного, чем измерение ширины линии. Вместо оценки  $T'_2$  из  $\delta\nu$ , непосредственно измеряются величины  $T_2$  и  $T_1$  (спин-решеточное время релаксации), из которых может быть получено  $T'_2$ . Работы такого типа на щелочных металлах (обзор их дан в статье [118]) и алюминии [111] позволили выяснить механизм релаксации и доказали, что таким способом можно получить константы диффузии, которые полностью согласуются с результатами, полученными методом радиоактивных изотопов. Эти измерения были осуществлены импульсным радиочастотным методом [119, 120], описание которого можно найти в обзорной статье Пэйка [14]. Этот метод особенно удобен для измерения времен релаксации от  $10^{-4}$  сек до 1 сек; в этих пределах находятся времена релаксации многих металлов. Измерения Холкомба и Норберга [120] для лития, натрия и рубидия были сделаны в области температур от  $-65$  до  $250^\circ\text{C}$ , в которой  $T'_2$  изменяется примерно в  $10^3$  раз. В этой области температур (как показывает эксперимент) наблюдается уже практически полное сужение линии, поэтому для обработки результатов используется не уравнение (17), а его высокотемпературная разновидность, получающаяся при  $\tau_c/T'_2 \rightarrow 0$ ; при этом  $T'_2$  обратно пропорционально  $D$ . Так как измерения распространяются на три декады логарифмической шкалы, можно получить очень точные значения  $D_0$  и  $E_D$ .

### 3. Уширение, вызываемое конечностью времени спин-решеточной релаксации

Исследование ширины линии, проведенное Гutowским [21], показало, что сужение, вызванное движением атомов, которое наблюдается в натрии и литии, не происходит в цезии и рубидии, следовательно, главным источником уширения линии является не



воздействие соседних стационарных диполей, а какая-то иная причина. Оказывается, что эти металлы обладают достаточно коротким временем спин-решеточной релаксации  $T_1$  [120], которое и определяет ширину линии. Это утверждение следует из соотношения  $\delta\nu = (1/T_2') + (1/2 T_1)$ , рассмотренного в приложении Б. Однако следует только отметить, что  $T_1$  дает вклад в ширину линии и что этот вклад может быть доминирующим. В металлах  $T_1$  определяется главным образом электронами проводимости [68] и должно измеряться прямыми методами, как это было сделано для меди [121, 107, 122], алюминия [107, 122, 123, 111] и щелочных металлов [120, 123], если оно не оказывает сильного влияния на ширину линии. В последнем случае  $T_1$  дает температурно зависимый вклад лоренцовой формы, ширина которого прямо пропорциональна абсолютной температуре. Так как вклад в ширину  $1/2 T_1$ , обусловленный электронами проводимости, приводит к *увеличению*  $\delta\nu$  с возрастанием температуры, его легко отличить от большинства других источников. Так как  $1/T_2'$  экспоненциально *уменьшается* с температурой, в конце концов наступает момент, когда ширина линии в пределе при высоких температурах определяется величиной  $T_1$ , которая при этом равна  $T_2$  [120].

Соотношение Корринги (8) показывает, что  $T_1 T$  обратно пропорционально  $(\gamma \Delta H / H)^2$ ; так как  $\Delta H / H$  наиболее велико у тяжелых элементов, можно ожидать, что время  $T_1$  будет существенным источником уширения линии для таких тяжелых элементов, у которых имеется относительно небольшой процент ядер с заметным гиромангнитным отношением, а у остальных изотопов спин  $I=0$ . Такое содержание изотопов в смеси существенно потому, что у тяжелых элементов существует большой вклад в ширину, обусловленный диполь-дипольным взаимодействием (а также спиновым обменом между неидентичными соседями, который будет рассмотрен позже). Прямые измерения  $T_1$  были использованы для сравнения с результатами измерений сдвига Найта, чтобы оценить отклонения от соотношения Корринги. Это сопоставление в конечном итоге должно способствовать развитию более полного понимания электронной структуры металлов, включая корреляцию и обменные эффекты [59].

Движение в решетке влияет также на наблюдаемые значения  $T_1$  в щелочных металлах [120, 118]. Зная степень этого влияния, можно получить дополнительные данные о  $\tau_c$  и  $D$ , используя теорию Бломбергена и др. [11] или более уточненную теорию Торри [124]. Последняя представляет собой теорию диффузии для беспорядочного движения атомов, которая учитывает дискретность действительной решетки и дает несколько лучшее согласие с экспериментом [120]. Значения  $\tau_c$  и  $D$ , полученные этим способом, согласуются с результатами, полученными из данных для  $T$ , но имеют меньшую точность.

#### 4. Взаимодействие между ядерными спинами, обусловленное наличием электронов

Измерения показали, что для элементов с атомным номером более 100 наблюдаемая ширина линий значительно превосходит величину, получаемую по уравнению (16). Более того, эта ширина не зависит от напряженности внешнего магнитного поля и от температуры образца, и поэтому анизотропия сдвига и малые времена релаксации не могут быть ее главными источниками. Наблюдаемый эффект вызывается электронами проводимости, которые обуславливают связь между соседними ядрами. Ядерные магнитные моменты оказываются связанными друг с другом, так как каждый из них по очереди обменивается энергией с электронами проводимости посредством сверхтонкого взаимодействия, ответственного за сдвиг Найта. Этот процесс, называемый обычно *обменом ядерных спинов* или *косвенным обменным взаимодействием*, был детально изучен лишь на серебре [27] и на таллии [34]\*, но, несомненно, он является главным источником уширения для большинства тяжелых элементов вследствие большой величины их сверхтонкого взаимодействия. Процесс ядерного обмена можно наглядно представить следующим образом (рис. 8). Электрон, проходящий через решетку, взаимодействует со спином  $A$  и частично поляризуется им; затем этот электрон взаимодействует со спином  $B$ , эффективно связывая два спина вместе в том смысле, что ориентация спина  $A$  определяет энергию спина  $B$ . В противоположность обычному дипольному взаимодействию (рассмотренному ранее) в этом процессе косвенного обмена электроны проводимости (или другие не локализованные электроны) играют существенную роль.

Для получения аналитического выражения величины взаимодействия был использован [27, 34] второй порядок теории возмущений. Косвенное взаимодействие между ядерными спинами оказалось того же типа, что и обменное электронное взаимодействие, изученное Ван-Флекум в его основной работе по дипольному уширению [106]. В этой работе было показано, что процессы обмена между идентичными ядрами не дают вклада во второй момент наблюдаемой линии поглощения, тогда как обмен между неидентичными ядрами приводит к добавочному вкладу:

$$\overline{\Delta H_x^2} = \frac{1}{3} (\gamma \hbar)^{-2} I'(I' + 1) \sum_{j'} A_{ij'}^2 (r_{ij'})^2. \quad (18)$$

Штрихом выделены те ядра, резонанс которых не наблюдается. Суммирование идет по всем ядрам такого типа, находящимся в решетке. Подобные вклады будут возникать от каждого типа неидентичных ядер (имеющих спин); для чистых металлов обычно ха-

\* См. также работы [12\*] и [13\*]. Прим. ред.

рактенно присутствие лишь одного изотопа другого вида. В уравнении (18)  $\gamma$  есть гиромагнитное отношение ядер, резонанс которых наблюдается. Параметр обменного взаимодействия  $A_{ij'}$  ( $r_{ij'}$ ) между ядрами  $i$ , участвующими в резонансе, и ядрами  $j'$ , не участвующими в нем, определяется величиной сверхтонкого взаимодействия в металле, поэтому экспериментальное определение величины  $A_{ij}$  может дать сведения о волновых функциях электронов проводимости. Ввиду сложности вычислений, приводящих к теоретическому выражению для  $A_{ij'}$ , весьма сомнительно, чтобы исследование обменного уширения дало какие-нибудь полезные сведения. Однако необходимо качественно оценить влияние этого фактора, чтобы иметь возможность делать какие-то заключения о ширине линий, которую следует ожидать в тяжелых металлах и их сплавах. В связи с этим следует рассмотреть величину  $A_{ij'}$  и способы ее измерения.

При выводе  $A_{ij'}$  нужно вычислить сложное средневзвешенное выражение для сверхтонкого взаимодействия. Необходимо выполнить двойное интегрирование: а) по всем занятым состояниям в зоне проводимости и б) по всем незанятым промежуточным состояниям, в которые попадают электроны, испытавшие виртуальное рассеяние в результате взаимодействия их спинов с ядерными спинами. Поэтому для выполнения всех вычислений необходимо сделать предположения относительно а) формы кривой  $E(k)$  и б) «эффективной» величины сверхтонкого взаимодействия в металле. Эту эффективную величину нельзя непосредственно сравнивать с «перенормированной» константой сверхтонкого взаимодействия  $A\xi$ , которая входит в выражение для сдвига Найта, так как *последняя* содержит в себе лишь величину  $\langle |\psi(0)|^2 \rangle_F$  [см. уравнение (2)], в то время как та эффективная величина, о которой идет речь, включает в себя среднее от  $|\psi(0)|^2$  по всем состояниям зоны. Поскольку в результате получается лишь интегральная величина, нельзя ожидать, что она может дать какие-либо сведения о деталях зонной структуры. Выражение, полученное Рудерманом и Киттелем [27] для параметра обменного взаимодействия, имеет вид

$$A_{ij'}(r_{ij'}) = \frac{V_0^2 m^* \xi_i v_a(i) \xi_{j'} v_a(j')}{2\pi (2I_i + 1) (2I_{j'} + 1)} \left( \frac{1}{r_{ij'}} \right)^4 \times \\ \times [2k_F r_{ij'} \cos(2k_F r_{ij'}) - \sin(2k_F r_{ij'})], \quad (19)$$

где  $V_0$  — атомный объем,  $m^*$  — эффективная масса электрона;  $v_a$  — наблюдаемое расщепление сверхтонкой структуры в атоме;  $r_{ij'}$  — расстояние между взаимодействующими ядрами  $i$  и  $j'$ . (Если  $v_a$  выражено в  $\text{сек}^{-1}$  и для всех остальных величин используется система единиц СГС, то результат будет выражен в эргах). Подставив соответствующие величины для серебра, полагая, что  $m^*$  равно массе свободного электрона и  $\xi_i = \xi_{j'} = 1$ , получаем значение  $A_{ij'}$ .

для ближайших соседей ( $r_{ij'} = 2,88 \cdot 10^{-8}$  см), равное  $2,6 \cdot 10^{-25}$  эрг, которое соответствует частоте  $A/h \approx 40$  гц.

Если применить уравнение (18) для случая ближайших соседей в решетке, имеющей координационное число 12, то

$$\overline{\Delta H_x^2} = \frac{1}{3} (\gamma \hbar)^{-2} I' (I' + 1) \cdot 12 \cdot f \cdot A_{ij'}^2, \quad (18a)$$

где  $f$  — доля узлов решетки, занятых не резонансными (штрихованными) ядрами (для серебра  $f \approx 1/2$ ). Из уравнения (18a) для величины  $(\gamma/\pi) [\Delta H_x^2]^{1/2}$ , выражающей вклад в ширину, созданный рассматриваемым взаимодействием, получаем значение 50 гц. Это превосходно согласуется с экспериментальными данными, и, хотя такое хорошее совпадение, по-видимому, случайно, обменное взаимодействие может, очевидно, полностью объяснить, почему ширина линии превышает рассмотренные ранее вклады.

Для таллия подсчитанное значение  $A_{ij'}$  также удовлетворительно согласуется с наблюдаемой величиной; однако при стремлении  $f$  к нулю (при этом  $\Delta H_x^2$  также стремится к нулю) ширина линии значительно превышает дипольную. Этот эффект обнаружен в опытах, которые были проведены на изотопически обогащенных образцах. Варьируя величину  $f$ , можно было изучать зависимость ширины линии от  $f$ . В этом случае  $f$  полностью определяет изотопический состав, потому что таллий имеет всего два изотопа:  $Tl^{203}$  и  $Tl^{205}$ , каждый из которых обладает ядерным моментом. Это исследование открыло псевдодипольное взаимодействие, вызванное той частью волновой функции электронов проводимости, которая характеризует состояния, отличные от  $s$ -состояния. В этом случае связь между ядрами осуществляется обычным дипольным взаимодействием между спинами ядра и электрона, приводящим к анизотропному сдвигу Найта<sup>1</sup>. Электроны связывают два ядра таким образом, что форма ядерного взаимодействия точно такая же, как если бы ядра были свободными диполями, взаимодействующими на расстоянии.

Величина псевдодипольного взаимодействия  $B_{ij}$  определяется интегралами от волновых функций не  $s$ -типа, взятыми по состояниям зоны [34]. По характеру поведения этот вклад в ширину линии неотличим от обычного дипольного вклада, но можно ожидать, что для тяжелых металлов он станет существенным, если доля  $p$ -состояния в волновой функции будет велика (например, равна или больше, чем доля  $s$ -состояния). Второй момент линии, обусловленный обычным дипольным и псевдодипольным взаимодействиями между идентичными и неидентичными ядрами с относительными содержаниями  $(1 - f)$

<sup>1</sup> Точнее говоря, с одним ядром электрон взаимодействует посредством контактного механизма, а с другим — посредством механизма классического диполь-дипольного взаимодействия. *Прим. ред.*

и  $f$ , рассчитанный для ближайших соседей в решетке с координационным числом 12, имеет вид

$$\begin{aligned} \overline{\Delta H^2}_{n \cdot \text{гип}} = & \frac{36I(I+1)}{5(\gamma\hbar)^2} (1-f)(B + \gamma^2\hbar^2 r^{-3})^2 + \\ & + \frac{16I'(I'+1)}{5(\gamma\hbar)^2} f(B + \gamma\gamma'\hbar^2 r^{-3})^2. \end{aligned} \quad (20)$$

В этой формуле параметры, не отмеченные штрихами, характеризуют ядра, для которых определяется второй момент; константа взаимодействия между любыми двумя соседними ядрами обозначена через  $B$ . Это взаимодействие по порядку величины одинаково как для кубических, так и для некубических кристаллов. В таллии оно создает ширину, приблизительно в пять раз превышающую обычный дипольный вклад<sup>1</sup>. Это свидетельствует о значительной доле  $p$ -состояния в волновой функции электрона на поверхности Ферми.

Обменное и псевдодипольное уширение становится сравнимыми по величине с обычной дипольной шириной, когда атомный номер элемента близок к 80—100, и, вероятно, являются главными источниками уширения линии для большинства тяжелых элементов. Нередко то сужение резонансной линии [27], которое могло бы происходить в металле, состоящем только из одного изотопа, маскируется псевдодипольным взаимодействием.

Характерной чертой обоих взаимодействий, осуществляемых посредством электронов, является их зависимость от расстояния в решетке; оба они содержат (модулированную) зависимость, обратно пропорциональную кубу расстояния, и, таким образом, охватывают относительно большие области в металле. Такая же зависимость электронной поляризации от расстояния была получена при исследовании ядерного резонанса в сплавах медь — марганец [100], упомянутых ранее.

Влияние обменного взаимодействия на время релаксации рассмотрено Рэдфилдом в общей теории релаксационных процессов [125].

В неупорядоченных твердых растворах обмен ядерных спинов будет увеличивать ширину линии, если только величина сверхтонкого взаимодействия у растворимого не меньше, чем у растворителя. Но даже тогда может проявиться заметное влияние обменного эффекта на ширину резонансной линии изотопически чистого растворителя. Обычно ширина линии в сплавах тяжелых металлов значительно больше, чем дипольная ширина [102; 30]; однако без дополнительных данных о зависи-

<sup>1</sup> Это заключение автора связано с ошибочной интерпретацией результатов измерений. На самом деле вклад в ширину от псевдодипольного взаимодействия в таллии того же порядка, что и дипольный вклад. *Прим. ред.* [13\*].

мости этой ширины от напряженности поля нельзя отличить уширение, вызванное флуктуациями состава, от уширения, вызванного спиновым обменом. Так как последнее обычно тоже должно увеличиваться вследствие флуктуаций состава, то количественный анализ ширины линии становится крайне трудным. Следует отметить, что упорядочение резко изменяет положение дел и появляется возможность количественного рассмотрения явления, потому что, с одной стороны, исчезает влияние флуктуации состава, и, с другой стороны, становятся возможными эксперименты, при которых частично исключаются обменные эффекты. Во всяком случае можно сравнивать обменное взаимодействие при одинаковых геометрических конфигурациях у различных атомных ядер. Работа такого типа была выполнена Шульманом и др. [103]. Они обнаружили, что ширина линий в соединениях  $\text{InSb}$ ,  $\text{GaSb}$ ,  $\text{InAs}$  и  $\text{GaAs}$  в основном определяется обменным механизмом и показали, что подобные исследования можно использовать для получения сведений о возбужденных электронных состояниях в этих соединениях.

#### *5. Взаимодействие между ядерными спинами и ионными остовами, обусловленное электронами*

Найт и Киттель [126] обсудили вопрос о связи ядерных спинов с  $3d$ -оболочками в чистых переходных металлах. Если бы существовало антиферромагнитное упорядочение спинов, возникли бы очень большие внутренние магнитные поля, и это привело бы к расщеплению уровней магнитной энергии ядер порядка  $10^5$  гс. Отсутствие такого расщепления в ванадии, ниобии и молибдене заставляет предполагать [126], что либо  $3d$ -связь совершенно ковалентная, либо всякая когерентная антиферромагнитная поляризация существует лишь очень короткое время. (Малое время корреляции для взаимодействия определяется быстро изменяющейся ориентацией спинов.)

Опыты по ядерному резонансу в сплавах меди с марганцем [96, 97] показали, что низкотемпературная (в жидком гелии) ширина линии меди значительно превышает величину, обусловленную дипольным взаимодействием ядерных спинов друг с другом и взаимодействием между ионами марганца (действующими как диполи) и ядерными спинами. В этом случае за избыточную ширину [127] ответственна связь ионных остовов с ядерными спинами [100]. У электронов проводимости, движущихся в кристаллической решетке, существует обменное взаимодействие с ионными остовами марганца и сверхтонкое взаимодействие с ядрами меди. Косвенная связь ионных остовов с ядерными спинами позволяет также объяснить зависимость ширины линии от температуры и напряженности поля в очень разбавленном (0,029% (ат.) марганца) сплаве. Эта работа позволила оценить энергию обменной связи электронов

проводимости с ионным остовом марганца и подтвердила, что марганец растворяется в меди в виде  $Mn^{++}$  (о чем свидетельствуют и другие исследования [128]). Ширина линии меди (при комнатной температуре) в разбавленном сплаве мало отличается от ширины линии чистой меди, так как полная намагниченность марганца невелика.

### Г. Интенсивность резонансного поглощения и квадрупольные взаимодействия в несовершенных кристаллах

При изучении металлов с помощью ядерного резонанса сравнительно редко требуется измерять абсолютную интенсивность поглощения (мощность, поглощенную одним ядром) или сравнивать мощности, поглощаемые двумя различными сортами ядер. Сравнение такого типа можно осуществить с помощью уравнения А4 (приложение А), если принять во внимание, что в отсутствии насыщения энергия, поглощаемая системой ядерных спинов в единицу времени, пропорциональна  $H_1^2 \int_0^\infty \nu \chi'' d\nu$ . Отношение сигнала к шуму можно вычислить, если использовать выражение, данное Паундом в приложении к работе [11] и в работе [4]\*.

При исследовании металлов представляет интерес изменение интенсивности поглощения одного изотопа в зависимости от температуры, состава или степени деформации. Для этого достаточно воспользоваться определением интенсивности, данным в разделе II, так как задача сводится к нахождению лишь относительных величин. Поскольку полная площадь под кривой поглощения должна оставаться постоянной, заметное изменение видимой интенсивности (наблюдаемое в пределах узкой области  $\nu_0 \pm \Delta\nu$ , центр которой лежит при частоте резонанса) свидетельствует о частичном перераспределении поглощения. Для этого окружение некоторых узлов решетки должно существенно отличаться от обычного, тогда частота, поглощаемая ядрами, которые находятся в этих узлах, может лежать вне интервала  $\nu_0 \pm \Delta\nu$ . Такое явление (впервые оно наблюдалось в ионных кристаллах [129, 130] и впоследствии было детально изучено [74]) происходит в ряде металлов и сплавов, в которых существует квадрупольное взаимодействие ядер с дефектами решетки.

Качественно явление можно объяснить следующим образом. Дефекты рассматриваются как источники неоднородных электрических полей, действующих на расстояниях не более нескольких периодов решетки. Поэтому все ядра, которые находятся в областях металла, достаточно удаленных от дефектов, совершенно не взаимодействуют с ними. Частоты сигналов

\* Выражение для отношения сигнала к шуму в регенеративном детекторе я. м. р. дано в работе [14\*]. — Прим. ред.

поглощения для этой группы ядер остаются вблизи  $\nu_0$ , и это поглощение определяет наблюдаемую интенсивность линии. Если известен эффективный объем, который должен быть связан с данным типом дефекта, то, измеряя интенсивность, можно определить число дефектов этого типа; если эффективный объем, приходящийся на один дефект, не известен, его можно определить, измеряя зависимость интенсивности от числа дефектов, введенных экспериментально. Если провести такие измерения для нескольких видов различных дефектов (например, растворенных атомов), то можно получить ряд относительных эффективных объемов. Уточнение этих представлений с учетом истинной зависимости энергии взаимодействия ядер, расположенных вокруг дефекта, от их положения, а также учета перекрытия объемов дефектов составляет предмет теории *ядерных квадрупольных эффектов в несовершенных кристаллах*. Эти эффекты в порошкообразных образцах всегда связаны с интенсивностью ядерного резонанса.

### 1. Квадрупольное уширение магнитного резонанса

Основные сведения о квадрупольном взаимодействии были уже изложены при рассмотрении квадрупольных эффектов в кристаллах чистых металлов (раздел III-Б). Напомним лишь, что ядра, находящиеся в участках решетки с совершенной *кубической* симметрией, не испытывают никакого квадрупольного возмущения и что ядра, находящиеся в областях с однородным, аксиально симметричным градиентом поля, могут привести к резонансным линиям, форма которых показана на рис. 6 и 7. Эти замечания и то обстоятельство, что в кубических кристаллах дефекты вызывают большие *неоднородные* и, вероятно, неаксиально симметричные градиенты поля, были использованы для интерпретации результатов, полученных для деформированных и для легированных металлов с кубической решеткой \*. Применяемые в этих исследованиях методы пригодны также для любого металла с некубической решеткой, в котором можно наблюдать парамагнитный или чисто квадрупольный резонанс, когда материал находится в состоянии, совершенно свободном от деформаций. В этом случае в каждом узле решетки уже существует электрический градиент  $e\mathcal{q}$  и искажения решетки будут вызывать изменения  $\Delta e\mathcal{q}$ .

Обычно резко различают квадрупольные эффекты первого порядка от квадрупольных эффектов второго порядка. Эффекты *первого порядка* связаны с поведением сателлитных линий, которое описывается первым приближением теорий возмущений. Смещение сателлитов, согласно рис. 6 и уравнению (10), прямо пропорционально электрическому градиенту  $e\mathcal{q}$ , дей-

\* См. также работу [26\*]. *Прим. перев.*



ствующему на ядра. Небольшие градиенты не создают сколько-нибудь заметного эффекта; спутные пики попадают при этом внутрь области обычного дипольного уширения резонанса. Этот случай характерен для металлов с кубической решеткой, даже подвергнутых небольшой деформации. При больших значениях градиентов существует небольшой интервал  $eq$ , в пределах которого (если  $q$  однородно) можно обнаружить определенный избыточный квадрупольный вклад в ширину линии. За пределами этого интервала спутники уже не наблюдаются и вклад в интенсивность дает лишь нерасщепленная центральная линия; при еще больших градиентах расщепляется сама центральная компонента. Это расщепление центрального перехода ( $m = 1/2 \rightarrow -1/2$ ) называется эффектом *второго порядка*, так как для его описания используется второе приближение теории возмущений. То обстоятельство, что величина градиента, необходимая для создания второго порядка уширения, сильно отличается от величины, при которой происходит уширение первого порядка, является существенным для интерпретации экспериментальных данных об интенсивности линий.

Целесообразно прежде рассмотреть электрические градиенты вне связи с деформациями, которые могут их создать, так как одного только предположения о пропорциональности между градиентом и деформацией недостаточно, исходя из классических представлений о деформации [131]. Как отметил Бломберген [76], можно предполагать, что градиенты возникают как вследствие взаимодействия между внешними точечными зарядами и ионным остовом, так и вследствие непосредственной деформации ионного остова, вызванной близостью других ионных остовов. Можно также включить сюда эффект локализации; он должен существовать, даже если отсутствуют искажения остова, вызванные точечными зарядами, и прямое взаимодействие между ионными остовами. Экспериментальные данные, приведенные в разделе 3, показывают, однако, что обычная модель примеси в виде экранированного заряда не может привести к градиентам, которые необходимы для объяснения квадрупольных эффектов в металлах, и что градиенты, возникающие вокруг точечных дефектов с избыточным зарядом, оказываются пропорциональными  $1/r^3$ . Далее эксперименты, проведенные на меди [177], показывают, что градиент пропорционален избыточному заряду  $Z$  растворенного атома, за исключением тех случаев, когда атомы примеси имеют нулевой избыточный заряд или когда их ионные радиусы равны или больше радиуса иона меди. Изменение градиента, вызванное присутствием дефекта, равно

$$\Delta eq = 17e\lambda\epsilon(Z)/a_0^3, \quad (21)$$

где функция деформации  $\epsilon(Z)$  учитывает комбинированное влияние изменений размера и валентности;  $\lambda$  — безразмерная

константа, связывающая градиент с  $\varepsilon(Z)$ ;  $a_0$  — постоянная решетки. Раздельное рассмотрение эффектов размера и валентности несколько искусственно, так как при сколько-нибудь заметном расстоянии от дефекта (например, в два атомных диаметра), вероятно, не имеет смысла ставить вопрос, вызван градиент изменением *валентности* или изменением *размера*. Для решетки металла эти представления настолько усложнены, что изменения валентности, означающее обычно изменение заряда, вызывает перемещения в решетке. Во всяком случае, поведение линий поглощения полностью определяется конфигурациями заряда в решетке независимо от их связи со смещениями атомов решетки.

В окрестности точечного дефекта функция  $\varepsilon(Z)$  имеет вид  $\varepsilon_0(Z)/r^3$ , где  $\varepsilon_0(Z)$  — «сила» дефекта. Для этой константы не существует выражения, которое бы правильно описывало влияние любых растворенных атомов; поэтому под эффективным размером искажения, согласно резонансным измерениям, понимают тот объем, внутри которого изменения градиента равны или больше критической величины  $(\Delta eq)_c$ . Отношение этих объемов равно отношению величин  $\varepsilon_0(Z)$ , характеризующих различные точечные дефекты. Из опыта может быть оценено лишь произведение  $\lambda \varepsilon_0(Z)$ ; для разбавленного сплава золота и меди следует считать, что величина  $\lambda$  примерно равна 200, если  $\varepsilon_0(Z)$  получено из рентгеновских измерений зависимости параметра решетки от состава [132] и  $\varepsilon(Z)$  равна главной сдвиговой деформации вокруг атома золота [131].

Дислокации можно приблизительно описывать [133, 76], вводя вместо  $\varepsilon(Z)$  величину  $b/r$ , где  $b$  — вектор Бюргерса,  $r$  — расстояние от дислокации. В этом случае нет эффектов от атомов примеси и функциональная зависимость от  $z$  отсутствует. Использование дислокаций могло бы дать наилучший способ для проверки пропорциональности между градиентом и деформацией, однако поля деформаций в этом случае простираются настолько далеко, что, несомненно, происходит значительное перекрытие и ослабление напряжений. Дальнейшим успехам в этой области может способствовать большое количество сведений, которые накапливаются при детальном изучении расположения дислокаций, получаемых контролируемыми методами при чередовании деформаций и отжига. Градиенты, возникающие на ядрах, расположенных в окрестности дислокаций, вызываются искажением внешних заполненных электронных оболочек (остова) и, по-видимому, перераспределением электронов проводимости в деформированной решетке [134]. Ввиду различных зарядовых эффектов, влияющих на величину  $\varepsilon_0(Z)/r^3$ , последняя, по-видимому, значительно больше, чем обычная критическая сдвиговая деформация, но для дислокаций использование величины  $b/r$  и  $\lambda \approx 1$ , вероятно, является достаточно обоснованным.

## 2. Квадрупольные эффекты

### а. Квадрупольные эффекты первого порядка

Каждое ядро в решетке может оказаться в области с таким градиентом, который будет достаточно велик, чтобы уширить сателлиты и сделать их ненаблюдаемыми, однако еще недостаточным, чтобы вызвать заметное расщепление центральной линии. В этом случае вся интенсивность определяется интенсивностью одной центральной линии; сателлитное поглощение почти равномерно распределяется по большой области частот около  $\nu_0$  и не обнаруживается обычными экспериментальными методами. Наглядное представление об этом можно получить из рис. 6, если вообразить, что сателлиты уширены настолько, что можно легко ошибиться и принять плоскую часть поглощения по обеим сторонам от центральной линии за истинную нулевую линию. При работе со сплавами такая «ошибка» неизбежна и, вероятно, существенно упрощает интерпретацию результатов. Интенсивность одной центральной линии составляет  $4/10$  полной (включая сателлиты) интенсивности, если  $I=3/2$ ;  $9/35$ , если  $I=5/2$ ;  $4/21$ , если  $I=7/2$  и  $5/33$ , если  $I=9/2$ . [Эти значения получены из отношений интенсивности различных переходов, приведенных в параграфе 4а после уравнения (11)]. Полная относительная интенсивность обычно может быть получена из опытов с чистым, хорошо отожженным металлом с кубической решеткой. Если значительная холодная деформация или умеренное (до 5% (ат.) количество примеси уменьшают полную интенсивность приблизительно до величины, соответствующей вкладу одной лишь центральной линии, то сателлиты при этом, по-видимому, исключены из наблюдения и мы имеем дело с квадрупольными эффектами первого порядка. После этого можно изучить зависимость интенсивности сателлитов от концентрации искажений, зная, что центральная линия остается невозмущенной. Можно получить верхний и нижний пределы для соответствующих градиентов, а график зависимости интенсивности сателлитов от концентрации дефектов можно использовать для определения относительного объема дефекта. Интенсивность сателлитов есть не что иное, как наблюдаемая относительная интенсивность  $(J\delta\nu)/(J_0\delta\nu_0^2)$  (см. раздел II-Б) без вклада центральной линии. Величины  $J_0$  и  $\delta\nu_0$  относятся к невозмущенному резонансу чистого, свободного от деформации металла. Примерами эффектов первого порядка являются влияния дислокаций на исчезновение сателлитов в холодnodeформированной меди и в загрязненном алюминии. Эти явления будут более подробно рассмотрены позже.

Оценка нижнего предела для градиента, необходимого чтобы исключить сателлитные линии, может быть получена из уравнения (10) и рис. 6. Чтобы исключить сколько-нибудь заметный вклад сателлитов в измеряемую интенсивность  $J\delta\nu^2$ ,

нужно, чтобы пики сателлитной структуры (см. рис. 6 для  $I=3/2$ ), находились вне области  $\nu_0 \pm \delta\nu$ , т. е. были удалены от центра на полную ширину линии или больше. Большие значения производной сателлитных линий ограничены областями этих пиков, которые возникают на частотах  $\nu_0 \pm e^2qQ/4h$  для  $I=3/2$ . Для больших значений спина самые *внутренние* ( $m=3/2 \rightarrow 1/2$ ;  $-1/2 \rightarrow -3/2$ ) из  $(2I-1)$  сателлитов имеют частоты  $\nu_0 \pm 3e^2qQ/4I(2I-1)h$ , и так как все другие сателлиты оказываются вне этой области, то достаточно потребовать, чтобы  $[3e^2qQ/4I(2I-1)h] \geq \delta\nu$ . Тогда все те ядра, для которых  $q \geq [4I(2I-1)h\delta\nu/3e^2Q]$ , практически не будут давать вклада в  $J\delta\nu^2$ .

Если из эксперимента следует, что центральная линия *не возмущена*, то аналогичные соображения приводят к верхнему пределу для  $q$ :

$$q \leq \frac{h}{e^2Q} \left\{ \nu_0 \delta\nu \frac{128I^2(2I-1)}{25(2I+3)} \right\}^{1/2}. \quad (22)$$

Большие значения  $q$  должны создавать заметное расширение и асимметрию поглощения. Уравнение (22) получается, если предположить, что расстояние между пиками (рис. 7) должно быть меньше  $\delta\nu/2$ , т. е. половины ширины невозмущенной линии. Верхний и нижний пределы  $q$  отличаются друг от друга множителем, равным приблизительно  $(\nu_0/\delta\nu)$ , обычно порядка 10 или 20. Если  $q$  пропорционально  $r^{-3}$  в окрестности точечного дефекта, который не вызывает расщепления центральной линии, то поглощение от всех ядер, начиная с ближайших соседей и вплоть до ядер, удаленных на расстояния, приблизительно в три раза большие, может быть значительно уширено вследствие эффектов первого порядка. Сателлиты от последовательных цилиндрических оболочек, окружающих дислокации, будут расположены настолько тесно, что предыдущие утверждения относительно  $q$  не могут существенно способствовать пониманию их структуры.

## б. Квадрупольные эффекты второго порядка

Второе приближение теории возмущений описывает характер искажения или ослабления линии, соответствующей переходу  $m=1/2 \rightarrow -1/2$ . Уширение, обусловленное эффектами первого порядка, обычно при этом закончено, и в наблюдаемой интенсивности отсутствуют вклады от сателлитов. Можно установить нижний предел для величины градиента, если предположить, что расщепление между пиками центральной линии (см. рис. 7) должно составлять, по крайней мере,  $5\delta\nu$ , чтобы их производные ускользнули от наблюдения. Для этого величина  $q$  должна превышать значение

$$q_c = \left\{ \nu_0 \delta\nu \frac{256I^2(2I-1)}{5(2I+3)} \right\}^{1/2} \frac{h}{e^2Q}. \quad (23)$$

Ширина  $\delta\nu$  была выбрана произвольно; практически она определяется отношением сигнала к шуму. С исчезновением центральной линии вблизи  $\nu_0$  не остается уже острого резонанса и интенсивность падает до нуля. Градиенты, необходимые для такого заметного уширения второго порядка, приблизительно в 30—60 раз больше, чем те, которые приводят к исчезновению сателлитов.

### 3. Обсуждение экспериментальных данных

Обсуждение специфики квадрупольных эффектов в несовершенных кристаллах, вероятно, можно провести несколько лучше, чем это сделал Бломберген [76]. Он классифицировал эффекты в соответствии с несовершенствами, которые их вызывают. Однако существенно отметить, что бессмысленно приступать к изучению, например, дислокаций в металле, не имея предварительных данных о влиянии холодной обработки на резонансное поглощение. В этом отношении ядерный резонанс до сих пор не имеет никаких «типичных» примеров квадрупольных эффектов, имеются лишь конкретные эффекты, наблюдавшиеся в некоторых конкретных металлах.

Экспериментальные результаты, полученные для меди [30, 97] и алюминия [135], иллюстрируют те квадрупольные эффекты, которые можно ожидать в холоднодеформированных металлах и в твердых растворах с беспорядочно распределенными дефектами. Некоторые из этих экспериментов уже были рассмотрены в обзорах [76, 74]. Квадрупольный момент  $Al^{27}$  равен  $0,156 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ , а его спин равен  $5/2$ ; у меди имеются два изотопа с почти равными квадрупольными моментами, однако содержание одного изотопа в естественной смеси в два раза больше, чем другого. Поведение резонансных линий обоих изотопов одинаково, и дальнейшее обсуждение будет относиться к более распространенному изотопу  $Cu^{63}$ , для которого  $Q = -0,157 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$  и  $I = 3/2$ . Разные знаки квадрупольных моментов алюминия и меди не влияют на интерпретацию экспериментов, потому что расщепление сателлитов всегда симметрично относительно  $\nu_0$ , как это следует из характера зависимости расщепления от магнитного квантового числа  $m$  [уравнение (10)], а расщепление центральной линии характеризуется лишь величиной  $Q^2$ .

#### 3а. Квадрупольные эффекты в холоднодеформированных металлах

Как показали исследования [30], интенсивность резонанса чистой меди, подвергнутой значительной холодной обработке (напиливаю), составляет приблизительно 40—50% от интенсивности резонанса в хорошо отожженной меди<sup>1</sup>, а при неполном

<sup>1</sup> См. также работу [15\*]. *Прим. ред.*

отжиге получается интенсивность, промежуточная между интенсивностями, соответствующими холоднодеформированному и хорошо отожженному состояниям. Такое поведение вызвано квадрупольным уширением первого порядка и должно быть связано с градиентами, которые создаются полями деформаций, существующими около дислокаций. Интенсивность одной лишь центральной линии должна составлять  $4/10$ ; расхождение между этой теоретической величиной и экспериментально наблюдаемой (от 0,4 до 0,5) можно объяснить, предполагая, что образец, подвергшийся холодной обработке, вероятно, не был «полностью» деформирован и что отожженный образец (в виде порошка) не состоял из идеальных кристалликов. Это подтверждается проведенными измерениями на опилках, поверхностный слой которых был удален (при обработке кислотой). После этого интенсивность резонанса оказалась приблизительно на 20% больше, чем интенсивность резонанса в порошке, исследованном непосредственно после напильничания металла. Это показывает, что внутренние слои опилок были деформированы в меньшей степени, чем наружные.

Полученные результаты можно использовать для количественного определения плотности дислокаций, но для этого необходимо знать либо распределение электрических градиентов вокруг дислокаций, либо провести контрольный эксперимент для калибровки интенсивности резонанса, используя какой-нибудь независимый метод (например, рентгеновский), или создавая контролируемую плотность дислокаций в металлической фольге. Вероятно, опилки не очень пригодны для исследований такого типа. Количественное определение числа дислокаций с помощью ядерного резонанса, сделанное в предположении о равномерном или беспорядочном распределении дислокаций, может оказаться ошибочным, если большие локальные концентрации плотности дислокаций чередуются с областями, свободными от деформаций. Для исследования беспорядочно распределенных дислокаций (которые могут существовать в деформированном, неотпущенном образце) можно использовать измерение второго момента. Уоткинс [133, 76] вывел формулу, связывающую плотность дислокаций с вкладом сателлитов в величину второго момента для беспорядочного распределения дислокаций в ионной решетке (NaCl). Эта формула была использована [102, 76] для грубой оценки плотности дислокаций в холоднодеформированной меди, исходя из экспериментов, описанных выше. Эта оценка согласуется с результатами, полученными другими методами.

В опилках чистого алюминия (99,99%) дислокации не сохраняются в количестве, достаточном для того, чтобы вызвать заметное уширение первого порядка. Однако небольшая добавка [0,64% (ат.)] магния фиксирует дислокации, вызывая сильное уменьшение интенсивности, как показано на рис. 10. При этом наблюдаемые [135] эффекты полностью аналогичны соответству-

ющим эффектам для меди, только интенсивность линии в отожженном материале определяется теперь содержанием примеси и нижний предел интенсивности в деформированном сплаве близок к 9/35, характерной величине для металла со спином  $I=5/2$ .

Кривая (а) на рисунке относится к сплаву  $\text{Al}+0,64\% \text{Mg}$ , напильному при комнатной температуре; кривая (б) показывает резонанс в сплаве после отжига при  $250^\circ\text{C}$  в течение 87 ч.; (в) — после отжига при  $480^\circ\text{C}$  в течение 2 ч.; (г) — резонанс в чистом Al, напильному при комнатной температуре.

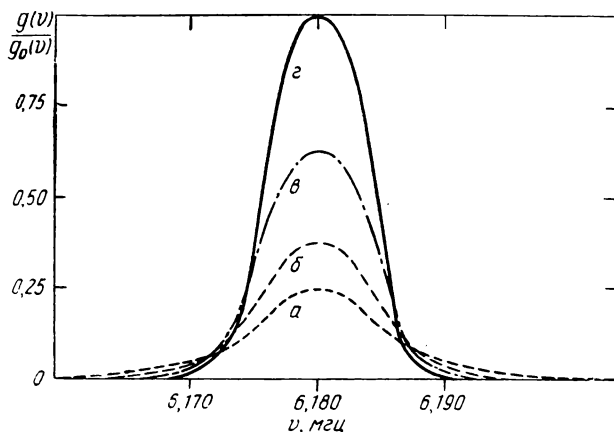


Рис. 10. Линия поглощения  $\text{Al}^{27}$  в сплаве  $\text{Al}+0,64\% \text{ (ат.) Mg}$  (пунктир) и в чистом Al (сплошная линия)

Состояние: а и г — деформация при комнатной температуре, б — отжиг ( $850^\circ\text{C}$ ; 87 ч); в — отжиг ( $480^\circ\text{C}$ ; 2 ч)

Эта работа демонстрирует возможность изучения температурной зависимости отрыва дислокаций от центров закрепления и определения энергии активации для движения дислокаций при отсутствии внешних приложенных напряжений. Ввиду сравнительно большой протяженности ( $r^{-1}$ ) полей деформаций вокруг дислокаций важно использовать статистический подход для учета их влияния на резонансное поглощение. Представление о критическом радиусе или объеме, приходящемся на одно искажение, здесь не применимо.

### 36. Квадрупольные эффекты в сплавах

Квадрупольные эффекты, обусловленные инородными атомами в твердом растворе, достаточно велики. Несколько процентов примеси (растворенного вещества) часто уменьшает интенсивность поглощения более чем на 90%. Такое явление характерно для любого сплава на основе меди или алюминия, а также для других металлов, имеющих ядра со спином больше  $1/2$  с достаточно большим квадрупольным моментом. Сравнить поведение меди с поведением алюминия особенно интересно, поскольку

структуры их решеток и квадрупольные моменты одинаковы. При этом было получено заметное различие экспериментальных результатов, вероятно ввиду того, что электронные структуры этих элементов отличаются друг от друга. На рис. 11 показана зависимость относительной интенсивности поглощения  $\text{Cu}^{63}$  в некоторых твердых  $\alpha$ -растворах меди [177] от концентрации растворенных атомов. Измерения были проведены в основном на частоте  $\nu_0 = 4$  мГц методом ядерной индукции.

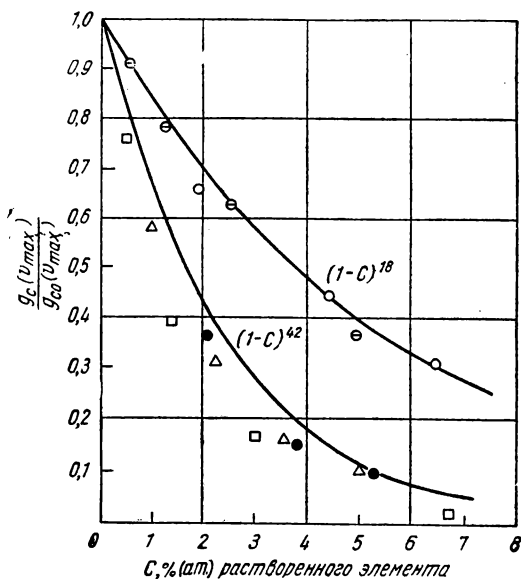


Рис. 11. Зависимость интенсивности центральной компоненты  $\text{Cu}^{63}$  в твердых  $\alpha$ -растворах меди от концентрации растворимого. Условные обозначения, характеризующие легирующий элемент:

○, ○ — цинк, □ — кремний, ● — индий, ▲ — золото

Только точки, представленные перечеркнутыми кружками, были получены на частоте 6,3 мГц методом ядерного поглощения [30]. Интенсивность, показанная для чистой меди, соответствует полной интенсивности одной лишь центральной линии ( $m=1/2 \rightarrow -1/2$ ) (все измерения были проведены на холоднодеформированных сплавах, так что только этот переход и можно было наблюдать). Наблюдаемое уменьшение интенсивности обязано квадрупольным эффектам второго порядка. Ширина и форма резонансной линии  $\text{Cu}^{63}$  меняются при этом очень мало. Относительная интенсивность, представленная на рис. 11, уже скорректирована на изменение состава, так что она является истинной мерой доли ядер  $\text{Cu}^{63}$ , поглощающих энергию при частоте  $\nu_0$ .



Уменьшение интенсивности было интерпретировано [30] так, чтобы максимально упростить понятие «эффективного размера дефекта». Предполагали, что вблизи растворенного атома электрический градиент велик и резонанс любого ядра  $\text{Cu}^{63}$ , находящегося рядом с растворенным атомом, не будет наблюдаться. У ядер же, расположенных на больших расстояниях от растворенного атома, центральные переходы будут невозмущены. Всякий атом меди, в окрестности которого внутри сферы критического радиуса  $r_c$  нет ни одного растворенного атома, очевидно будет полностью давать свой вклад в наблюдаемую интенсивность.

Для неупорядоченного твердого раствора легко определить вероятность того, что в окрестности атома меди в любом из  $n$  окружающих его соседних узлов решетки, находящихся внутри сферы радиуса  $r_c$ , нет ни одного растворенного атома. Если относительная концентрация растворимого равна  $c$ , то каждый узел решетки может с вероятностью  $(1 - c)$  быть занятым атомом меди. Вероятность того, что  $n$  узлов будут заняты атомами меди, равна  $(1 - c)^n$ . Поэтому доля тех ядер меди, которые участвуют в поглощении, равна  $(1 - c)^n$ , и если форма линии заметно не изменяется, отношение  $J\delta v^2/J_0\delta v_0^2$  должно быть пропорционально  $(1 - c)^n$ . Относительная интенсивность может быть выражена просто отношением  $J/J_0 = g(v_{\max})/g_0(v_{\max})$  (раздел II—Б). Для определения  $n$  используют график, выражающий зависимость интенсивности от состава в двойном логарифмическом масштабе; эта зависимость имеет вид:

$$\log_{10}(g/g_0) = n \log_{10}(1 - c) \approx -nc/2,303. \quad (24)$$

Приближенное равенство справедливо при малых  $c$  ( $g$  и  $g_0$  — относительные величины максимумов кривых поглощения). Результаты, представленные на рис. 11, изображены в двойном логарифмическом масштабе на рис. 12. Точность измерения интенсивности составляет около 10%, но тем не менее видно, что соотношение (24) хорошо выполняется (рис. 12). Кроме того, оказалось, что для цинка, индия, кремния и других элементов подгруппы В [177], растворенных в меди,  $n$  приблизительно пропорционально избыточной валентности  $Z$  растворенного элемента (см. табл. 3). Этого и следовало ожидать, если  $q$  пропорционально  $Z/r^3$ , потому что в непрерывной среде  $n$  должно быть равно  $(4/3)\pi r_c^3 d_a$ , что пропорционально величине  $(4/3)\pi d_a Z/q_c$ , где  $d_a$  — число атомов в  $\text{см}^3$ ,  $r_c$  — критический радиус;  $q_c$  — константа, определяемая формулой (23). Отклонения от этой пропорциональности могут происходить вследствие того, что в гранецентрированной кубической решетке число атомов, которые лежат внутри координационной сферы с центром в одном из узлов решетки, принимает определенные целые значения  $n_{\text{зук}}$  (табл. 3).

Так как в выражение для критического значения градиента  $q_c$

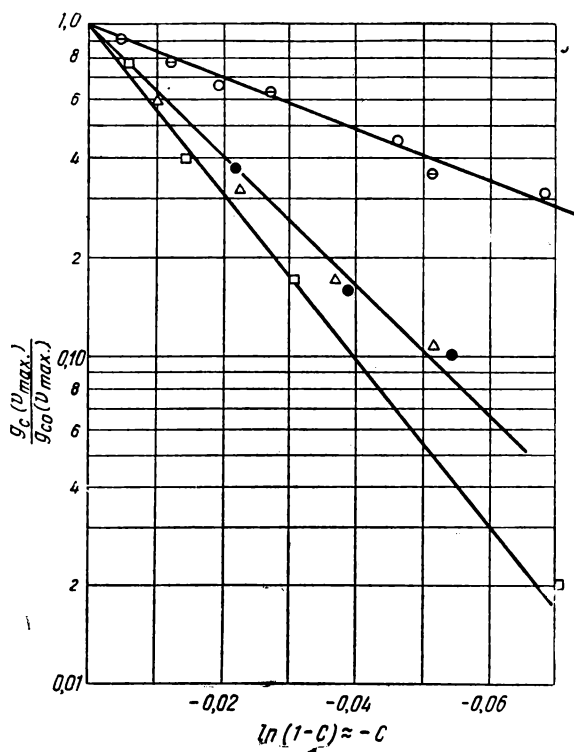


Рис. 12. Результаты рис. 11, выраженные в двойном логарифмическом масштабе

Таблица 3

Растворен- ный атом	Z	n	$n_{гцк}$	Номер координа- ционной сферы	Ионные радиусы* А	$\frac{1}{a} \cdot \frac{da^{**}}{dx}$	Атомный*** диаметр, А
Zn	1	18	18	2	0,74	0,055	2,67
In	2	46	42	3	0,81	0,259	3,14
Si	3	58	54	4	0,41	0,015	2,75
Au	0	46	42	3	1,37	0,148	2,88

\* Величины взяты из работы Паулинга, сноски [165].

\*\* Относительное изменение параметра решетки, приходящееся на единицу атомной концентрации растворимого [136, 132].

\*\*\* Диаметр Гольдшмидта для координационного числа 12, для меди он равен  $2,55 \text{ \AA}$ .

входит  $\nu_0$ , экспериментальные значения величины  $n$  зависят от  $\nu_0$ . Их *отношения*, вообще говоря, не должны зависеть от  $\nu_0$ , если не учитывать некоторые «оболочечные эффекты», обусловленные дискретностью решетки; их можно частично учесть, проводя измерения интенсивности на разных частотах. Так как относительные размеры дефекта определяются именно этими отношениями, абсолютные значения  $n$  не представляют большого интереса.

Чэпман и Сеймур [97] исследовали сплавы меди с никелем (содержащие до 9,2% (ат.) никеля); измеряя отношение  $I/I_0$ , они нашли, что  $n=18$ , если измерения проводятся на частоте 7 мГц, и  $n=28$ , если они проводятся на частоте 3 мГц. Зависимость величины  $n$  от  $\nu_0$  может иметь сложный характер; поэтому было бы трудно по этим измерениям оценить значение  $n$  для частоты 4 мГц. Существенно, однако, что значения  $n$  для цинка и никеля довольно близки друг к другу; это подтверждает наше замечание, что  $n$ , грубо говоря, пропорционально избыточной валентности растворимого, которую в этом случае нужно полагать равной ( $-1$ ). Для сравнения этих результатов с данными, приведенными в табл. 3, заметим, что для никеля [137]  $(1/a) (da/dx) = -0,030$ .

Форма линии поглощения  $\text{Cu}^{63}$  в этих сплавах меди с никелем была вычислена [97] суммированием вкладов от набора кривых, имеющих форму, показанную на рис. 7.

Соответствующее  $A_2$  для каждой кривой этого набора определяли, предполагая, что  $q$  пропорционально  $r^{-3}$ , и вклад каждой кривой брали с весом, равным вероятности такого расположения атомов, при котором на расстоянии  $r$  от атома меди находится один атом никеля. Такие конфигурации, при которых по соседству с атомом меди имеются два атома никеля, не учитывались, поэтому для вычисления отдельных вкладов можно было пользоваться уравнением (12), которое справедливо только для электрических полей с осевой симметрией. Можно получить хорошее соответствие между вычисленной и экспериментально наблюдаемой кривой поглощения, если считать, что в месте нахождения вторых ближайших соседей  $q = 1,7 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$ .

Несмотря на то что количественные соотношения, определяющие величину электрических градиентов в решетке, еще не до конца выяснены, существует целый ряд интересных качественных особенностей поведения сплавов меди, которые хорошо изучены. Примечательно то, что почти нет корреляции между величиной градиента и изменением параметров решетки, хотя обычно считают, что это изменение является непосредственной мерой деформации, возникающей вокруг центра дилатации. Только у золота радиус иона превосходит радиус иона меди и эффекты расталкивания ионных остовов и локализации электронов должны быть определяющими факторами в создании градиента. Ионные радиусы всех других исследован-

ных растворенных элементов меньше, чем радиус иона меди (0,96 Å). Квадрупольные эффекты в меди можно, по-видимому, сравнить с эффектами «валентности», рассмотренными Рэйнором [138] для сплавов меди; разница только в том, что при рассмотрении резонансных явлений не используется константа  $C$ , введенная Рейнором для того, чтобы учесть различие, существующее между растворенными элементами, находящимися в разных периодах периодической системы, но обладающих одинаковой валентностью. При растворении в меди кремния, германия и олова относительные изменения параметров решетки, приходящиеся на одну атомную долю растворенного элемента, приближенно находятся в отношении 1:6:19, но во всех этих случаях в окрестности растворенного атома возникают почти одинаковые электрические градиенты. Это означает, что эффект локализованной валентности не является главным фактором, определяющим параметры решетки твердого раствора. Ввиду зависимости  $q \sim r^{-3}$  этот результат является несколько неожиданным (см. дополнения при корректуре).

Между рентгеновским методом и методом ядерного резонанса возникает очевидное различие, когда оба они применяются для изучения квадрупольных эффектов. Резонансные измерения характеризуют лишь области вещества, свободные от растворенных атомов, поэтому в них не проявляется взаимодействие между растворенными атомами, которое, очевидно, играет большую роль в рентгеновских исследованиях. Кроме того, резонанс не чувствителен к чистому расширению решетки. Равномерное всестороннее сжатие не будет создавать градиента в узлах кубической решетки. Равномерное расширение решетки можно было бы создать, увеличивая (гипотетически) число электронов на атом в чистом металле. Если бы число электронов на атом в чистом металле изменялось бы, то нужно было бы ожидать изменения найтовского сдвига наблюдаемой линии поглощения (оставшейся центральной линии), однако этот эффект не наблюдается [19, 30, 177, 97]\*. Число электронов, приходящихся на атом (которое имеет смысл, когда потенциалы атомов примеси перекрываются), и избыточный заряд растворенного атома участвуют в создании «искажений, обусловленных валентностью растворенного атома» [138, 139] независимо друг от друга. При изучении квадрупольных эффектов было обнаружено только влияние избыточного заряда, хотя изменение числа электронов, приходящихся на атом, очевидно, существенно влияет на сдвиг Найта в сплавах серебра, о которых уже было сказано.

Другое различие между рентгеновским и резонансным методами состоит в том, что первый способен замечать смещение

\* Цитированные работы посвящены исследованию квадрупольных эффектов в сплавах и деформированных металлах. Эти объекты мало пригодны для измерения изменений найтовского сдвига. *Прим. ред.*

атомов, тогда как второй более чувствителен к неоднородностям смещения атомов или к неоднородностям расширения решетки. Накопление чужеродных элементов в решетке должно гораздо сильнее влиять на данные о смещении атомов, получаемые рентгеновским методом, чем на результаты резонансных измерений, которые, конечно, ничего не могут сказать о смещении атомов или о деформациях в тех участках твердого раствора, которые заняты растворенными атомами. По-видимому, главным источником возникновения деформаций решетки вокруг точечных дефектов является изменение размеров атомов или ионных остовов. Детальное сравнение резонансных данных с результатами исследований твердых  $\alpha$ -растворов, выполненными другими (механическими и электрическими) методами, здесь не рассмотрено; такое сравнение можно провести, используя параметры, представленные в последних трех столбцах табл. 3. Хотя присутствие растворенных атомов в значительной мере определяет искажения решетки, электрические градиенты определяются не столько этими деформациями, сколько эффектом перераспределения заряда<sup>1</sup>. Можно сказать, что гипотетический атом, ионный радиус которого меньше, чем ионный радиус атома растворителя, и который не создает никаких эффектов, связанных с локализацией (перераспределением) заряда или с наличием избыточного заряда, не будет приводить к такому большому квадрупольному уширению, к какому приводит любой реальный растворенный атом с его избыточным зарядом.

Нужно еще добавить, что до сих пор не появилось ни одной работы, специально посвященной квадрупольным эффектам первого порядка, обусловленным примесями в меди. Если зависимость  $q \sim r^{-3}$  справедлива на больших расстояниях, то следует ожидать, что для элементов табл. 3 изменение интенсивности будет соответствовать значениям  $n$  от 500 до 1500. Остаточные дислокации или другие механические дефекты в отожженном материале, а также случайные примеси будут усложнять интерпретацию результатов [74]. Можно ожидать, что при растворении цинка в меди интенсивность будет изменяться в соответствии с выражением  $0,6(1-c)^{600} + 0,4(1-c)^{18}$ . По-видимому, ни в меди, ни в алюминии экранированное кулоновское поле [30, 76] не является непосредственным источником наблюдаемых градиентов. Однако это не говорит о том, что его не существует; просто градиент, вызванный этой причиной, слишком мал по сравнению с наблюдаемым градиентом, обратно пропорциональным кубу расстояния, и поэтому никак не влияет на результаты.

Примеси в алюминии создают в точках нахождения ядер алюминия градиенты, меньшие по сравнению с теми градиен-

<sup>1</sup> Это не всегда так. См., например, работу [16\*]. *Прим. перев.*

тами, которые они вызывают на ядрах меди; вероятно, это является прямым следствием того, что решетка алюминия является довольно «открытой» по сравнению с решеткой меди, состоящей из соприкасающихся ионов. Квадрупольные эффекты первого порядка наблюдались в твердых  $\alpha$ -растворах алюминия с цинком и магнием [135]. Исследования были проведены на частоте 6,18 мГц на отожженном материале, чтобы свести к минимуму влияние дислокаций. Было обнаружено, что интенсивность падает от исходного единичного значения, соответствующего чистому алюминию, приблизительно до одной четверти в сплаве алюминия с несколькими процентами цинка, как это показано на рис. 13. Так как полная интенсивность

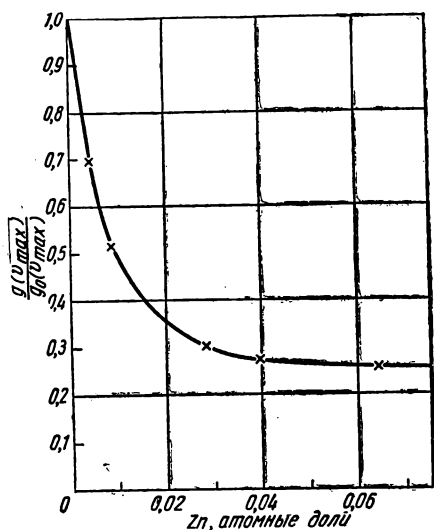


Рис. 13. Изменение полной интенсивности резонанса  $\text{Al}^{27}$  в напильных и отожженных сплавах алюминий — цинк

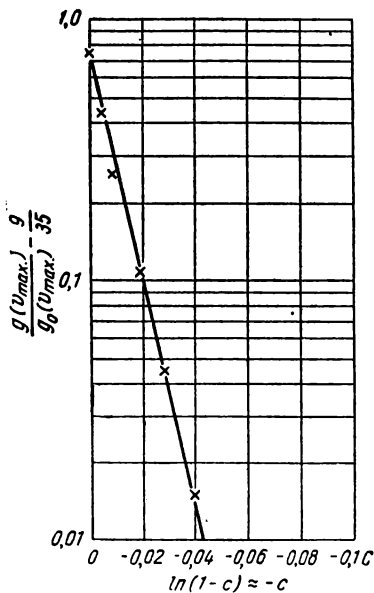


Рис. 14. Изменение интенсивности спутников, полученное из данных рис. 13 в двойном логарифмическом масштабе

центральной линии равна 0,257, то предполагая, что наблюдаемая интенсивность асимптотически приближается к этой величине, интенсивность спутников можно считать равной  $[(g/g_0 - 0,257)]$ .

Построена зависимость логарифма интенсивности спутников от  $\ln(1-c)$ , однако представление о сфере критического радиуса, которое было введено при анализе поведения линии в медных сплавах, здесь не использовано и величина  $n$  рассматривается как параметр относительного размера. В таком логарифмическом масштабе

рифмическом масштабе точки легли на прямые линии с  $n=98$  для цинка (см. рис. 14) и с  $n=130$  для магния; ошибка в измерении  $n$  составляла около 10%. Козн и Райф [74], обсуждая эти результаты, отметили, что найденные абсолютные значения для  $n$  слишком велики. На рис. 14 представлены данные об интенсивности сателлитов, отнесенной к полной интенсивности чистого металла; максимальная теоретическая интенсивность сателлитов равна 0,743. Большие градиенты, обусловленные атомами магния, приводят к тому, что поглощение тех ядер алюминия, которые являются ближайшими соседями атома магния, испытывает небольшое расщепление второго порядка. Это расщепление настолько слабо, что вместо ослабления центральной компоненты наблюдается лишь некоторое асимметричное уширение. Изменение формы линий не позволяет использовать величину  $J\delta\nu^2$  в качестве меры интенсивности в той области концентраций, где центральная компонента дает большой вклад в интенсивность.

Успешное применение описанной модели для интерпретации экспериментов по точечным дефектам отчасти определяется выбором величины, использованной в качестве меры интенсивности. Использование величины  $J\delta\nu^2$  позволяет устранить фон поглощения, равномерно простирающийся по спектру частот в окрестности  $\nu_0$ . Большие неоднородности величины  $q$ , своеобразие формы линий сателлитов и расщепленной центральной компоненты также способствуют тому, что рассмотренная модель оказывается более достоверной, чем это может показаться на первый взгляд.

Поскольку наличие сильных квадрупольных эффектов было установлено для многих конкретных растворителей и растворимых, образующих твердые  $\alpha$ -растворы, измерение интенсивности может быть использовано для определения состава богатой растворителем фазы. Таким методом можно определить растворимость в твердом состоянии или количество выпавшей фазы, если провести соответствующую термообработку. Применение метода ядерного магнитного резонанса для этих целей имеет смысл в том случае, когда исследуемый состав соответствует той области, где интенсивность быстро изменяется при изменении концентрации растворимого. Так как измерения можно провести на одном и том же образце до и после термообработки, относительные интенсивности могут быть измерены с хорошей точностью. Эксперимент такого типа был осуществлен на сплаве алюминия с магнием [135], но в этом случае наблюдался лишь небольшой эффект, обусловленный вторым порядком расщепления центральной линии. Исследованные в этой работе сплавы относились к такой области составов, где сателлиты не дают значительного вклада в интенсивность.

Предполагалось, что исследуемые твердые растворы являются беспорядочными. Упорядоченце будет оказывать большое

влияние на интенсивность резонанса, так как главным фактором, определяющим квадрупольное возмущение, является симметрия решетки. Если упорядочение в стехиометрических соединениях приводит к кубической симметрии вокруг исследуемых ядер, интенсивность будет большей, чем в случае беспорядочного расположения соседних атомов. Если же упорядочение создает более низкую симметрию (например, тетрагональную), интенсивность обычно будет меньше, чем для неупорядоченного твердого раствора. При других составах эти тенденции могут давать как положительные, так и отрицательные отклонения от прямой линии на графике зависимости  $\ln(g/g_0)$  от  $\ln(1-c)$ . Сегрегирование будет создавать положительные отклонения<sup>1</sup>, так как в этом случае часть решетки обеднена растворенными атомами; наличие ближнего порядка должно вызывать отрицательные отклонения. Анализ тех изменений интенсивности, которые могут возникать при упорядочении (возможно существующего в  $\alpha$ -латуни), был проведен Бломбергенем [76].

Влияние порядка демонстрируется резонансом  $\text{In}^{115}$  в соединении  $\text{InSb}$ , исследованном Шульманом и др. [140]. Так как радиочастотное поле способно проникать внутрь достаточно крупных монокристаллов этого полупроводника, здесь можно непосредственно наблюдать изменение градиента при наложении статического сжимающего напряжения. Деформации, лежащие в пределах области упругости ( $<10^{-4}$ ), вызывают уширение линии; из этих данных были получены численные значения для констант, характеризующих связь градиента с упругими свойствами, в частности были получены компоненты тензора, связывающего электрический градиент с приложенным напряжением. Уширение линии происходило ввиду наличия восьми слегка различающихся сателлитных линий ( $\text{In}^{115}$  имеет спин  $9/2$ ). Если не говорить о возможности исследования акустического резонансного поглощения [141] в металлах, нет большой надежды, что удастся работать с монокристаллами упорядоченных соединений. Однако и изучение резонанса на порошках в хорошо упорядоченных интерметаллических соединениях может способствовать лучшему пониманию степени совершенства решеток этих фаз [142].

#### 4. Другие проявления квадрупольных взаимодействий

Квадрупольные взаимодействия вызывают некоторые дополнительные небольшие изменения ширины линии и времени релаксации, которые целесообразно рассмотреть. При изменении расстояний между энергетическими уровнями ядра в магнитном поле происходит также изменение дипольной ширины линии.

<sup>1</sup> Этот эффект наблюдался на сплавах  $\text{Al-Zn}$  и  $\text{Al-Cu}$  [17\*]. *Прим. перев.*



Статический (второй) член в уравнении (16) остается неизменным, но первый член изменяется, поскольку осциллирующие поля соседних ядер, подверженных квадрупольному возмущению, уже не могут вызывать взаимного опрокидывания спинов. Изменения, которые в связи с этим необходимо внести в уравнение (16), рассмотрены Бломбергенем [76] и Козном и Райфом [74] на основе вычислений, выполненных Кэмбе и Олломом [143]. Если градиент неоднороден и центральная линия невозмущена, вклад первого члена уравнения (16) во второй момент уменьшается до  $4/5$  его величины, если  $I = 3/2$ ; и до  $257/315$ , если  $I = 5/2$ .

Сложнее обстоит дело с такими образцами, у которых неоднородный градиент мало меняется при переходе от одного атома к другому. Во всяком случае, изменение дипольного второго момента, обусловленное влиянием квадрупольного возмущения, не должно превышать 10—20%.

Время спин-решеточной релаксации  $T_1$  изменяется вследствие взаимодействия ядерного квадрупольного момента с электронами проводимости (см. приложение Б), а также вследствие флуктуирующих электрических полей, связанных с вибрациями решетки или миграцией атомов. Можно ожидать, что эти эффекты, рассмотренные в работах [76, 74], не будут существенно влиять на наблюдаемое стационарное резонансное поглощение. Это объясняется тем, что времена релаксации, связанные с этими взаимодействиями, обычно значительно больше, чем времена, обусловленные магнитным (сверхтонким) взаимодействием между ядрами и электронами проводимости. Но в некоторых металлах доля волновой функции электронов проводимости не  $s$ -типа может оказаться достаточно большой, чтобы создать значительный эффект. Подобное объяснение было предложено для объяснения времен релаксации, определенных по ширине линии [21] в  $Ga^{69}$ ,  $Ga^{71}$ ,  $Rb^{85}$  и  $Rb^{87}$ . Для этих пар изотопов не выполняется закон обратной пропорциональной зависимости между временами релаксации и квадратами гидромагнитных отношений соответствующих ядер, как это должно было быть согласно уравнению (Б4), если отсутствуют магнитная и квадрупольная релаксации, обусловленные волновыми функциями не  $s$ -типа.

Так как сведения о временах релаксации недостаточно полны, этот вопрос не будет здесь обсуждаться подробно. Заметим только, что эти эффекты могут дать некоторые сведения о характере волновых функций.

Бломберген предложил формулу [76] для времени, необходимого для восстановления равновесия после насыщения центральной компоненты в холоднодеформированной меди. Предсказанное время должно было быть немного меньше, чем время релаксации в отожженной меди. Можно считать, однако, что опыты по насыщению в стационарном режиме дают одинаковое

время  $T_1$  как для холоднодеформированной, так и для отожженной меди (если не учитывать небольшую поправку к ширине линии, см. предыдущий абзац). Было рассмотрено также возможное влияние квадрупольных взаимодействий на время релаксации в процессе диффузии [76, 74], хотя экспериментально эти эффекты не наблюдались. Нужно отметить, что единственный известный случай специального исследования [120], проведенного для обнаружения ожидавшегося квадрупольного вклада, привел к отрицательному результату. В этой работе изучали поведение лития вблизи его точки плавления.

Недавно появилось сообщение [144] об исследовании прямых квадрупольных переходов (в нулевом внешнем магнитном поле) у ядер алюминия, являющихся ближайшими соседями атомов цинка. Данные этой работы существенно дополняют эксперименты по ядерному магнитному резонансу, так как в ней изучены как раз те ядра, которые не удалось исследовать при измерениях интенсивности методом ядерного резонанса. Используя этот новый метод можно непосредственно измерять энергию квадрупольного взаимодействия и делать более точные заключения о зависимости величины градиента от положения в решетке.

### **5. Заключительные замечания о квадрупольных эффектах**

Квадрупольные эффекты выражены обычно значительно более резко, чем магнитные. Различные искажения часто настолько сильно влияют на резонанс, что метод ядерного резонанса можно с успехом использовать для изучения плотности дефектов решетки и их распределения. Было показано, что ядерный резонанс можно применять к изучению упорядочения процессов выделения, к изучению структуры точечных дефектов, плотности дислокаций, дефектов, созданных облучением, и других проблем, связанных с деформацией решетки. Значения квадрупольных моментов приведены в работах [3, 14, 145, 40], однако одних лишь этих данных недостаточно для предсказания возможного исхода эксперимента, посвященного изучению квадрупольного взаимодействия, так как величины градиентов до начала измерений обычно не известны и не существует общего метода их точной оценки. Разумеется, некоторую помощь может оказать анализ результатов работы с медью и алюминием. Несколько вспомогательных измерений могут быстро оценить энергию взаимодействия  $e^2qQ$  для любого данного растворителя и дефекта.

---

#### IV. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕХНИКИ

##### А. Замечания о методике эксперимента

Применение метода ядерного резонанса к исследованию металлов имеет некоторые специфические особенности, которые свойственны именно этой области и которые отличают ее от работ с веществами, не относящимися к разряду проводников. Основное различие заключается в том, что здесь следует принимать во внимание взаимодействие ядер с электронами проводимости; этому вопросу была посвящена большая часть этой книги. Не менее важным для правильной интерпретации результатов является учет конечной глубины проникновения радиочастотного поля в проводник. Этот классический эффект может сильно усложнить измерения, и обычно предпочитают исключить его влияние, а не вводить соответствующие поправки. Приготовление образцов нередко весьма сложно, однако здесь нет каких-либо принципиально новых трудностей для металлургов. Форма линий у всех исследованных до сих пор проводников определяется совместным действием кристаллитов всевозможных ориентаций. Анализируя форму линии, необходимо получить интересующие нас сведения о зависимости интенсивности поглощения от ориентации кристалла и отсюда получить сведения об электронной структуре.

При исследованиях возникают трудности, обусловленные неточностью измерений применяемой аппаратуры. Дело в том, что почти всегда отношение сигнала к шуму мало, если даже оно приближается к теоретическому оптимальному значению.

Хороший общий обзор экспериментальной методики и аппаратуры имеется в ряде работ [12, 146]. В ранних статьях Паунда, Найта [147] и Блоха, Хансена и Паккарда [1] также имеются интересные замечания о методах ядерного поглощения и индукции. Большое разнообразие возможных схем детектирования сигнала не позволяет провести здесь подробный их обзор. Рассмотрим лишь некоторые особенности, общие почти для всех этих схем, и делаем несколько общих замечаний об измерительной аппаратуре. В дальнейшем мы будем предполагать, что частота приложенного в.ч. поля поддерживается постоянной. Целью стационарных измерений магнитного резонанса является

определение истинной зависимости ядерного поглощения от внешнего поля. Обычно для этого применяют синусоидальную модуляцию внешнего поля, так что резонансное поглощение будет вызывать модуляцию высокочастотного сигнала, поступающего в приемник. Этот амплитудно-модулированный сигнал затем детектируется. В результате возникает переменное напряжение, частота которого равна частоте модуляции, а амплитуда определяется *наклоном* кривой поглощения. Это напряжение поступает в фазочувствительный детектор, который работает по принципу синхронного выпрямления исследуемого, сигнала. Сигнал резонанса сопровождается нежелательными шумами, но, поскольку их фаза меняется со временем случайно, вклад шумов можно до некоторой степени усреднить, отфильтровывая выпрямленный выходной сигнал. Этот процесс усреднения в конечном счете и определяет теоретическое отношение сигнала к шуму. Практически, усреднять шумы за время, большее, чем несколько минут, почти всегда нецелесообразно, так как здесь уже могут играть существенную роль медленные вариации параметров экспериментальной установки. Если частота модуляции слишком велика (по сравнению с  $1/T_1$ ), возникает разность фаз между напряжением модуляции и получаемым сигналом переменного тока [107]; это влияет на выпрямленный выходной сигнал. Если частота модуляции больше, чем ширина линии, может произойти искажение выходного сигнала [147, 148]; это в большей степени касается резонанса в эталонном образце, чем резонанса в металле. Если амплитуда модуляции слишком велика, выходной сигнал уже не будет пропорционален наклону кривой поглощения. При этом наблюдается аппаратурно уширенная линия и ширина  $\delta H$  от пика до пика производной кривой поглощения, полученная экспериментально, будет превосходить истинную ширину линии; второй момент тоже будет иметь завышенное значение [149].

Одновременно с модуляцией и детектированием происходит медленное изменение во времени внешнего магнитного поля, настолько медленное, что каждое последовательное значение поля можно считать стационарным. Если это не выполняется, то могут возникнуть большие искажения, имеющие различное происхождение; единственная трудность при работе с металлами возникает обычно ввиду того, что линию пытаются пройти за время, меньшее постоянной времени интегрирующей цепи на выходе синхронного детектора. Амплитуда высокочастотного поля не должна быть слишком большой, иначе наступит насыщение резонанса [11], [107] (раздел III-A) и в предельном случае медленного прохождения через резонанс последний исчезает. В опытах по «быстрому прохождению» [122] очень быстрое изменение внешнего поля и большая напряженность в.ч. поля используются для измерения  $T_1$ ; эти опыты не требуют модуляции. В частице металлического порошка степень насыщения

может зависеть от положения ядра внутри частицы. Это усложняет анализ эффектов, обусловленных размером частиц. Ложного уширения линии вследствие неоднородности внешнего магнитного поля можно избежать, если эта неоднородность значительно меньше, чем естественная ширина резонансной линии. Оценку неоднородности поля можно легко получить, измеряя ширину типичных узких линий (например, линии протонов в воде или лития в водном растворе хлористого лития).

При проведении серии измерений интенсивности нужно соблюдать особую тщательность; необходимо, чтобы для каждого образца условия эксперимента были строго одинаковыми, так как очень трудно вводить соответствующие поправки. В идеальном случае «фактор заполнения», который равен доле полной магнитной энергии высокочастотного поля, приходящейся на объем, занятый образцом, должен оставаться постоянным.

Практически полный объем, занятый порошком, обычно поддерживается постоянным. Поэтому геометрия поля в образце, находящемся в высокочастотной катушке, заметно не изменяется, но, конечно, образец фактически не заполняет всего объема, поэтому вводят поправку, получаемую взвешиванием образца и вычислением доли объема, занятого металлом. При изменении состава образца также вводят поправку, которая учитывает изменение числа ядер, участвующих в резонансе. Интенсивность резонанса прямо пропорциональна числу поглощающих ядер в объеме, занятом образцом.

Метод ядерного резонанса начали применять для исследования сплавов сравнительно недавно, поэтому с помощью таких исследований удастся получить новые сведения о веществе только в том случае, если при приготовлении образца определенного состава и с известной термической и механической обработкой используются все ранее известные металловедческие сведения. Так как для эксперимента необходимы образцы в виде тонкого порошка, то это усложняет задачу исследования сплавов; опилки, полученные из слитка сплава, наиболее пригодны для исследований методом резонанса, так же как и для рентгеновских исследований; их можно сделать почти сферическими или протравить при последующей обработке<sup>1</sup>.

Из порошка с помощью магнита должны быть удалены случайные примеси ферромагнитных частиц, так как их присутствие вводит дополнительный источник уширения, действующий аналогично неоднородности внешнего поля. Если на частицах образуется естественное плотное оксидное покрытие, то этого бывает достаточно, чтобы изолировать их друг от друга; если такого покрытия нет или изоляция недостаточна, частицы можно покрыть каким-либо составом или погрузить в масло или парафин. Например, опилки сплавов серебра часто покрывают

---

<sup>1</sup> Различные методы приготовления порошков описаны в литературе [163].

тонкими сульфидными пленками, обрабатывая их растворами сульфидов калия или натрия. Частицы сплавов ртути, жидких при комнатной температуре, можно поддерживать изолированными друг от друга, помещая их в парафиновое масло с небольшой добавкой масляной кислоты. Щелочные металлы обычно диспергируют в минеральном масле. Эти методы удовлетворительны для измерений при комнатной температуре и ниже. Для работы при повышенных температурах металлические частицы необходимо окружать защитной атмосферой и тугоплавким покрытием.

#### **Б. Влияние размеров частиц на резонансное поглощение в проводниках**

Обычные потери, обусловленные проводимостью образца, могут вызывать искажение наблюдаемого резонансного поглощения, которое описывается теперь смесью действительной  $\chi'$  и мнимой  $\chi''$  частей комплексной ядерной восприимчивости  $\chi$ , упомянутой в приложении А. Эти эффекты были описаны Бломбергенем [150] и несколько более детально Чепменом и др. [151]. Первый автор рассматривает также эффекты насыщения; его результаты теперь нужно модифицировать, учтя работу Рэдфилда [107]. Эти результаты показывают, тем не менее, что кривые насыщения для металлов могут оказаться неверными, если по крайней мере один из размеров образца велик по сравнению с классической «скин-глубиной» или «глубиной проникновения»  $\delta$  высокочастотного поля в металл. Подобные же эффекты учитываются при анализе данных о резонансе водорода, содержащегося в палладиевой проволоке [114]. Результаты исследования металлических образцов с большим размером частиц (при условии, что амплитуда *в. ч.* поля не достаточна для значительного насыщения системы ядерных спинов) можно свести к следующему. Если изменение мощности, поглощаемой образцом вблизи резонанса, измерять, используя либо схему, реагирующую только на поглощение [147], либо соответствующим образом настроенную мостовую схему или методику ядерной индукции, наблюдаемый сигнал может не быть сигналом чистого ядерного поглощения, а представлять собой линейную комбинацию поглощения и дисперсии, как это видно из рис. 15. На этом рисунке показана асимметричная производная линии поглощения  $\text{Cu}^{63}$ , измеренная на частицах порошка меди сферической формы диаметром 0,8 мм. Наблюдаемые искажения характерны для работы с большими частицами металла. Представленный резонанс наблюдали при комнатной температуре на частоте 13 мГц, для которой отношение диаметра к скин-глубине равно около 45. Доля поглощения и дисперсии определяется скин-глубиной  $\delta = 5,03 \cdot 10^{-3} (\rho'/\nu')^{1/2}$ , где  $\delta$  выражена в см;  $\rho'$  — сопротивление в мком,  $\nu'$  — частота в мГц. В работе Чепмена и др. детально описаны характерные асимметричные кри-

вые поглощения, которые получаются при работе на металлических образцах с размером частиц, сравнимым или большим, чем скинновая глубина. Результаты теоретического исследования были подтверждены экспериментами, проведенными на алюминиевой фольге различной толщины. Хотя фольга наиболее пригодна для таких экспериментов, из теоретических результатов ясно, что при этом получают наибольшие искажения кривых резонанса. Для исследований лучше применять опилки в форме сфер, цилиндров или даже неправильной геометрической формы. Асимметричные производные кривых поглощения, получающиеся для любой из этих форм образца, имеют смещенные нули и неравные друг другу максимальные и минимальные значения; кроме того, появляется небольшой дополнительный пик справа от главного пика (см. рис. 15). Смещение нуля может привести

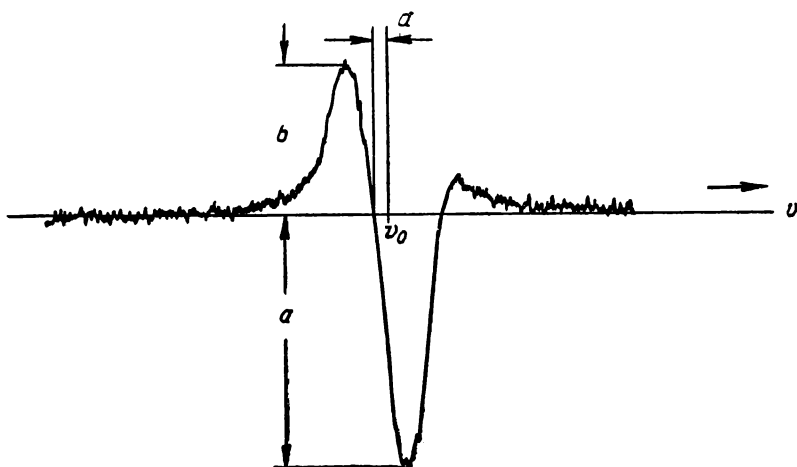


Рис. 15. Асимметричная производная линии поглощения  $\text{Cu}^{63}$ , полученная на сферических частицах меди

к серьезным ошибкам при измерении найтовского сдвига; асимметрия может усложнить измерение интенсивности. Искажение линии очень затрудняет точное определение ее истинной формы, поэтому если заранее неизвестно, является ли линия симметричной стараются использовать образцы с наименьшими возможными размерами и тем самым избежать влияния скин-эффекта.

При обсуждении влияния размеров частиц (влияние размеров частиц совершенно аналогично эффекту смешивания «и» и «v» компоненты сигнала, встречающемуся в мостовых схемах и в аппаратуре по ядерной индукции) не всегда указывают на то, что неравенство величин  $b$  и  $a$  (см. рис. 15) и сдвиг нуля не отделимы друг от друга. Необходимо отметить, что в первом приближении при  $b/a \gg 0,7$  амплитуда от пика до пика  $|b| + |a|$  первой производной с точностью до 5% одинакова как у асим-

метричной, так и у симметричной кривой. При обнаружении эффектов, обусловленных размерами частиц большое значение имеет то, что сдвиг нуля  $d$  *всегда* сопровождается асимметрией линии; однако незначительная по виду асимметрия может сопровождаться существенным изменением положения нуля. Это изменение более важно при измерении сдвига Найта, так как увеличение ширины линии в виду ошибочного положения центра при заданных размерах частиц и скин-глубины происходит на постоянную долю ширины линии. Для относительно узких линий и больших сдвигов Найта возможные ошибки заметно уменьшаются. При изучении любого металла для подсчета ложного сдвига необходимо знать истинную форму кривой ядерного поглощения; такой анализ был проведен для алюминия [151]. По наблюдаемой асимметрии можно грубо оценить величину смещения  $d$  (см. рис. 15), если воспользоваться результатами исследования влияния скин-эффекта, проведенного Масудой [29]. Полагая, что поглощение имеет лоренцову форму, он представил (графически) некоторые существенные параметры линии в очень удобном виде. Изучение электронного спинового резонанса в металлах не было рассмотрено в этом обзоре, если не считать упоминания работы Сливтера и др. [47, 49] в связи с прямым измерением  $\chi_p$  (раздел III-Б1).

Другие работы по резонансу электронов проводимости [152, 51, 52, 153] главным образом относятся к исследованию формы линии и времен релаксации. Однако в этой области существует одно явление, которое может представлять значительный интерес для тех, кто работает с ядерным резонансом в металлах. Оверхаузер [154] предложил метод поляризации ядерных спинов посредством насыщения электронного спинового резонанса. С практической точки зрения создание насыщения представляет некоторую трудность, так как образец, состоящий из очень малых металлических частиц, должен быть подвергнут непрерывному воздействию источника значительной микроволновой мощности. Однако если это условие выполнить, интенсивность ядерного резонанса может возрасти на несколько порядков. Степень поляризации ядерных спинов становится такой, какую они должны были бы иметь, если бы их гиромагнитное отношение стало равным гиромагнитному отношению электрона. Эффект, теоретически предсказанный Оверхаузером, был подтвержден работой Кервера и Сливтера [155] на литии. Они же наблюдали этот эффект на натрии, но не смогли создать заметного насыщения электронного спинового резонанса. Это явление может иметь большое значение для изучения ядерного резонанса в металлах, если его удастся применить к исследованию интересующих нас проблем. Возрастание интенсивности ядерного резонанса сопровождается исчезновением сдвига Найта, вследствие того что спины электронов больше не создают суммарной намагниченности в направлении магнитного поля  $H_0$ . При насы-



щении спины всех электронов спариваются, паулиевская восприимчивость оказывается равной нулю и сдвиг Найта исчезает. В работе [19] обсуждается возможность использования этого эффекта для устранения неопределенности (см. раздел II-B), вводимой химическими сдвигами при измерении сдвига Найта.

## В. Вывод формы линии поглощения для поликристаллических образцов

В этой книге рассматривались кривые ядерного поглощения, полученные на металлических мелкодисперсных образцах. Соответствующие же теоретические выражения были даны только для  $\nu(\theta)$ -резонансной частоты при заданной ориентации кристалла.

Получить спектр порошкообразного образца достаточно просто [156, 30]. Предполагают, что образец состоит из беспорядочно ориентированных кристаллитов. Число ядер в таких кристаллитах, у которых магнитное поле образует угол  $\theta$  с кристаллографической осью  $z$ , пропорционально  $\sin \theta d\theta$ . Величина поглощения в интервале частот  $\nu, \nu + d\nu$ , которую мы будем обозначать как  $I(\nu)d\nu$ , очевидно, пропорциональна  $\sin \theta d\theta$ . Обычно число поглощающих ядер сильно меняется в интервале частот, соответствующих экстремально возможным ориентациям; это заметно, например, на рис. 2, а; 6 и 7, где видно, что при определенных частотах имеется максимум поглощения. В образцах металла с анизотропной кристаллической структурой, приготовленных в виде фольги, разумеется, может проявляться влияние предпочтительной ориентации или текстуры прокатки. Форма линии ядерного резонанса при этом может заметно отличаться от той, которая получается для совокупности беспорядочно ориентированных частиц порошка. В металлах с кубической решеткой нет влияния ориентации, поэтому не имеет смысла говорить об этом явлении; однако может оказаться полезным работать с образцами, приготовленными из ориентированной фольги, разбавленных сплавов некоторых металлов с кубической решеткой для того, чтобы увеличить интенсивность сателлитов в опытах по квадрупольным эффектам.

Вычислительные машины упрощают подсчет формы линии. Нет необходимости получать явную аналитическую зависимость амплитуды поглощения от частоты. Если известна зависимость частоты от ориентации, тогда для аксиально симметричного кристалла, например, можно написать

$$I(\nu) \sim f(\theta) (d\nu/d\theta)^{-1},$$

где  $f(\theta) = \sin \theta$  для порошкообразного образца с хаотически ориентированными частицами. Так как  $\nu$  и  $I(\nu)$  являются явными функциями  $\theta$ , их легко можно вычислить и построить график зависимости  $I(\nu)$  от  $\nu$ . После этого желательно ввести поправ-

ку, учитывающую симметричное (дипольное) уширение для того, чтобы результат можно было непосредственно сравнивать с  $g(\nu)$  (экспериментально наблюдаемой формой линии). Для того чтобы из наблюдаемых кривых получить, например, правильную величину анизотропного сдвига Найта или квадрупольного взаимодействия, нужно знать параметры, определяющие величину  $I(\nu)$ . Комбинированное влияние симметричного и асимметричного уширения может быть получено (пример см. в работе [97]) интегрированием, подобным тому, которое применяют для вывода комбинированной функции формы двух симметричных кривых [21].

Приближенное выражение для оценки полной ширины линии, обусловленной двумя или более отдельными источниками уширения, может быть получено, если учесть, что гауссово распределение гауссовых компонент (которые имеют одинаковую ширину) тоже является гауссовой кривой, ширина которой равна корню квадратному из суммы квадратов ширин составляющих кривых. С другой стороны, комбинация двух лоренцевых кривых дает кривую, ширина которой есть арифметическая сумма двух первоначальных ширин. Вторые моменты магнитных дипольных взаимодействий складываются и дают второй момент результирующей линии [106]. Практически второй момент можно точно измерять только тогда, когда резонанс не слишком широк и «крылья» (удаленные от центра части) линии поглощения не дают заметного вклада во второй момент. Вклады крыльев трудно оценить, так как в этих областях линии отношение сигнала к шуму может быть очень малым.

## Г. Заключение

Ядерный резонанс является одним из новых методов изучения металлов. Появление нового средства исследования в любой области, во-первых, стимулирует ту работу, которую необходимо провести для полного понимания новой информации и, во-вторых, что не менее важно оно заставляет пересмотреть результаты старых методов.

Изучение ядерного резонанса позволило уточнить наши представления об электронной структуре щелочных металлов. Оно дало также яркое доказательство существования локальных возмущений электронной плотности и поляризации вокруг искажений решетки. Метод ядерного резонанса был применен к исследованию атомной диффузии, искажений решетки, сверхпроводимости и к изучению фазовых диаграмм. Вопрос о том, будет ли наблюдаться ядерный резонанс в данном металле, определяется главным образом свойствами ядер (а не свойствами электронов металла), поэтому применение метода всегда будет ограничено специальными условиями, однако в рамках этого ограничения он дает уникальные и ценные сведения.

## Приложение А

Это приложение дополняет дискуссию раздела III-A и, кроме того, дает сведения о некоторых общеизвестных формулах, которые лежат в основе теории резонансного поглощения. Краткость изложения вызвана тем, что явление ядерного резонанса подробно рассмотрено во многих работах [14, 4, 12, 11, 157]. Статьи Пэйка [14, 157] можно специально рекомендовать как общее введение; в статьях Паунда [4] и Бломбергера, Перселла и Паунда [11] излагается описание явления ядерного резонанса.

Книга Эндрю содержит обзор всех применяемых экспериментальных методов исследования.

Вероятность перехода для ядра с магнитным моментом  $\mu$  и спином  $I$ , помещенного в сильное магнитное поле  $H_0$  и слабое осциллирующее магнитное поле  $2H_1 \cos 2\pi\nu t$ , перпендикулярное к направлению  $H_0$ , равна

$$W_{m \rightarrow m-1} = \frac{1}{4} \gamma^2 H_1^2 g(\nu) (I + m)(I - m + 1), \quad (A1)$$

где  $m$  — магнитное квантовое число исходного состояния,  $\gamma = 2\pi\mu/h$ ,  $h$  — постоянная Планка. Предполагается, что рассматриваемое ядро принадлежит к совокупности  $N_0$  идентичных ядер, имеющих в  $1 \text{ см}^3$  металла. Взаимодействие между ядрами вызывает уширение  $2I+1$  энергетических уровней, приводя к конечной ширине линии поглощения, форма которой выражается функцией  $g(\nu)$ .

Так как населенность различных  $2I+1$  уровней определяется больцмановским фактором, равновесная населенность  $N_m$  уровня  $m$  превышает населенность соседнего более высокого уровня энергии ( $m-1$ ) на величину

$$N_m - N_{m-1} = N_m \frac{\mu H_0}{kT} \cong \frac{N_0}{(2I+1)} \frac{\mu H_0}{kT} = \frac{N_0}{(2I+1)} \frac{h\nu}{kT}. \quad (A2)$$

При выводе предполагается, что ядра находятся в тепловом равновесии с металлом при температуре  $T^\circ \text{K}$ ;  $\nu = (\gamma/2\pi)H_0$  и  $k$  — постоянная Больцмана. Эта разница населенностей существенна для наличия резонансного поглощения, поскольку вероятности переходов для вынужденного излучения и поглощения одинаковы и суммарное поглощение энергии возможно лишь благодаря избытку ядер на более низком уровне.

При переходах  $m \rightarrow m-1$  полная скорость поглощения энергии в единице объема образца равна

$$P_{a, m \rightarrow m-1} = \gamma^2 H_1^2 N_0 (h\nu)^2 g(\nu) (I + m)(I - m + 1)/4(2I + 1)kT.$$

Можно определить эффективную добротность образца  $Q$  по аналогии с добротностью резонансного контура как отношение умноженной из  $4\pi$  средней энергии, запасенной в образце, к энергии, поглощенной образцом за один период. Средняя плотность магнитной энергии, запасенной в образце, равна

$H_1^2/4\pi$ ; следовательно, обратная величина добротности для перехода  $m \rightarrow m-1$  равна

$$(1/Q)_{m \rightarrow m-1} = \gamma^2 \hbar^2 N_0 \nu g(\nu) (I+m)(I-m+1)/4(2I+1)kT.$$

При отсутствии электрических и магнитных мультипольных взаимодействий частота  $\nu$  одинакова для всех переходов  $m \rightarrow m-1$  и полная величина обратной добротности равна

$$(1/Q_{\text{полн}}) = \sum_{m=I}^{-I+1} (1/Q)_{m \rightarrow m-1} = \gamma^2 \hbar^2 N_0 \nu g(\nu) I(I+1)/6kT. \quad (A3)$$

Эта величина связана с мнимой частью ядерной магнитной восприимчивости  $\chi''$  простым соотношением

$$\chi'' = (1/4\pi Q)_{\text{полн}} = (\pi/2) \chi_0 \nu g(\nu), \quad (A4)$$

где  $\chi_0 = N_0 \gamma^2 \hbar^2 I(I+1)/3kT$  есть статическая восприимчивость спиновой системы. Таким образом, амплитуда резонансного поглощения обратно пропорциональна абсолютной температуре.

В своей теории ядерной индукции Блох [17] получил точно такое же выражение, применяя метод, основанный на анализе сил, действующих на суммарную намагниченность всех ядерных спинов, находящихся в поляризующем поле  $H_0$  и подверженных действию радиочастотного магнитного поля. Он получил выражение для полной ядерной магнитной восприимчивости:  $\chi = \chi' + i\chi''$ ; любая ее компонента может быть выделена соответствующей настройкой аппаратуры по ядерной индукции или мостовой схемы. Величина  $\chi''$  определяет намагниченность, сдвинутую по фазе на  $90^\circ$  от радиочастотного поля, вызывающего переходы, и, таким образом, можно показать, что именно она полностью определяет поглощение энергии системой ядерных спинов. Действительная часть восприимчивости  $\chi'$  определяет компоненту ядерной намагниченности, находящуюся в фазе с радиочастотным полем, и описывает дисперсию, сопровождающую поглощение. В методе ядерной индукции эти компоненты намагниченности непосредственно наблюдаются по напряжению, которое они индуцируют в приемной катушке, ось которой расположена перпендикулярно плоскости, содержащей магнитные поля  $H_0$  и  $2H_1 \cos 2\pi \nu t$ . Величины  $\chi'$  и  $\chi''$  связаны между собой соотношениями Кронига — Крамерса, позволяющими вычислить  $\chi'$ , зная  $\chi''$  или наоборот [158]; нужно только, чтобы радиочастотное поле было достаточно слабое и не создавало насыщения системы ядерных спинов. Случай насыщения рассмотрен Рэдфилдом [107].

Эти два различных метода описания резонанса в стационарных условиях до некоторой степени объясняют процессы, обуславливающие наблюдаемое макроскопическое поведение, которое сводится к изменению восприимчивости образца. Анализ и разработка электронных схем, применяемых для регистрации ядерного резонанса, должны быть связаны только с обнаружением этого изменения восприимчивости при изменении частоты.

Блох отметил, что если на спиновую систему, находящуюся в равновесии в поле  $H_0$ , воздействовать интенсивным в. ч. импульсом, длительность которого меньше  $T_2$ , то макроскопический магнитный момент приобретает неравновесную ориентацию. Непосредственно после окончания импульса макроскопический магнитный момент свободно прецессирует вокруг внешнего поля  $H_0$ , и можно наблюдать неустановившийся сигнал ядерной индукции по напряжению, наведенному в приемной катушке, окружающей образец. В работе Хана [13] дано описание и анализ так называемого эффекта «спинового эхо», который заключается в том, что в образце появляются спонтанные сигналы ядерной индукции, вызванные действием *нескольких* в. ч. импуль-

сов. Эти сигналы возникают вследствие интерференции прецессирующих векторов макроскопической намагниченности, и их можно использовать для измерения времени, в течение которого ядерные спины прецессируют в фазе друг с другом. Этот метод был применен Холкомбом и Норбергом [120] для измерения времен релаксации в щелочных металлах (раздел III-B2).

## Приложение Б

Теория времени спин-решеточной релаксации  $T_1$  в металлах обсуждалась Гайтлером и Теллером [159], Бломбергеном [121], Коррингой [68], Рэдфилдом [107, 125], Оверхаузером [160], Пайнсом [59] и др. [161].

Гайтлер и Теллер впервые предположили, что при низких температурах обмен энергии между системой ядерных спинов и решеткой осуществляется с помощью электронов проводимости; исходя из своей модели, они оценили порядок величины для времени  $T_1$ .

Доминирующим релаксационным процессом в металлах является процесс, при котором электроны металла перемещаются по решетке и время от времени сталкиваются с ядерными спинами; при этом и ядро, и электрон переходят с одного уровня энергии на другой таким образом, что их суммарный спин сохраняется неизменным; иначе говоря, спины одновременно изменяют свои ориентации, причем ядро теряет энергию, а электрон получает ее. (Таким образом, система ядерных спинов передает свою энергию электронам; последние же находятся в хорошем тепловом контакте с колебаниями решетки. В этом процессе могут принимать участие лишь электроны, которые способны поглощать разницу энергии  $(\gamma_{эл} - \gamma)\hbar H_0$ , соответствующую этим двум спиновым переориентациям ( $\gamma_{эл}$  — гиромагнитное отношение электрона). При этом энергия поступательного движения электрона изменяется на соответствующую величину и процесс возможен лишь для электронов вблизи поверхности Ферми вследствие небольшой величины передаваемой энергии. Можно ожидать, что вероятность процесса пропорциональна  $kT$ . Гортер [68], очевидно, впервые отметил, что между сдвигом Найта и временем релаксации  $T_1$  должна существовать простая связь, поскольку оба параметра определяются одним и тем же взаимодействием ядерного спина со спином электрона, т. е. сверхтонким взаимодействием. Корринга [68] установил эту связь, вычислив как время релаксации, так и изменение энергии, которое определяет сдвиг Найта; для расчетов он использовал блоховские электронные волновые функции. Обе величины, полученные Коррингой, зависят от плотности состояний, электронных волновых функций и константы сверхтонкого взаимодействия. Полное выражение для времени релаксации учитывает влияние электронов, находящихся в состояниях, отличных от  $s$ -состояния, однако в нем не учтены ни эффекты корреляции электронов, ни эффекты их обмена (см. статью Корринги, а также статьи Пайнса [59] и Бломбергена [167]). Изотропный сдвиг Найта обусловлен лишь  $s$ -электронами, поэтому непосредственно со сдвигом Найта может быть связан лишь тот член во времени релаксации, который возникает вследствие  $s$ -электронов. Следуя Корринге, можно написать

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\pi kT}{\hbar} \left[ \frac{16\pi}{3} \beta \gamma \hbar V_0 N(E_F) \langle |\psi(0)|^2 \rangle_F + \right. \\ \left. + [\text{магнитные вклады не } s\text{-типа}] \right]. \quad (B1)$$

Так как относительный изотропный сдвиг Найта можно записать в виде

$$\frac{\Delta H}{H_r} = \frac{16\pi}{3} \beta^2 \langle |\psi(0)|^2 \rangle_F V_0 N(E_F), \quad (B2)$$

то уравнение (Б1) можно преобразовать так:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\pi k T}{\hbar} \left[ \frac{\gamma \hbar \Delta H}{\beta H_r} \right]^2 + [\text{вклады от состояний не } s\text{-типа}] \quad (\text{Б3})$$

Присутствие второго члена в правой части уравнения указывает на то, что соотношение Корринги

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\pi k T}{\hbar} \left[ \frac{\gamma \hbar}{\beta} \frac{\Delta H}{H_r} \right]^2 = \frac{T}{4,765} \left[ \frac{\gamma}{2\pi} \frac{\Delta H}{H_r} \right]^2, \quad (\text{Б4})$$

связывающее сдвиг Найта со временем релаксации, даже для ядер со спином  $1/2$  выполнено лишь приблизительно. Если рассматривается резонанс от ядер со спином  $I \geq 1$ , необходимо учитывать еще и другие добавочные вклады в релаксацию [30]. Эти вклады обусловлены взаимодействием между ядерным квадрупольным моментом и электрическим градиентом, вызванным электронами проводимости; поэтому для  $I \geq 1$  можно написать

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\pi k T}{\hbar} \left[ \frac{\gamma \hbar \Delta H}{\beta H_r} \right]^2 + [\text{вклад от электронов не } s\text{-состояний}] + [\text{квадрупольный вклад}]. \quad (\text{Б5})$$

Все три члена были учтены в вычислениях Митчелла [162], который также использовал блоховские волновые функции. Можно ожидать, что электронные волновые функции многовалентных металлов содержат значительную примесь  $p$ -компоненты, поэтому члены, учитывающие вклад от не  $s$ -электронов и вклад от квадрупольного взаимодействия, могут заметно уменьшить время релаксации, вычисленное с учетом только контактной  $s$ -части сверхтонкого взаимодействия. Поскольку величина сверхтонкого взаимодействия для  $s$ -состояния значительно больше, чем для других состояний, и так как обычно квадрупольный вклад мал, соотношение Корринги служит хорошим приближением, если даже в волновой функции на поверхности Ферми имеется значительная примесь (более 50%) отличных от  $s$ -состояний. Если считать, что первый член уравнения (Б5) лишь незначительно возрастает вследствие корреляции и обмена, то ясно, что истинное время релаксации может быть только *меньше* времени, определяемого одним лишь контактным сверхтонким взаимодействием и представленного первым членом; наличие дополнительных релаксационных процессов всегда уменьшает время релаксации. Ошибки в соотношении Корринги (Б4), вызванные этими процессами, сводятся к тому, что при подстановке в это соотношение измеренного значения  $T_1$  будут получаться слишком большие значения для относительного сдвига Найта. Было найдено, что это не всегда соответствует действительности [120, 59, 111].

Если  $T_1$  дает вклад в ширину резонансной линии, это означает, что время жизни ядра в данном состоянии ограничено его взаимодействием с решеткой. Вклад в ширину линии приблизительно равен  $1/T_1$  и полная ширина линии выражается суммой спин-спинового ( $T_2$ ) и спин-решеточного ( $T_1$ ) вкладов:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{2T_1}. \quad (\text{Б6})$$

В это соотношение нужно подставлять действительные времена релаксации. Практически времена релаксации часто ассоциируются с шириной линии, поэтому если считать, что уширения, вызванные величинами  $T_1$  и  $T_2'$ , связаны с

какими-то специальными формами линий и если  $T_2 = (1/2) g(v_{\max})$ , то перед членами  $1/T_2'$  и  $1/2T_1$  появятся численные коэффициенты порядка единицы. Важно отметить, что существует аддитивность обратных времен релаксации, т. е. аддитивность различных вкладов в ширину линии. (Более подробное изложение этого вопроса можно найти в работах [11] и [120].) Нередко в уравнении (Б6) преобладает один из двух членов<sup>1</sup>: таким образом, возможны два варианта:  $T_2 \approx T_1$  или  $T_2 \approx T_2'$  ( $T_2'$  имеет верхним пределом величину  $2T_1$ , поэтому  $T_2$  никогда не превышает  $T_1$ ).

Для Гауссовой кривой время  $T_2$  связано с шириной линии  $\delta\nu$  соотношением  $T_2 = 1/(V\sqrt{2\pi}) \delta\nu$ . Если основным источником уширения является дипольное взаимодействие, тогда обычно  $T_2'' = V\pi/2T_2$ , где  $T_2''$  по определению равно  $1/\gamma [\overline{\Delta H^2}]^{1/2}$  (см. уравнение (16)). Здесь вместо  $T_2'$  используется  $T_2''$  — время, характеризующее спин-спиновое взаимодействие в жесткой решетке. Время  $T_2'$  учитывает еще движение атомов в решетке.

Для Лоренцовой кривой  $T_2$  связано с шириной линии  $\delta\nu$  соотношением  $T_2 = 1/V3\pi\delta\nu$ . Если главным источником этой ширины является ограниченное время жизни состояния ядерного спина, тогда ширину линии можно непосредственно использовать для измерения времени  $T_1$ , так как оно равно наблюдаемому значению  $T_2$ .

---

<sup>1</sup> Это утверждение неточно; так как  $T_2' \leq 2T_1$ , то первый член уравнения (Б6) в лучшем случае может быть равен второму, но не может быть много меньше его. Фактически автор именно это имеет в виду, когда пишет, что  $T_2 \approx T_1$ . *Прим. ред.*

---

## ДОПОЛНЕНИЯ

После того, как эта книга была написана, появилось несколько важных работ, которые настолько существенны для изучения металлов методом ядерного магнитного резонанса, что целесообразно их здесь рассмотреть. Некоторые из этих работ более подробно рассмотрены в обзорной статье Рэдфильда, которая будет опубликована в следующем томе, содержащем статьи, представленные на семинаре Американского общества по металлам в 1959 г. в Чикаго, Иллинойс.

Наблюдение ядерного магнитного резонанса в ферромагнитных металлах, впервые осуществленное Госсардом и Портисом [182], позволило открыть новую область исследования металлов, значительно отличающуюся от основного направления современных работ по изучению резонанса. Необычайно интенсивный сигнал резонанса был обнаружен в образце металлического кобальта с гранецентрированной кубической решеткой, приготовленного в виде тонкого порошка. При комнатной температуре и нулевом внешнем поле частота резонанса была 213,1 *мгц*, что соответствует полю 213,4 *кгс* в месте нахождения ядер кобальта  $\text{Co}^{59}$ . Необычно большая амплитуда резонанса (приблизительно в  $5 \cdot 10^5$  раз больше, чем должна была быть амплитуда дипольных переходов при заданном в. ч. поле) объясняется тем, что макроскопическое поглощение обусловлено ядрами, находящимися в доменных стенках, где внешнее в. ч. поле вследствие движения стенок увеличивается приблизительно в  $10^3$  раз в нулевом внешнем магнитном поле [183]. Это возрастание уменьшается при наложении внешнего магнитного поля и, разумеется, при суще только многодоменным частицам.

Скоре после этих первых работ появились работы, в которых исследуется температурная [184, 185] и объемная [186] зависимость частоты резонанса. Первая серия работ подтвердила применимость теории спиновых волн для кобальта<sup>1</sup>; вторая серия более трудна для интерпретации.

После этого наблюдали [187, 188] ядерный резонанс  $\text{Fe}^{57}$  в железе в нулевом внешнем поле на частоте 45,6 *мгц*, что соответствует эффективному внутреннему полю на ядрах  $\sim 330,5$  *кгс*.<sup>2</sup> Было показано, что это поле направлено *против* намагниченности ферромагнитного домена [189]<sup>3</sup> (т. е. его направление противоположно направлению большого внешнего поля) и должно возникать вследствие контактного взаимодействия ядер с *s*-электронами ионного остова, на которые действует обменная поляризация, обусловленная *3d*-электронами [190]. Эта поляризация ионного остова в известной мере существует во всех металлах [191] (это обстоятельство не было известно при написании раздела III-Б книги) и, вероятно, является причиной отрицательного найтовского сдвига в  $\text{Pt}$  [32] (см. раздел III-Б2) и отрицательного сдвига Найта в  $\text{Mn}$  [176]. Обменная поляризация [212] возникает вследствие того, что электроны с параллельными спинами стремятся удалиться друг от друга. В присутствии поляризованных *3d*-электронов, например, волновая функция

<sup>1</sup> К этому утверждению нужно относиться с осторожностью, так как сама константа сверхтонкого взаимодействия может явно зависеть от температуры [18\*]. *Прим. ред.*

<sup>2</sup> См. также работу [19\*]; резонанс наблюдался также в никеле [20\*]. *Прим. ред.*

<sup>3</sup> То же наблюдается у кобальта [21\*], [22\*] и у никеля [23\*]. *Прим. ред.*



*s*-состояния для электронов со спином вверх отличается от волновой функции для электронов со спином вниз, в результате чего получается отличное от нуля значение разности

$$|\psi_{ns\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{ns\downarrow}(0)|^2,$$

которая определяет эффективное поле в точке нахождения ядра, обусловленное контактным взаимодействием. Если использовать эти представления для объяснения отрицательного сдвига в  $\text{Pt}^{195}$  (вместо тех, которые были рассмотрены в тексте) и предположить, что оцененный сдвиг Найта, равный 1,8%, обусловлен *s*-электронами проводимости, то взаимодействие *s*-электронов остова с *5d*-электронами должно создавать поле противоположного направления, составляющее при комнатной температуре, по крайней мере, 5,2%, а при 78° К около 6,0%. При этом предполагается, что не происходит увеличения найтовского смещения, о котором будет идти речь в следующем абзаце.

Ввиду значительного разнообразия возможных механизмов сдвига, для ясности «сдвигом Найта» мы будем называть только ту часть наблюдаемого сдвига  $\Delta\nu$  (или  $\Delta H$ ), которая обусловлена взаимодействием ядра с *s*-электронами, проводимости. Наличие незаполненной *d*-оболочки или зоны приводит к отклонению (положительному или отрицательному) от «классического» сдвига Найта. Отрицательный вклад можно понимать как сверхтонкое смещение, обусловленное ионным остовом. Это до некоторой степени сохраняет смысл первоначального выражения [39], связывающего сдвиг Найта непосредственно со спиновой восприимчивостью. С другой стороны, для первичного определения сдвига Найта можно было бы воспользоваться соотношением Корринги. Отметим, что для многих переходных металлов различие между отрицательными и положительными сдвигами есть различие количественное, а не качественное.

Найтовские сдвиги скандия и лантана [175] кажутся необычно большими по сравнению со сдвигами ванадия и ниобия. Это подтверждается также результатами измерений времен релаксации, проведенных Баттеруортом [192] на ванадии. Он обнаружил большое расхождение между измеренным сдвигом Найта и сдвигом, вычисленным из соотношения Корринги [уравнение (8), раздел III-Б2] по измеренному времени релаксации  $T_1$ . Соотношение Корринги дает сдвиг примерно такой величины, которую Блумберг и др. [175] считали вполне приемлемой; однако он оказывается примерно в 2,5 раза меньше экспериментально наблюдаемого. По-видимому, в точке нахождения ядра поляризация заряда увеличивается приблизительно в 2,5 раза. Вероятно, это предположение Баттеруорта объясняет расхождение в величинах сдвига Найта, так как соотношение Корринги должно выполняться, если только нет непосредственного взаимодействия между электронами *проводимости*. Изучение резонанса  $\text{Al}^{27}$  в серии интерметаллических соединений типа  $X\text{Al}_2$  [193] (где *X* — редкоземельный элемент) показало, что существует обменное взаимодействие между локализованными *f* электронами и электронами проводимости<sup>1</sup>.

Обширное систематическое изучение резонанса  $V^{51}$  в интерметаллических соединениях типа  $V_3X$ , имеющих структуру  $\beta$ -вольфрама [195, 194], обнаружило поразительную корреляцию между температурной зависимостью найтовского сдвига ванадия и температурой ( $T_c$ ) перехода соединения в сверхпроводящее состояние (Символом *X* обозначены As, Au, Co, Ga, Ge, Ir, Pt, Sb или Si). Например, температурные коэффициенты сдвигов в  $V_3\text{Si}$  и  $V_3\text{Ga}$  в 5 раз больше, чем в других исследованных соединениях, и оба эти вещества имеют высокие  $T_c$ . Рассмотрение особенностей различных типов взаимодействия приводит к выводу, что температурнозависимые эффекты в этих сверхпроводниках связаны с *s*-электронами<sup>2</sup>. Наблюдавшаяся корреляция

<sup>1</sup> См. также работу [24\*]. *Прим. ред.*

<sup>2</sup> Это утверждение автора ошибочно. См. [25\*]. *Прим. ред.*

существует при температурах, лежащих значительно выше области сверхпроводимости, и интересна тем, что связывает  $T_c$  с локальными атомными свойствами.

Сугавара подробно исследовал [196] зависимость частоты, ширины и времени  $T_1$  резонанса  $\text{Cu}^{63}$  от температуры (в интервале 1,4—85° K) и напряженности внешнего поля в сплавах меди, содержащих очень малые добавки (<0,2% (ат.) элементов группы железа Ti, Cr, Mn, Fe, Co и Ni. Для сравнения были исследованы сплавы, содержащие 4,15% (ат.) Zn и 0,35% (ат.) Sn. Примеси Cr, Mn, Fe вызывают значительное увеличение ширины линии при увеличении напряженности поля и при уменьшении температуры. Эти вклады в ширину обусловлены теми же эффектами, которые наблюдали Оуэн и др. [96] (см. раздел III-B5), а также Ван дер Лютт и др. [213]. Но, кроме этого, Сугавара заметил еще смещение нуля первой производной поглощения в сторону увеличения сдвига Найта, наблюдавшееся для этих трех сплавов при наиболее низких температурах. Бланден и Фридель [197] рассмотрели теорию спиновой обменной поляризации плотности заряда электронов проводимости вокруг примесных атомов переходного металла с несвязанными  $d$ -электронами, находящихся в меди (точнее говоря, в «обычных» металлах типа благородных металлов или алюминия). Они обнаружили, что «виртуальные»  $3d$ -состояния (рассмотренные ранее в другой связи [198], могут быть причиной локальной намагниченности, которая превосходит величину, полученную Йосидой [100] (он учитывал лишь  $s$ - $d$ -обмен), приблизительно в десять раз. Это дает возможность полностью согласовать теоретические и экспериментальные результаты для сплавов Cu—Mn (см. раздел III-B5) и, вероятно, может также объяснить результаты, полученные для сплавов Cu—Cr и Cu—Fe. До этого наблюдаемую ширину линий можно было объяснить только в том случае, если принять для константы ( $s$ - $d$ ) обменного взаимодействия значение, превышающее ее величину для свободного атома в два [127] или в шесть раз [97].

Обсуждение вопроса о градиентах электрического поля в металлах, изложенное в разделе III-Г, к сожалению, отражает недостаточно полное понимание причин возникновения этих градиентов. Экспериментальные данные показывают, что градиент  $eq$  пропорционален  $Z/r^3$ , где  $Z$  избыточный заряд растворенного атома,  $r$  — расстояние от него до данной точки в металле<sup>1</sup>.

Появившиеся экспериментальные и теоретические работы позволяют получить ясное представление о возникновении этих градиентов. Авербух и др. [199] изучали чистую медь, подвергнутую небольшой холодной обработке, при этом результаты рентгенографических исследований среднеквадратичной деформации решетки сопоставляются с результатами измерений среднего квадрата градиента методом ядерного резонанса. Таким способом можно получить соотношение между градиентами и усредненными компонентами тензора деформации:

$$(\partial^2 V / \partial z^2)^2 = \alpha^2 \Lambda (\overline{\Delta L / L})^2,$$

где  $\Lambda$  — константа, которую можно вычислить теоретически, а коэффициент  $\alpha$  нужно определять экспериментально. Предполагалось, что компоненты тензора деформации являются независимыми случайными величинами. Для измерения  $eq = (\partial^2 V / \partial z^2)$  использовали вклад квадрупольного уширения *первого* порядка во второй момент линии поглощения меди. Сравнивая площади линий поглощения для деформированного и для отожженного порошка, можно было заключить, что максимальное число ядер меди, для которых проводилась оценка градиента, составляет около 90%. Остальные ядра, по-видимому, находятся в узлах решетки с большим градиентом, поэтому значение коэффициента  $\alpha$  может быть несколько занижено. Воспользовавшись полученным значением константы  $\alpha \approx 15 \cdot 10^{13}$  э. е. (электростатические единицы)

<sup>1</sup> Ввиду отсутствия теоретического объяснения этой закономерности была введена не очень четко определенная величина  $\varepsilon(Z)$ , (в разделе III-Г, [135, 76]).

и общепринятыми величинами деформаций в окрестности растворенного атома, можно было оценить градиенты, обусловленные таким механизмом; найденные при этом значения оказались незначительными, чтобы ими можно было объяснить градиенты, возникающие вокруг атома цинка [30] или какого-либо другого растворенного в меди атома. Эти эксперименты убедительно доказали, что те деформации решетки, которые могут существовать около растворенных атомов, не в состоянии создать наблюдаемые градиенты. В то же время подробное исследование [177] резонанса меди в твердых растворах на основе меди, содержащих элементы подгруппы В, демонстрирует полную пропорциональность между  $q$  и  $Z/r^3$  и не обнаруживает какой-либо корреляции между  $q$  и размером растворенного атома. Последний результат согласуется с выводами Авербуха. Таким образом, можно заключить, что градиенты электрического поля в окрестности растворенных атомов обусловлены главным образом «эффектами валентности», т. е. перераспределением заряда, которое, однако, не описывается экспоненциально экранированным Кулоновским потенциалом. Кон и Воско [201] показали, что градиенты нужной величины возникают в результате перераспределения плотности заряда электронов проводимости вблизи растворенных атомов. В этом случае перемещенный заряд перекрывает соседние ядра и для вычисления  $q$  используется полное определение  $eq = (\partial^2 V / \partial Z^2) - (1/3) \Delta^2 V$ . Существенной чертой этой теории является то, что на больших расстояниях  $r$  от растворенного атома электронная плотность меняется приблизительно как  $\cos(2k_F r + \Phi)/r^3$ , где  $k_F$  — волновое число на поверхности Ферми,  $\Phi$  — фазовый угол. Градиенты, возникающие в месте нахождения ядер, заметно увеличиваются [201] ввиду большой плотности заряда вблизи центра атома. Этот эффект становится более заметным для тяжелых металлов, но даже для меди градиенты, полученные по модели свободных электронов (плоские волны), возрастают приблизительно в 25 раз, если учесть потенциал решетки. Поэтому величину  $\epsilon(Z)$  в уравнении (21) раздел III-Г в первом приближении можно заменить выражением  $0,0236 Z a_0^3 \cos(2k_F r_n + \Phi)/r_n^3$ .

Здесь  $r_n$  — расстояние от растворенного атома до ядра, находящегося в  $n$ -ом узле решетки, и коэффициент  $\lambda$  следует рассматривать как числовой множитель, учитывающий фактор усиления, упомянутый выше. Последний зависит главным образом от волновых функций растворителя. Эти осцилляции *полной* плотности электронов проводимости аналогичны осцилляциям, упоминавшимся при рассмотрении сплавов серебра в разделе III-Б6, однако в последнем случае осциллирует лишь плотность заряда  $\rho_F$  электронов, находящихся на поверхности Ферми. Подсчет изменения относительного сдвига Найта  $\Delta K = \Delta(\Delta H/H) = \Delta \rho_F$  не требует использования блоховских функций, тогда как вычисление градиентов требует точных данных о распределении полного заряда, особенно вблизи ядра. Эти слабо затухающие осцилляции наглядно отражают кинетику поведения электронов проводимости, их движение, столкновения, рассеяние. Величина наблюдаемых осцилляций непосредственно отражает степень размытости поверхности Ферми.

Сужение линии в *сплавах*, обусловленное диффузией (раздел III-В2), было использовано для обнаружения очень незначительного смещения пиков поглощения компонент. Вследствие усреднения дипольного уширения, не однородностей найтовского сдвига и других источников ширины линии положение центра линии можно измерять с высокой точностью. Разумеется, эти измерения характеризуют состояние металла при повышенных температурах. Эту методику использовали для изучения найтовского сдвига и сужения линии  $\text{Li}^{27}$ , вызванных движением в сплавах лития с магнием (до 10% (ат.) магния [202]) и для исследования первичных твердых растворов на основе алюминия, содержащих цинк и магний [203]. Для последнего случая изучали зависимость интенсивности и резонансной частоты линии поглощения  $\text{Al}^{27}$  от концентрации растворенного элемента, температуры и внешнего магнитного поля, чтобы получить данные о сдвиге Найта и квадрупольном взаимодействии. Изучение резонанса  $\text{Na}^{23}$  и  $\text{Rb}^{87}$  в сплавах  $\text{Na}-\text{K}$  и  $\text{Na}-\text{Rb}$  [95] (упомянутое в разделе III-Б6) проводилось для исследования диффузионного суже-

ния линии как в твердой, так и в жидкой фазах. При рассмотрении волн рассеяния [93] была сделана попытка объяснить зависимость сдвига Найта от состава жидких сплавов. Полученные при этом результаты количественно не согласуются с результатами эксперимента, хотя накопление заряда, которое, как предполагалось, происходит в растворенной «ячейке», произвольно менялось. Результаты Дэниэла [204] следует рассмотреть критически совместно со всеми другими данными [95]. Применяемый при вычислениях теоретический подход может оказаться непригодным в случае твердых растворов при концентрациях растворенного элемента более ~5% и особенно в случае концентрированных жидких сплавов. При рассмотрении жидких сплавов можно обратить аргументацию и рассматривать некоторое согласие с теорией Фриделя [93] как свидетельство существования довольно хорошо определенной поверхности Ферми в жидких сплавах. Амплитуда рассматривавшихся осцилляций в

действительности пропорциональна добавочному множителю  $e - (\Delta k)r$ , где  $\Delta k$  — ширина поверхности Ферми<sup>1</sup>. В чистых твердых металлах при температурах, значительно меньших их температуры Ферми  $T_F = E_F/k \approx 5 \cdot 10^4 K$  ( $k$  — константа Больцмана,  $E_F$  — фермиевская энергия системы), этим множителем можно пренебречь. До сих пор во всех вычислениях изменений найтовского сдвига при легировании, вызванных слабозатухающими осцилляциями, пренебрегали эффектами многократного рассеяния, изменениями Ферми — уровня и возможными изменениями формы  $N(E_F)$ . Эти эффекты могут быть значительными в случае концентрированных сплавов (см. раздел III-Б6).

Райлэй и Бломберген [95] дали теоретическую оценку относительного изменения сдвига Найта для растворенного ядра  $b$  находящегося в малоконцентрированном растворе металла  $a$ . Если раскрыть скобки в их уравнении (6), то первый член будет равен отношению  $K_{b-a}/K_b$ . Они использовали экспериментальную перенормировку электронной плотности для аппроксимации волновой функции  $b$  в  $a$  в отсутствии поляризации; иными словами, в их рассуждениях использовано то же самое приближение, которое применял Дэниэл [200] для обоснования правила Найта (уравнение (13) раздел III-Б6) при оценке  $K_{aa}$ . Здесь  $K_a$  и  $K_a$  — относительные сдвиги Найта соответственно для чистых металлов  $a$  и  $b$ . Бломберген отметил также, что применение соотношения Корринги (раздел III-Б2) к сплавам показывает, что вклад в спин-решеточное время релаксации  $T_1$  компонента  $x$ , обусловленный контактным взаимодействием ядра с электронами проводимости, должен изменяться в соответствии с формулой

$$\begin{aligned} \overline{(T_{1e})_x}^{-1} &= \overline{(T_{1e})_{x_0}}^{-1} + \overline{(K_x/K_{x_0})} = \\ &= \overline{(T_{1e})_{x_0}}^{-1} [(1 + K_{x_0}^{-1} \Delta K_x)^2 \delta K_x^2 K_{x_0}^{-2}]. \end{aligned}$$

Индексы  $x_0$  характеризуют чистый металл  $x$ ;  $\Delta K_x = \bar{K}_x - \bar{K}_{x_0}$  выражает изменение относительного сдвига металла  $x$  при легировании и  $\delta \bar{K}_x^2$  — контактный вклад во второй момент линии сплава, вычисленный относительно ее среднего положения  $\bar{K}_x$ . Величина  $\delta K_x^2$  определяется изменением сдвига Найта при переходе от одного ядра к другому. Для удовлетворительного объяснения наблюдавшейся ширины линии в богатых рубидием сплавах Na—Rb было предположено наличие взаимодействия на очень больших расстояниях. Эти взаимодействия чувствительны к форме поверхности Ферми, и можно ожидать, что они будут проявляться всякий раз, когда на этой поверхности возникают довольно резкие нерегулярности.

Это исследование представляет хороший пример общего подхода, используемого для определения фазовых диаграмм методом ядерного магнитного резонанса. Точность метода зависит от степени изменения наайтовского сдвига при изменении состава сплава, так как необходимо обнаружить либо «излом» в наклоне кривой при пересечении фазовой границы (аналогично тому, что

<sup>1</sup> Т. е. величина, характеризующая степень ее размытости. Прим. ред.

имеет место при рентгеновском исследовании), либо (в случае двухфазной области) необходимо точно определить составы фаз, находящихся в равновесии, используя ранее полученные данные об изменении  $K_x$  в зависимости от  $C$ . Без последних данных нельзя использовать интегральные интенсивности для определения количества каждой фазы.

Другие интересные работы касаются следующих вопросов:

а) исследование зависимости резонанса меди в  $\beta$ -латуни от состава и вида термообработки [205] для обнаружения степени достигнутого совершенства решетки<sup>1</sup>;

б) наблюдение зависимости сдвига Найта от положения ядер в области быстрого изменения электронной структуры вблизи поверхности очень малых частиц металлического олова [206];

в) сравнение электронных структур жидкой и твердой фаз ряда металлов на основе изучения резонанса в обоих состояниях [172];

г) метод определения активационного объема для диффузии по измерению зависимости ширины линии от давления в области температур, где происходит сужение линии, вызванное движением [216];

д) работы по изучению спин-решеточной релаксации в металлах [208] и применение резонанса для изучения сверхпроводимости (обзор Рэдфилда [209, 210]).\*

---

\* Найтовские сдвиги, опубликованные к моменту окончания данной книги, удалось внести в табл. 1.

<sup>1</sup> См. также работу [27\*]. *Прим. перев.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Bloch F., Hansen W. W. and Packard M. Phys. Rev., v. 70, 1946, p. 474.
2. Purcell E. M., Torrey H. C. and Pound R. V. Phys. Rev., v. 69, 1946, p. 37.
3. Ramsey N. F. Nuclear Moments John Wiley, New York, 1953.
4. Pound R. V. Progress in Nuclear Physics, ed. O. R. Frisch, Pergamon Press, London, 1952, p. 21.
5. Redfield A. G. Rev. Sci. Instrum, v. 27, 1956, p. 230.
6. Rowland T. J. Ранее не публиковалось.
7. Ramsey N. F. Phys. Rev., v. 78, 1950, p. 699; v. 86, 1952, p. 243.
8. Orgel L. E. Mol. Phys, v. 1, 1958, p. 322.
9. Dickinson W. C. Phys. Rev., v. 81, 1951, p. 717.
10. Purcell E. M. Science, v. 118, 1953, p. 431.
11. Bloembergen N., Purcell E. M. and Pound R. V. Phys. Rev., v. 73, 1948, p. 679.
12. Andrew E. R. Nuclear Magnetic Resonance, Cambridge University Press, 1955.
13. Hahn E. L. Phys. Rev., v. 80, 1960, p. 580.
14. Pake G. E. Solid State Physics, v. 2; ed. Seitz and Turnbull, Academic Press, New York, 1956, p. 1.
15. Bloembergen N. Physica, v. 15, 1949, p. 386.
16. Bloembergen N., Purcell E. M. and Pound R. V. Nature Lond. v. 160, 1947, p. 475.
17. Bloch F. Phys. Rev., v. 70, 1946, p. 460.
18. Lamb W. E. Phys. Rev., v. 60, 1941, p. 817.
19. Knight W. D. Solid State Physics v. 2, ed. Seitz and Turnbull, Academic Press, New York, 1956, p. 93.
20. Knight W. D. Phys. Rev., v. 92, 1953, p. 539.
21. Gutowsky H. S. and McGarvey B. R., J. Chem. Phys. v. 20, 1952, p. 1472.
22. Weaver H. E. Jr. Phys. Rev., v. 89, 1953, p. 923.
23. Walchli H. E. and Morgen H. W. Phys. Rev., v. 87, 1952, p. 541.
24. Knight W. D. Phys. Rev., v. 85, 1952, p. 762.
25. Sogo P. B. and Jeffries C. D. Phys. Rev., v. 98, 1955, p. 1316.
26. Sogo P. B. and Jeffries C. D. Phys. Rev., v. 93, 1954, p. 174.
27. Ruderman M. A. and Kittel C. Phys. Rev., v. 96, 1954, p. 99.
28. Rowland T. J. Phys. Rev., v. 103, 1956, p. 1670.
29. Masuda Y. J. Phys., Soc. Jap., v. 12, 1957, p. 523.
30. Bloembergen N. and Rowland T. J. Acta Met., v. 1, 1953, p. 731.
31. Loeliger H. R. and Searles L. R. Phys. Rev., v. 95, 1954, p. 291.
32. Rowland T. J. J. Phys. Chem. Solids, v. 7, 1958, p. 95.
33. Reif F. Phys. Rev. v. 102, 1956, p. 1417; v. 106, 1957, p. 208.
34. Bloembergen N. and Rowland T. J. Phys. Rev., v. 97, 1955, p. 1679.
35. Piette L. H. and Weaver H. E., J. Chem. Phys. v. 28, 1958, p. 735.

36. Knight W. D., Hewitt R. R. and Pomerantz M. Phys. Rev., v. 104, 1956, p. 271.
37. Pound R. V. Phys. Rev., v. 73, 1948, p. 4112.
38. Knight W. D. Phys. Rev., v. 76, 1949, p. 1259.
39. Townes C. N., Herring C. and Knight W. D. Phys. Rev. v. 77, 1950, p. 852.
40. Kopfermann H. Nuclear Moments, Academic Press, New York 1958, p. 123 (использована для оценки  $P_F$ ).
41. Fermi E. Z. Phys. v. 60, 1930, S. 320.
42. Pauli W. Z. Phys. v. 41, 1927, S. 81.
43. Pauli N. J. Physica v. 16, 1950, p. 373.
44. Kohn W. and Bloembergen N. Phys. Rev. v. 80, 1950, p. 913; v. 82, 1951, v. 283.
45. Ландау Л., Z. Phys. B. 64, 1930, S. 629.
46. Meyers W. R. Rev. Mod. Phys., v. 24, 1952, p. 15, 178.
47. Schumacher R. T., Carver T. R. and Slichter C. P. Phys. Rev., v. 95, 1954, p. 1089.
48. Kohn W. Phys. Rev., v. 96, 1954, p. 590.
49. Schumacher R. T. and Slichter C. P. Phys. Rev. v. 101, 1956, p. 58, см. также [211].
50. Kjeldass T. Jr. and Kohn W. Phys. Rev. v. 101, 1956, p. 66.
51. Feher G. and Kip A. E. Phys. Rev., v. 95, 1954, p. 1343.
52. Feher G. and Kip A. E. Phys. Rev., v. 98, 1955, p. 337.
53. Sommerfeld A., Z. Phys. B 47, 1928, S. 1.
54. Gorter G. J. ed.; Progress in Low Temperature Physics, Charter II, Interscience, New York, 1955.
55. Gutowsky H. S. Phys. Rev., v. 83, 1951, p. 1073.
56. McGarvey B. B. and Gutowsky H. S. J. Chem. Phys., v. 21, 1953, p. 2114.
57. Benedek G. B., Bloembergen N. and Kushida T. Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. II, v. 1, 1956, p. 124.
- 57a. Knight W. D. Phys. Rev., v. 96, 1954, p. 861.
58. Benedek G. B. and Kushida T., J. Phys. Chem. Solids, v. 5, 1958, p. 241.
59. Pines D. Solid State Physics, v. 1, 1955, p. 367, см. раздел, посвященный сдвигу Найта, стр. 420. Поправка к уравнению (9.14) дана Бенедектом [58].
60. Неопубликованные вычисления Брукса, результаты которых приведены в работе [58].
61. Bloembergen N. Частное сообщение, см. также [167].
62. Knight W. D., Androes C. M. and Hammond R. H. Phys. Rev., v. 104, 1956, p. 852, см. также [206].
63. Biondi M. A., Forrester A. T., Garfunkel M. P. and Satterthwaite C. B. Rev. Mod. Phys., v. 30, 1958, p. 1109.
64. Bardeen J., Cooper L. N. and Schrieffer J. R. Phys. Rev., v. 108, 1957, p. 1175.
65. Yosida K. Phys. Rev., v. 110, 1958, p. 769.
66. Hebel L. C. and Slichter C. P. Phys. Rev. v. 107; 1957, p. 901; *ibid.* v. 113, 1959, p. 1504.
- 66a. Heine V. and Pippard A. B. Phil. Mag. v. 3, 1958, p. 1046, and Redfield [209].
67. Morse R. W. and Bohm H. V. Phys. Rev. v. 108, 1957, p. 1094.
68. Korringa J. Physica, v. 16, 1950, p. 601.
69. Hoare F. E. and Matthews J. C. Proc. Roy. A212, 1952, p. 137.
70. Olsen L. O., Smith C. S. and Crittenden E. C., J. Appl. Phys., v. 16, 1945, p. 425.
71. Lock J. M. Proc. Roy. Soc., A208, 1951, p. 391.
72. Drain L. E. Phil. Mag., v. 4, 1959, p. 484.
73. Pound R. V. Phys. Rev. v. 79, 1950, p. 685.
74. Cohen M. and Reif F. Solid State Physics, v. 5 ed. Seitz and Turnbull, Academic Press, New York, 1957, p. 321.

75. Feld B. and Lamb W. E. Phys. Rev. v. 67, 1945, p. 15.
76. Bloembergen N. Defects in Crystalline Solids, Bristol Conference 1954, Physical Society London, 1955, p. 1.
77. Pomerantz M. Thesis, University of California, 1958, (неопубликовано), см. [207].
78. Das M. P. and Bersohn R. Phys. Rev. 102, 1956, 733; Эта работа содержит ссылки на серию статей Штернхаймера, в которых обсуждается экранирование.
79. Volkoff G. M., Canad. J. Phys. v. 31, 1953, p. 820.
80. Эти вычисления выполнены Дж. Фордом в 1958 г.
81. Das T. P. and Hahn E. L. Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, Academic Press, New York, 1958.
82. Kushida T. and Benedek G. B. Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. 11, 3, 1958, 167.
83. Townes C. H. and Schawlow A. L. Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill, New York, 1955, Table 9—8.
84. Hammond R. H. and Knight W. D. Phys. Rev., v. 120, 1960, p. 762.
85. Mott N. F. and Jones H. Properties of Metals and Alloys, Oxford University Press, 1936.
86. Teeters D. R. and Knight W. D. Phys. Rev. v. 96; 1954, p. 861.
87. Friedel J., J. phys. radium, v. 16, 1955, p. 444.
88. Mott N. F. Progress in metal Physics, New York: Interscience Publishers, 1952, v. 3, p. 98.
89. Friedel J. Phil. Mag. v. 43, 1952, p. 153; Advanc. Phys. v. 3, 1954, p. 446.
90. Rowland T. J. Phys. Rev. v. 125, 1962, p. 459.
91. Частное сообщение Бломбергера, работа [76], стр. 6.
92. Blandin A., Daniel E. and Friedel J., Phil. Mag. v. 4, 1959, p. 180.
93. Blandin A. and Daniel E., J. Phys. Chem. Solids, v. 10, 1959, p. 126.
94. Cohen M. H. and Heine V. Advanc. Phys. v. 7, 1958, p. 395.
95. Rimai L. and Bloembergen N., J. Phys. Chem. Solids, v. 13, 1960, p. 257.
96. Owen J., Bromne M., Knight W. D. and Kittel C. Phys. Rev., v. 102, 1956, p. 1501.
97. Chapman A. C. and Seymour E. F. W. Proc., Phys. Soc., v. 72. 1958, p. 797.
98. Frohlich F. and Nabarro F. R. N., Proc. Roy. Soc. (London) A175, 1940, p. 382.
99. Zener C. Phys. Rev. v. 87, 1951, p. 440.
100. Yosida K. Phys. Rev. v. 106, 1957, p. 893.
101. Wienberg D. and Bloembergen N., J. Phys. Chem. Solids, v. 15, 1960, p. 240.
102. Rowland T. J. «Nuclear Magnetic Resonance in Metals and Alloys», Thesis, Harvard University, 1954, неопубликовано.
103. Shulman R. G., Mays J. M. and McCall D. W. Phys. Rev. v. 100, 1955, p. 692, Shulman R. G., Wyluda B. J. and Hrostowski H. J., Phys. Rev. v. 109, 1958, p. 808.
104. Shulman R. G., Wyluda B. J. and Matthias B. T. Phys. Rev. Letters, v. 1, 1958, p. 278.
105. Seitz F. Imperfections in Nearly Perfect Crystals New York: John Wiley, 1952.
106. Van Vleck J. H. Phys. Rev. v. 74, 1948, p. 1168.
107. Redfield A. G. Phys. Rev. v. 98, 1955, p. 1787.
108. Bloembergen N. Nuclear Magnetic Relaxation, Martinus Nijhoff, The Hague, 1948.
109. Kubo R. and Tomita K., J. Phys. Soc. Jap., v. 9, 1954, p. 888.
110. Nachtrieb N. H., Catalano E. and Weil J. A. I. Chem. Phys. v. 20, 1952, p. 1185.
111. Spokas J. J. and Slichter C. P. Phys. Rev. v. 113, 1959, p. 1462.
112. Seymour E. F. W. Proc. Phys. Soc. Lond. A66, 1953, p. 85.
113. Masuda Y., J. Phys. Soc. Jap. v. 13, 1958, p. 597.



114. Norberg R. E. Phys. Rev. v. 86, 1952, p. 745.
115. Norberg R. E., Thesis, University of Illinois, 1951 (неопубликовано).
116. Garstens M. A. Phys. Rev. v. 79, 1950, p. 397; v. 81, 1951, p. 288.
117. Sukenik H. J.: Частное сообщение Найта.
118. Slichter C. P. Defects in Crystalline Solids, Bristol Conference 1954, Physical Society, London, 1955, p. 52.
119. Norberg R. E. and Slichter C. P. Phys. Rev. v. 83, 1951, p. 1074.
120. Holcomb D. E. and Norberg R. E. Phys. Rev. v. 98, 1955, p. 1074.
121. Bloembergen N. Physica, v. 15, 1949, p. 588.
122. Redfield A. G. Phys. Rev. v. 101, 1956, p. 67.
123. Anderson A. G. and Redfield A. G. Proceedings of the International Conference on Low Temperature Physics, Madison, Wisconsin, August 1957.
124. Torrey H. C. Phys. Rev. v. 92, 1953, p. 962; v. 96, 1954, p. 690.
125. Redfield A. G. IBM Journal, v. 1, 1957, p. 19.
126. Knight W. D. and Kittel C. Phys. Rev. v. 86, 1952, p. 573.
127. Benninger R. E., J. Chem. Phys. Solids, v. 2, 1957, p. 209.
128. Owen J., Browne M. Arp v., and Kip A. E., J. Chem. Phys. Solids, v. 2, 1957, p. 58.
129. Watkins G. D. and Pound R. V. Phys. Rev. v. 89, 1953, p. 658.
130. Pound R. V., J. Phys. Chem., v. 57, 1953, p. 743.
131. Eshelby J. D. Solid State Physics, v. 3, ed. Seitz and Turnbull, Academic Press, New York, 1956, p. 79.
132. Barrett C. S. Structure of Metals and Alloys, McGraw — Hill, New York, 1952, p. 221.
133. Watkins G. D. Thesis, Harvard University, 1952. (неопубликовано).
134. Cottrell A. H., Hunter S. C. and Nabarro E. R. N. Phil. Mag. v. 44, 1953, p. 1064.
135. Rowland T. J. Acta Met. v. 3, 1955, p. 74.
136. Owen E. A., J. Inst. Metals, v. 73, 1947, p. 471.
137. Coles B. R., J. Inst. Metals, v. 84, 1956, p. 346.
138. Raynor G. V. Trans. Faraday Soc. v. 45, 1949, p. 698.
139. Hume-Rothery W. and Raynor G. V. The Structure of Metals and Alloys, The Institute of Metals, London, 1954, p. 162.
140. Shulman R. G., Wyluda B. J. and Anderson P. W. Phys. Rev. v. 107, 1957; p. 953.
141. Menes M. and Bolef D. I. Phys. Rev. v. 109, 1958, p. 218.
142. Rhoderick E. N. Phil. Mag. v. 3, 1958, p. 545; Cohen, M., Loc. cit., p. 564.
143. Kambe K. and Ollom J. F., J. Phys. Soc. Jap., v. 11; 1956, p. 50.
144. Anderson A. G. Phys. Rev., v. 115, 1959, p. 863.
145. Blin — Stohle R. J. Theories of Nuclear Moments, Oxford University Press, London, 1957; см. также Rev. Mod. Phys. v. 28, 1956, p. 75.
146. Grivet P. ed. La Resonance Paramagnetique Nucleaire, Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, 1955.
147. Pound R. V. and Knight W. D., Rev. Sci. Inst. v. 21, 1950, p. 219.
148. Burgess J. H. and Brown R. M. Rev. Sci. Inst. v. 23, 1952, p. 334.
149. Andrew E. R. Phys. Rev. v. 91, 1953, p. 425; Halbach, K. ibid; v. 119, 1960, p. 1230.
150. Bloembergen, N. J. Appl. Phys. v. 23, 1952, p. 1383.
151. Chapman A. C., Rhodes P. and Seymour E. F. W. Proc. Phys. Soc. B70, 1947, p. 345.
152. Griswold T. W., Kip A. and Kittel C. Phys. Rev. v. 88, 1952, p. 951.
153. Levy R. A. Phys. Rev. v. 102, 1956, p. 31.
154. Overhauser A. W. Phys. Rev. v. 92, 1953, p. 411.
155. Carver T. R. and Slichter C. P. Phys. Rev. v. 92, 1953, p. 212; v. 102, 1956, p. 975.
156. Pake G. E., J. Chem. Phys., v. 16, 1948, p. 327.
157. Pake G. E. Am. J. Phys. v. 18, 1950, p. 438, 473.
158. Pake G. E. and Purcell E. M. Phys. Rev. v. 74, 1948, p. 1184.
159. Heitler W. and Teller E. Proc. Roy. Soc. A155, 1936, p. 629.
160. Overhauser A. W. Phys. Rev., v. 89, 1953, p. 689.

161. Pines D. and Slichter C. P. Phys. Rev. v. 100, 1955, p. 1014.
162. Mitchell A. N., J. Chem; Phys, v. 26, 1957, p. 1714.
163. Seybolt A. U. and Burke J. E. Procedures in Experimental Metallurgy, John Wiley, New York, 1953, Chapter 10.
164. Jones H. Proc. Roy. Soc. A144, 1934, p. 255.
165. Pauling L., J. Am. Chem. Soc., v. 49, 1927, p. 765.
166. Работа [139], стр. 87.
167. Bloembergen N. Can. J. Phys. v. 34, 1956, p. 1299.
168. Flynn C. P. and Seymour E. F. W. Proc. Phys. Soc., v 76, 1960, 301.
169. Bennett L. H. and Budnick, J. I. J. Phys. Chem. Solids, v. 16, 1960, p. 37.
170. Flinn C. P. and Seymour E. F. W. Proc. Phys. Soc. v. 73, 1959, p. 945.
171. Аксенов С. И. ЖЭТФ, 1959, 8, стр. 207.
172. Knight W. D., Berger A. G. and Heine V., Ann. Phys. v. 8, 1959, p. 173.
173. Hewitt R. R. and Knight W. D. Phys. Rev., Leiters v. 3, 1959, p. 18.
174. Gager W. B. and Milford F. J. Phys. Rev., v. 121, 1961, p. 716.
175. Blumberg W. E., Eisinger J. V., Jaccarino, V., and Matthias B. T. Phys. Rev., Leiters, v. 5, 1960, p. 52.
176. Jaccarino V., Peter M. and Wernick J. H. Phys. Rev., Leiters, v. 5, 1960, p. 53.
177. Rowland T. J. Phys. Rev. v. 119, 1960, p. 900.
178. Klein M. P. and Abell D. E. Bull. Am. Phys. Soc., v. 5, 1960, p. 74.
179. Beumberg W. E. and Eisinger J. Phys. Rev., v. 120, 1960, p. 1965.
180. Lurio, A. Bull. Am. Phys. Soc., v. 4, 1959, p. 419.
181. Knight W. D. сообщил автору, что это положение неверно. Пересчет, проведенный впоследствии Померанцем, дал «приблизительно 2,5 мсц для ионов вместо 11 мсц, полученных экспериментально. Это еще больше подтверждает мысль о том, что ковалентные связи дают заметный вклад».
182. Gossard A. C. and Portis A. M. Phys. Rev., v. 3, 1959, p. 164.
183. Portis A. and Gossars A. C. Leiters, App. Phys. v. 31, 1960, p. 205S.
184. Jaccarino V. Bull. Am. Phys. Soc., v. 4, 1959, p. 461.
185. Koi Y., Tsujimura A. and Yukimoto Y., J. Phys. Soc. Japan, v. 15, 1960, p. 1342.
186. Jones R. V. and Kaminow I. P. Bull. Am. Phys. Soc. v. 5; 1960, p. 175.
187. Gossard A. C., Portis, A. M. and Sandle W. J., J. Phys. Chem. Solids, v. 17, 1961, p. 341.
188. Robert C. and Winter J. M. Compt. rend., v. 250, 1960, p. 3831.
189. Hanna S. S., Heberle J., Perlow G. J., Preston R. S. and Vincent D. H. Phys. Rev., Litters, v. 1960, p. 513.
190. Goodings D. A. and Heine V. Phys. Rev., Leiters, v. 5, 1960, p. 370.
191. Cohen M. H., Goodings D. A. and Heine V. Proc. Phys. Soc. v. 73, 1959, p. 811.
192. Butterworth J. Phys. Rev., Leiters, v. 5, 1960, p. 305.
193. Jaccarino V., Matthias B. T., Peter M., Suhl H. and Wernick J. H. Phys. Rev., Leiters, v. 5, 1960, p. 251.
194. Clogston A. M. and Jaccarino V. Phys. Rev. v. 121, 1961, p. 1357.
195. Blumberg W. E., Eisinger J., Jaccarino J. and Matthias B. T. Phys. Rev., Leiters, v. 5, 1960, p. 149.
196. Sugawara T., J. Phys. Soc. Japan, v. 14, 1959, p. 643, см. также [101].
197. Blandin A. and Friedel J., J. phys. radium, v. 20, 1959, p. 160.
198. Friedel J. Can. J. Phys. v. 34, 1956, p. 1190.
199. Averbuch P., deBergevin F. and Müller-Warmuth W. Compt. rend v. 249, 1959; p. 2315. См. также Falkner E. A. Phil. Mag. v. 5, 1960, p. 843.
200. Daniel E. J. Phys. Chem. Solids, v. 10, 1959, p. 174.
201. Kohn W. and Vosko S. H. Phys. Rev. v. 119, 1960, p. 912.
202. Hughes D. G. Phil. Mag., v. 5, 1960, p. 467.
203. Webb N. B. J. Phys. Chem. Solids, v. 20, 1961, p. 127.
204. Daniel E., J. Phys. Chem. Solids, v. 13, 1960, p. 353.

205. West G. W. Phil. Mag. v. 5, 1960, p. 899.
206. Androes G. M. and Knight W. D. Phys. Rev. v. 121, 1961, p. 779.
207. Pomerantz M. and Das T. P. Phys. Rev. v. 119, 1960, p. 70. Lurio A. and Blachman A. G. Bull. Am. Phys. Soc., v. 5, 1960, p. 344.
208. Anderson A. G. and Redfield A. G. Phys. Rev. v. 116, 1959, p. 583.
209. Redfield A. G. Nuclear Magnetic Resonance in Metals, будет опубликовано в ближайшем томе семинаров ASM.
210. Masuda Y. and Redfield A. Bull. Am. Phys. Soc., v. 5, 1960, p. 176.
211. Schumacher R. T. and Vehse W. E. Bull. Am. Phys. Soc., v. 5, 1960, p. 296.
212. Heine V. Phys. Rev., v. 107, 1957, p. 1002.
213. Van der Lugt W., Poulis N. J. and Hass. W. P. A. Physica v. 25, 1959, p. 97.
214. Jones W. H., Jr., Craham T. P. and Barnes R. G. Acta Met., v. 8, 1960, p. 663.
215. См. дополнения; здесь предполагается, что можно использовать соотношение Корринги.
216. Balnes R. L. G., Engardt R. D. and Hultsch R. A. Phys. Rev., Letters, v. 2, 1959, p. 202.
217. Klein M. P. Используются измеренные им величины  $\nu(W^{183})/\nu(F^{19})$  и  $\nu(W^{183})/\nu(D)$ , взятые из работы [25]; частное сообщение.

#### Дополнительная литература.

1. Щеголев И. Ф. УФН, т. 78, 1962, стр. 287.
2. Lowe I. J., Norberg R. E. Phys. Rev., v. 107, 1957, p. 46.
3. Barnes R. G., Graham T. P. Phys. Rev. Setts., v. 8, 1962, p. 248.
4. Yosida K. Phys. Rev., v. 110, 1958, p. 769.
5. Абрикосов А. А., Горьков Л. П. ЖЭТФ, т. 39, 1960, стр. 480, ЖЭТФ, т. 42, 1962, стр. 1088.
6. Ferrel P. A. Phys. Rev. Setts., v. 3, 1959, p. 262.
7. Martin P. C., Kadanoff U. P. Phys. Rev. Setts., v. 3, 1959, p. 322.
8. Anderson P. W. Phys. Rev. Setts., v. 3, 1959, p. 325, J. Phys. Chem., Solids, v. 11, 1959, p. 26.
9. Cooper U. N. Phys. Rev. Setts., v. 8, 1962, p. 367.
10. Привороцкий И. А. ЖЭТФ, т. 45, 1963, стр. 1960.
11. Masuda Y., Redfield A. G. Phys. Rev., v. 125, 1962, p. 159.
12. Каримов Ю. С., Щеголев И. Ф. ЖЭТФ, т. 40, 1961, стр. 1289.
13. Каримов Ю. С., Щеголев И. Ф. ЖЭТФ, т. 40, 1961, стр. 1082.
14. Щеголев И. Ф. ДАН, т. 121, 1958, стр. 760.
15. Павловская В. С., Старк Ю. С. ФТТ, т. 4, 1962, стр. 285.
16. Sagalin P. U., Paskin A., Harrison R. J., Phys. Rev., v. 124, 1961, p. 428.
17. Павловская В. С., Гельман Ю. А. ФММ, т. 13, 1962, стр. 517.
18. Benedeck G. B., Aumstrong J. J. Appl. Phys., v. 32, 1961, p. 106s.
19. Budnick J. I., Bruner L. J., Blume R. J., Boyd E. U. J. Appl. Phys., v. 32, 1961, p. 120.
20. Bruner L. J., Budnick J. I., Blume R. J. Phys. Rev., v. 121, 1961, p. 83.
21. Portis A. M. Bull. Am. Phys. Soc., v. 5, 1960, p. 183.
22. Weger M., Hahn E. U., Portis A. M. J. Appl. Phys., v. 32, 1961, p. 124.
23. Watson R. E., Freeman A. J. Phys. Rev., v. 123, 1961, p. 2027.
24. Jaccarino V. J. Appl. Phys., v. 32, 1961, p. 102 s.
25. Clogston A. M., Gossard A. C., Jaccarino V., Yafet Y. Phys. Rev. Setts., v. 9, 1962, p. 262.
26. Старк Ю. С., Шпаро Н. Б., ФТТ, т. 5, 1963, стр. 3569.
27. Аксенов С. И. Автореферат диссертации «Исследование упорядочения  $\beta$ -латуни методом я. м. р.». Москва, 1963.
28. Jones W. H., Milford F. J., Phys. Rev. v. 125, 1962, p. 1259.

## СОДЕРЖАНИЕ

От редактора русского перевода . . . . .	5
<b>I. Введение</b> . . . . .	7
<b>II. Параметры резонансной линии</b> . . . . .	10
А. Форма и ширина . . . . .	12
Б. Интенсивность . . . . .	13
В. Резонансная частота . . . . .	14
<b>III. Ядерный магнитный резонанс в металлах с микроскопической точ- ки зрения</b> . . . . .	17
А. Общие замечания о ядерном магнитном резонансном погло- щении и релаксации . . . . .	17
Б. Резонансная частота в металлах и сплавах . . . . .	25
1. Сдвиг Найта в чистых металлах . . . . .	26
2. Зависимость частоты резонанса от температуры и объема . . . . .	30
3. Анизотропный сдвиг Найта в чистых металлах . . . . .	36
4. Квадрупольные возмущения ядерного резонанса в чистых металлах . . . . .	39
5. Чисто квадрупольный резонанс . . . . .	45
6. Сдвиг Найта в сплавах . . . . .	46
В. Ширина и форма линии резонансного поглощения . . . . .	57
1. Дипольное уширение . . . . .	58
2. Сужение линии, вызванное движением атомов . . . . .	60
3. Уширение, вызываемое конечностью времени спин-решеточной ре- лаксации . . . . .	64
4. Взаимодействие между ядерными спинами, обусловленное нали- чием электронов . . . . .	66
5. Взаимодействие между ядерными спинами и ионными остовами, обусловленное электронами . . . . .	70
Г. Интенсивность резонансного поглощения и квадрупольные взаимодействия в несовершенных кристаллах . . . . .	71
1. Квадрупольное уширение магнитного резонанса . . . . .	72
2. Квадрупольные эффекты . . . . .	75
3. Обсуждение экспериментальных данных . . . . .	77
4. Другие проявления квадрупольных взаимодействий . . . . .	88
5. Заключительные замечания о квадрупольных эффектах . . . . .	90
<b>IV. Некоторые вопросы экспериментальной техники</b> . . . . .	91
А. Замечания о методике эксперимента . . . . .	91
Б. Влияние размеров частиц на резонансное поглощение в провод- никах . . . . .	94
В. Вывод формы линии поглощения для поликристаллических образцов . . . . .	97
Г. Заключение . . . . .	98
<b>Приложения</b> . . . . .	99
<b>Дополнения</b> . . . . .	104
<b>Литература</b> . . . . .	110

# ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
10	7 сн.	$\delta_v$	$\delta v$
24	Табл. 1 графа 3, 5 сн.	1,41 (j)	1,41 (i)
26	18 сн.	$\Delta v/v'$	$\Delta v/v_r$
27	3 сн.	$ \psi_a ^2$	$ \psi_a(0) ^2$
28	9 сн.	$\frac{8\pi}{2}$	$\frac{8\pi}{3}$
65	1 сн.	$T$	$T'_2$
69	3 сн.	$\overline{\Delta H}_{п. \text{ гуп}}^2$	$\overline{\Delta H}_{п. \text{ дмп}}^2$
73	14 сн.	разделе 3	дополнениях
74	22 сн.	золота и	золота в
76	22 сн.	$(v_0/\delta v)$	$(v_0/\delta v)^{1/2}$
94	2 сн.	<i>МКОМ</i>	<i>МКОМ • СМ</i>
107	20 сн.	$\Delta^3 V$	$\Delta V$
108	18 сн.	$= (\overline{T}_{1e})_{x_0}^{-1} + (\overline{K}_x/K_{x_0}^2)$	$= (\overline{T}_{1e})_{x_0}^{-1} \cdot (\overline{K}_x/K_{x_0}^2)$
108	17 сн.	$[(1 + K_{x_0}^{-1} \overline{\Delta K}_x)^2 \overline{\delta K}_x^2 K_{x_0}^{-2}]$	$[(1 + K_{x_0}^{-1} \overline{\Delta K}_x)^3 + \overline{\delta K}_x^2 K_{x_0}^{-2}]$
114	30 сн.	Phys. Rev.	Phys. Rev. Letters

**52 коп.**