

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

И. Ф. Щеголев

1. ВВЕДЕНИЕ

1. Предварительные замечания. Ядерный магнитный резонанс (я. м. р.), открытый одновременно и независимо двумя группами американских физиков в 1945 г.^{1,2}, привлек к себе сразу большое внимание, так как он является мощным средством изучения внутренней микроскопической структуры различных объектов. Большое количество работ было посвящено, в частности, изучению я. м. р. в металлах и сплавах. Такие исследования интересны прежде всего тем, что дают возможность получать информацию об электронной структуре металлов. В самом деле, из-за взаимодействия между электронами и ядерными спинами линия ядерного резонансного поглощения становится чувствительной к величинам, характеризующим электроны в металле. Это и дает возможность изучать их поведение с помощью ядерного магнитного резонанса.

В настоящем обзоре мы хотим дать представление о характере работ, посвященных изучению электронной структуры металлов с помощью я. м. р., и о тех результатах, которые были в этих работах получены. Чтобы не увеличивать объема статьи, мы не будем касаться при этом многочисленных работ, посвященных изучению сплавов, которые представляют самостоятельный интерес.

2. Явление ядерного магнитного резонанса заключается, как известно, в следующем. Образец, содержащий ядра с отличным от нуля магнитным моментом, помещают в сравнительно большое магнитное поле H , направление которого мы будем принимать в дальнейшем за ось z . При этом возникает система эквидистантных зеемановских уровней энергии, расстояние между которыми $\Delta E = \hbar \gamma H$, где γ — ядерное гиromагнитное отношение. После этого в направлении, перпендикулярном к направлению поля H , включают небольшое переменное поле H_1 частоты ω . Направление этого поля мы будем принимать в дальнейшем за ось x . Это поле начинает индуцировать переходы между зеемановскими уровнями, которые будут сопровождаться поглощением и испусканием энергии; явление резонанса заключается в том, что вероятность таких переходов резко возрастает при выполнении условия $\omega = \omega_0 = \gamma H$. Для большинства ядер в обычных полях порядка килогаусс эта резонансная частота лежит в очень удобной области радиочастот.

Резонанс проявляется в двух физических явлениях, которые и используют для его регистрации. Во-первых, как мы уже отметили, при переходе с верхнего энергетического уровня на нижний будет испускаться энергия в виде электромагнитного излучения частоты ω . Магнитный вектор этого

излучения будет поляризован по кругу в плоскости xy , и это приводит к тому, что в этой плоскости появляется переменное магнитное поле в тех направлениях, где его раньше не было, например в направлении оси y . Это явление называют иногда ядерной индукцией. Во-вторых, если переменное поле H_1 не очень велико, то в единицу времени число переходов с поглощением энергии будет всегда больше числа переходов с испусканием энергии, и образец будет поглощать энергию электромагнитного поля. Это происходит потому, что система ядерных спинов взаимодействует со своим окружением, например с кристаллической решеткой, и рано или поздно приходит в тепловое равновесие с ней. При этом нижние зеемановские уровни становятся более заселенными, чем верхние, и если переменное поле H_1 не вызывает заметного изменения этих равновесных заселенностей, то и число переходов с нижних уровней на верхние будет превышать число обратных переходов, так как вероятности прямых и обратных переходов одинаковы. Это явление называют иногда магнитным резонансным поглощением.

3. Времена релаксации. Если бы ядерные спины не взаимодействовали ни друг с другом, ни со своим окружением, то условие резонанса определялось бы только внешним полем H и выполнялось бы в бесконечно узком интервале частот. Наличие разного рода взаимодействий приводит к тому, что условие резонанса перестает быть таким жестким; вместо одной резонансной частоты появляется набор частот, т. е. резонансная линия, форма и положение которой определяются этими взаимодействиями. Так как при обычных напряженностях магнитного поля H разница между энергиями зеемановских уровней ядерных спинов мала, то даже очень слабые взаимодействия, существующие между ядрами и их окружением в твердых телах, оказывают заметное влияние на вид и положение резонансной линии. Это обстоятельство делает ядерный резонанс, как мы уже говорили, мощным средством исследования микроскопических локальных полей и взаимодействий, существующих в исследуемом образце.

Ясно, что всякое постоянное во времени локальное магнитное поле H_1 будет просто складываться с постоянным внешним полем H и вызывать смещение резонансной частоты. Если это локальное поле будет различно в разных точках образца, то оно вызовет еще и соответствующее уширение линии. Магнитные поля такого рода могут появляться, например, из-за ориентации электронных спинов по полю в металлах и парамагнетиках или из-за спонтанной намагниченности в ферро- и антиферромагнетиках. Так же просто можно учесть взаимодействие ядерного квадрупольного момента с локальным электрическим полем, создаваемым кристаллической решеткой. Та часть этого взаимодействия, которая не зависит от времени, вызывает смещение зеемановских уровней и тем самым расщепляет резонансную линию.

Гораздо труднее выяснить, как будут влиять на форму и положение линии взаимодействия, которые нельзя описать с помощью статических локальных полей. В фундаментальной работе ³ Блох предложил характеризовать такие взаимодействия посредством двух времен релаксации: T_1 и T_2 . Время релаксации T_1 описывает взаимодействие спиновой системы с ее окружением, например с колебаниями решетки, с парамагнитными примесями, с электронами проводимости в металле и т. д. Это время, по существу, описывает скорость установления теплового равновесия между спиновой системой и ее окружением. Его называют спин-решеточным временем релаксации. Время релаксации T_2 описывает взаимодействия, существующие внутри спиновой системы. Оно характеризует ширину зеемановских уровней энергий, т. е. в конечном счете ширину резо-

нансной линии. Его называют часто спин-спиновым временем релаксации.

Блох показал, каким образом явление ядерного магнитного резонанса может быть описано с помощью этих двух параметров в согласии с опытными фактами. Его подход основан на анализе поведения макроскопической ядерной намагниченности $\langle M \rangle$ в присутствии внешних полей H и H_1 и хаотических внутренних взаимодействий, характеризуемых временами релаксации T_1 и T_2 . Для вектора $\langle M \rangle$ записываются классические уравнения движения, которые обычным образом связаны с приведенной выше квантовомеханической картиной явления. Они показывают, что под действием переменного поля H_1 в плоскости xy появляется врачающийся магнитный момент, величина которого становится максимальной при выполнении резонансного условия $\omega = \omega_0$. Решая эти уравнения, можно получить выражение для динамической ядерной комплексной восприимчивости $\chi(\omega) = \chi' - i\chi''$, которая характеризует появляющийся в плоскости xy момент. В практически важном случае медленного прохождения через резонанс

$$\left. \begin{aligned} \chi' &= \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \frac{1}{4} \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}, \\ \chi'' &= \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{1}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \frac{1}{4} \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где χ_0 — статическая ядерная восприимчивость. Действительная часть динамической ядерной восприимчивости χ' дает компоненту намагниченности, врачающуюся в плоскости xy в фазе с осциллирующим полем H_1 . Минимальная часть восприимчивости χ'' дает компоненту намагниченности, врачающуюся в плоскости xy со сдвигом фазы 90° относительно поля H_1 . Именно она описывает эффект резонансного поглощения.

Блоховский подход позволяет также получить очень наглядное представление о поведении спиновой системы в нестационарных условиях, например под действием кратковременных радиочастотных импульсов или при быстром изменении постоянного магнитного поля. Если переменное поле H_1 резонансной частоты действует на спиновую систему, находящуюся в постоянном поле H , в течение времени $\Delta t \ll T_1, T_2$, то оно просто отклоняет макроскопическую ядерную намагниченность от направления оси z на угол $\theta = \frac{1}{2} \gamma H_1 \Delta t$, и после окончания импульса возникает свободная прецессия макроскопического ядерного магнитного момента вокруг направления постоянного внешнего поля. Эта прецессия будет затухающей: z -компоненты ядерного магнитного момента будет увеличиваться до своего равновесного значения по экспоненте с характеристическим временем T_1 , а поперечная, врачающаяся компонента момента будет исчезать по экспоненте с характеристическим временем T_2 . Если длительность импульса Δt такова, что $\frac{1}{2} \gamma H_1 \Delta t = \pi/2$, то такой импульс называют 90-градусным, он вызывает наибольший сигнал ядерной индукции; если же $\frac{1}{2} \gamma H_1 \Delta t = \pi$, то это — 180-градусный импульс, вызывающий опрокидывание магнитного момента. Такое же опрокидывание момента получается при быстром изменении постоянного магнитного поля, когда область резонанса проходится за время $\Delta t \ll T_1, T_2$.

4. Моменты линии поглощения. Форма линии поглощения, определяемая выражением (1), называется лоренцевской. Было показано, что описание резонанса формулой (1) довольно хорошо передает ситуацию, существующую в жидких телах. Для вычисления T_1 и T_2 здесь

удалось развить микроскопическую теорию, которая оказалась в очень хорошем согласии с экспериментальными фактами⁴.

В твердых телах форма линии поглощения, как правило, сильно отличается от лоренцевской. Вычислить ее форму в общем виде здесь не представляется возможным, так как соответствующие вычисления сложны. Ван-Флек⁵ предложил поэтому характеризовать в этом случае форму линии с помощью ее моментов. Если линия описывается нормированной функцией $g(\omega)$, т. е. $\int_0^{\infty} g(\omega) d\omega = 1$, то ее n -й момент относительно некоторой точки ω' есть

$$\overline{\Delta\omega^n} = \overline{(\omega - \omega')^n} = \int_0^{\infty} (\omega - \omega')^n g(\omega) d\omega.$$

Ван-Флек показал, каким образом моменты линии поглощения могут быть вычислены, если известен полный гамильтониан спиновой системы. Его расчеты базируются на так называемом адиабатическом приближении, когда в спиновом гамильтониане пренебрегают всеми членами, не коммутирующими с z -компонентой M_z полного магнитного момента системы. Такие члены приводят к возникновению небольших сателлитных линий поглощения на частотах, отличных от ларморовой частоты. Физический смысл пренебрежения такими несекулярными членами состоит в том, что мы считаем, что порождаемые ими сателлитные линии достаточно далеко отстоят от основной линии и могут быть хорошо разрешены экспериментально. В этом приближении все нечетные моменты исчезают, и Ван-Флек вычислил второй и четвертый моменты для системы спинов, связанных диполь-дипольным и обменным взаимодействиями.

Диполь-дипольное взаимодействие между спином I_i и спином I_k описывается оператором

$$\mathcal{H}_{ik}^d = \hbar^2 \gamma^2 r_{ik}^{-3} \{ I_i I_k - 3r_{ik}^{-2} (I_i \mathbf{r}_{ik}) (I_k \mathbf{r}_{ik}) \},$$

где r_{ik} — расстояние между спинами. Обменное взаимодействие может иметь различное происхождение и характеризуется константой A_{ik}

$$\mathcal{H}_{ik}^e = A_{ik} I_i I_k.$$

Оказалось, что второй момент линии поглощения определяется только диполь-дипольным взаимодействием и его величина относительно частоты ω_0 дается выражением

$$\overline{\Delta\omega^2} = \frac{3}{4} \frac{I(I+1)}{N\hbar^2} \sum_{i, k=1}^N (\gamma^2 \hbar^2 r_{ik}^{-3})^2 (3\gamma_{ik}^2 - 1)^2. \quad (2)$$

Здесь N — полное число ядер в системе, γ_{ik} — косинус угла между вектором \mathbf{r}_{ik} и направлением поля H . Обменное взаимодействие определяет в этом случае более тонкие черты линии поглощения, так как оно входит лишь в моменты более высоких порядков.

В работе Ван-Флека был рассмотрен также случай, когда в образце имеются спины двух различных сортов*). Для справедливости адиабатического приближения в этом случае необходимо, чтобы разница между энергиями зеемановских уровней спинов различных сортов была много больше энергии обменного взаимодействия между ними. Во втором моменте

*) Имеется в виду, что спины разных сортов отличаются друг от друга величиной гиромагнитного отношения.

появляются теперь члены, обусловленные диполь-дипольным и обменным взаимодействиями между спинами разных сортов, и он становится равным

$$\overline{\Delta\omega^2} = \frac{3}{4} \frac{I(I+1)}{Nh^2} \sum_{i, h} (\gamma^2 h^2 r_{ih}^{-3})^2 (3\gamma_{ih}^2 - 1)^2 + \\ + \frac{1}{3} \frac{I'(I'+1)}{Nh^2} \sum_{i, h'} (\gamma\gamma' h^2 r_{ih'}^{-3})^2 (3\gamma_{ih'}^2 - 1)^2 + \frac{I'(I'+1)}{3Nh^2} \sum_{ih'} A_{ih'}^2. \quad (3)$$

Штрихованные величины здесь относятся к спинам второго типа; N обозначает число нештрихованных спинов.

Выражение Ван-Флека для второго момента (2) и соответствующая формула для четвертого момента были подвергнуты специальной экспериментальной проверке на резонансе F^{19} в CaF_2 ^{6,7}. Они оказались в прекрасном согласии с экспериментальными результатами, свидетельствуя о том, что адиабатическое приближение достаточно хорошо описывает систему ядерных спинов в жесткой решетке.

Следующий шаг в теории формы линий магнитного резонансного поглощения был сделан Кубо и Томита⁸. Они разработали теорию возмущений, которая позволяет в принципе получить в каждом конкретном случае выражение для формы резонансной линии с желаемой степенью точности. Однако из-за сложности получающихся выражений практические вычисления, если они вообще возможны, чрезвычайно затруднены. Поэтому авторы вводят целый ряд упрощающих предположений, которые приводят к тому, что конечные выражения для формы линий имеют скорее качественный характер. Важно, однако, что развитый ими метод делает возможным вычисление моментов с учетом несекулярных членов в гамильтониане, которые отбрасываются в теории Ван-Флека и которые играют в ряде случаев важную роль.

2. СПЕЦИФИКА ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В МЕТАЛЛАХ

1. Экспериментальные трудности, которые возникают при изучении я.м.р. в металлах, связаны в основном с тем обстоятельством, что переменное поле H_1 проникает в образец лишь на глубину порядка скин-слоя. Если размеры образца велики по сравнению с толщиной скин-слоя, то это приводит к двум неприятным эффектам. Во-первых, уменьшается рабочий объем, занятый веществом; во-вторых, резонансное поглощение будет определяться уже не только мнимой частью χ'' динамической ядерной восприимчивости, но и ее действительной частью χ' . В самом деле, величина χ' определяет толщину скин-слоя; при увеличении χ' толщина скин-слоя уменьшается и поглощение энергии в образце при прочих равных условиях падает. В эксперименте влияние конечной скиновой толщины проявляется в том, что искажается форма линии поглощения. Подробному теоретическому и экспериментальному анализу этого вопроса посвящена работа Сеймурса, Чэпмена и Родса⁹.

Для того чтобы обойти указанные трудности, используют обычно образцы либо в виде мелкого металлического порошка с размерами частиц меньше скиновой толщины, либо, реже, в виде изолированных друг от друга пластинок из тонкой фольги. Таким путем удается избежать заметного уменьшения рабочего объема образца и получить поглощение, пропорциональное только величине χ'' .

Однако работа с мелкодисперсными образцами неудовлетворительна с других точек зрения. Во-первых, оказывается невозможным изучать я. м. р. в монокристаллах; во-вторых, всегда неясно, насколько такие мелкодисперсные образцы свободны от химических примесей и от

искажений кристаллической решетки. В частности, то обстоятельство, что влияние величины χ' на вид линии поглощения часто получается меньше, чем можно было бы ожидать по оценкам ⁹⁻¹¹, в основном связано, вероятно, с тем, что толщина скин-слоя в использовавшихся образцах отличается от толщины скин-слоя в массивном чистом металле.

Исследование массивных образцов металла с помощью я. м. р. может оказаться возможным, если удастся использовать другие способы индуцирования переходов между ядерными зеемановскими уровнями, при которых отпадет необходимость помещать образец в переменное магнитное поле. Один из таких способов был предложен Альтшуллером ^{12, 13}, который указал на возможность резонансного поглощения ультразвука системой ядерных спинов. Здесь переходы между ядерными зеемановскими уровнями вызываются взаимодействием квадрупольного момента ядра с переменными градиентами электрических полей, которые возникают из-за колебаний кристаллической решетки.

Этот способ был применен для наблюдения я. м. р. в монокристаллах KJ и KBr ¹⁴. Он пригоден, вообще говоря, только для ядер со спином $I > \frac{1}{2}$, однако Канер указал *), что в случае $I = \frac{1}{2}$ переходы могут вызываться теми магнитными полями, которые сами будут возникать из-за наличия переменных электрических полей.

2. Взаимодействие между спинами ядер и электронов проводимости проявляет себя в ядерном магнитном резонансе в металлах троеким образом. Во-первых, оно дает основной вклад в величину времени спин-решеточной релаксации T_1 ; во-вторых, оно изменяет эффективное магнитное поле, действующее на ядро, приводя к так называемому найтовскому смещению; в третьих, оно обусловливает косвенное взаимодействие между ядрами.

Оценки показывают, что основной вклад во взаимодействие между ядерными и электронными спинами дает фермиевский контактный член, пропорциональный скалярному произведению спинов. Как известно, именно такое контактное взаимодействие приводит к сверхтонкому расщеплению s -терма в атоме. Фактически можно представлять себе дело таким образом, что электрон, находящийся в s -состоянии, т. е. с отличной от нуля волновой функцией в окрестности ядра, создает около ядра намагниченность $m = 4\beta_0 |\psi_h(0)|^2 S$, где β_0 — магнетон Бора, $\psi_h(0)$ — значение электронной волновой функции в месте, где находится ядро, \mathbf{k} — волновой вектор, характеризующий состояние электрона в металле. Происхождение этой формулы очевидно: $2\beta_0 S$ есть магнитный момент электрона, а $2|\psi_h(0)|^2 dv$ — вероятность нахождения его в элементе объема dv вблизи ядра. Соответствующее этой намагниченности поле $\Delta H = \frac{4\pi}{3} m = \frac{16\pi}{3} \beta_0 |\psi_h(0)|^2 S$, и энергия взаимодействия с ядерным магнитным моментом

$$V = \frac{16\pi}{3} \beta_0 \gamma \hbar |\psi_h(0)|^2 IS = a_h IS. \quad (4)$$

Если состояние электрона не является чистым s -состоянием, то помимо этой изотропной части взаимодействия может существовать и анизотропная диполь-дипольная часть. Она приводит к анизотропии найтовского смещения и к так называемому псевдодипольному взаимодействию между ядрами.

Коэн, Гудингс и Хейне ¹⁵ указали, что электроны проводимости могут взаимодействовать с ядрами не только непосредственно, но и косвен-

*) В выступлении на конференции по радиоспектроскопии чистых металлов и сплавов, Москва, 1961 г.

ным образом, вызывая поляризацию спинов электронов, находящихся на внутренних заполненных оболочках атомов. Вообще говоря, пара электронов заполненной *s*-оболочки имеет одинаковые волновые функции и противоположно направленные спины, и поэтому суммарная энергия их контактного взаимодействия с ядром равна нулю. Однако если в образце имеется некоторый избыток электронов проводимости со спинами, направленными в одну сторону, то из-за того, что обменное взаимодействие между внутренними электронами и электронами проводимости зависит от взаимной ориентации их спинов, волновые функции электронов заполненной *s*-оболочки станут слегка отличаться друг от друга, и на ядре возникнет добавочное поле.

Этот эффект не играет, по-видимому, существенной роли в непереходных металлах. Однако переходные металлы обнаруживают целый ряд аномалий, которые, по крайней мере частично, связаны, вероятно, с этим добавочным взаимодействием. Поэтому мы будем рассматривать эти два случая отдельно.

3. ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ

1. Время релаксации T_1 . Систематическое исследование я. м. р. в металлах началось примерно с 1948 г., когда Роллин и Хаттон¹⁶ впервые измерили времена спин-решеточной релаксации на ряде металлов. Для измерения T_1 они применили так называемый прямой метод. Он заключается в том, что сначала к образцу прикладывают сильное переменное поле H_1 , которое полностью выравнивает заселенности зеемановских уровней и подавляет, таким образом, резонансное поглощение. После этого поле H_1 быстро уменьшают и наблюдают экспоненциальный рост сигнала ядерного резонанса, который описывается как раз постоянной времени T_1 .

Теоретическая формула для времени релаксации, обусловленного взаимодействием ядер с электронами проводимости, была получена Гайтлером и Теллером еще в 1936 г.¹⁷. Более строгий ее вывод дал впоследствии Корринга¹⁸. Время релаксации вычисляется просто как обратная величина полной вероятности перехода ядерного спина с одного уровня на другой под влиянием взаимодействия с электронами вида (4). Корринга провел вычисления в блоховском приближении и показал, что если образец находится в достаточно сильном по сравнению со спин-спиновыми взаимодействиями магнитном поле, то время релаксации определяется из выражения

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{\pi k T}{\hbar} \right) \{ \langle a_k \rangle_F v_0 \mathfrak{Q}(E_F) \}^2. \quad (5)$$

Здесь k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, $\langle a_k \rangle_F$ обозначает усредненное по поверхности Ферми значение константы сверхтонкого взаимодействия, v_0 — атомный объем, $\mathfrak{Q}(E_F)$ — число состояний на единичный интервал энергии и на единицу объема для электрона с заданным значением спина, находящегося на поверхности Ферми. Для одновалентных металлов $v_0 \mathfrak{Q}(E_F) = 3/4 E_F$, и выражение для T_1 приобретает вид

$$\frac{1}{T_1} = \frac{9 \pi k T}{16 \hbar} \frac{\langle a_k \rangle_F^2}{E_F^2}. \quad (5')$$

Постоянная сверхтонкого взаимодействия может быть вычислена, если известно значение электронной волновой функции в месте нахождения ядра. По порядку величины $a_k \sim 0,1^\circ$, $E_F \sim 10^4^\circ$, и это дает $T_1 \sim 10^{-4} - 10^{-5}$ сек при комнатной температуре.

Роллин и Хаттон показали, что полученные ими значения T_1 для алюминия и меди по порядку величины совпадают с теоретическими. В дальнейшем методы измерения времени спин-решеточной релаксации были значительно усовершенствованы. Так, Бломберген ¹⁹ изучил зависимость T_1 от температуры в металлической меди, воспользовавшись так называемым методом насыщения. Этот метод заключается в том, что измеряют зависимость величины сигнала резонансного поглощения от амплитуды переменного поля H_1 . Так как величина сигнала пропорциональна χ'' , то из этих измерений, воспользовавшись блоховскими выражениями для динамической ядерной восприимчивости (1), можно определить величину произведения $T_1 T_2$. Значение T_2 определяется в свою очередь по ширине линии поглощения.

Этим же методом были измерены времена релаксации в алюминии и литии ²⁰ и кадмии ²¹. Такие измерения дают, по-видимому, более или менее верные данные о температурной зависимости времени релаксации T_1 , однако абсолютные значения T_1 получаются при этом не очень надежными.

Холкомб и Норберг ²² провели измерения T_1 в щелочных металлах с помощью импульсной техники. Позже такие же измерения были проделаны на алюминии ²³ и меди ²⁴. Метод измерения заключается здесь в том, что образец подвергается воздействию двух радиочастотных импульсов резонансной частоты, разделенных промежутком времени τ . Первый импульс, 180-градусный (иногда здесь используют и 90-градусный импульс), служит для опрокидывания макроскопической ядерной намагниченности, а второй, 90-градусный, дает возможность по величине сигнала возникающей свободной индукции измерить то значение магнитного момента, которое получается в момент времени τ . Под действием спин-решеточной релаксации величина магнитного момента, который непосредственно после 180-градусного импульса направлен против поля, экспоненциально уменьшается с увеличением времени τ , и показатель экспоненты определяет как раз величину T_1 .

Ридфилд ¹⁰ измерил времена релаксации в меди и алюминии в области гелиевых температур, воспользовавшись методом, предложенным Кьяротти и др. ²⁵. В этом методе постоянное магнитное поле модулируют вблизи резонансного значения таким образом, что при каждом прохождении через резонанс магнитный момент опрокидывается из-за быстрого прохождения. Если время между двумя последовательными прохождениями, которое определяется в конечном счете частотой модулирующего поля, сравнимо с величиной T_1 , то равновесное значение ядерной поляризации не успевает устанавливаться, и величина сигнала ядерного резонанса уменьшается. Наблюдая зависимость величины сигнала от частоты модуляции, можно определить время спин-решеточной релаксации T_1 .

Все эти измерения подтвердили предсказанную теорией зависимость времени спин-решеточной релаксации от температуры в широком интервале температур. При этом теоретические значения времен релаксации *), как это видно из табл. I, довольно близки к тем значениям, которые получаются в эксперименте. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что теоретические времена всегда меньше экспериментальных. Это убедительно доказывает, что взаимодействие с электронами проводимости действительно дает основной вклад в спин-решеточную релаксацию в металлах, так как наличие других механизмов релаксации приводило бы к тому, что экспериментальные времена становились бы короче теоретических.

*) Теоретические значения T_1 вычисляются обычно не непосредственно по формуле (5), а по измеренному пайтовскому смещению и формуле (8); см. ниже.

Таблица I

Теоретические и экспериментальные времена релаксации

Изотоп	$T_1 T$, сек.·град	Лите- ратура	$T_1 T$, теор, сек.·град	Изотоп	$T_1 T$, сек.·град	Лите- ратура	$T_1 T$, теор, сек.·град
Li ⁶	290	22	195	Cu ⁶³	1,27	27	0,7
Li ⁷	44,6	22	27	Rb ⁸⁵	1,28	24	
	44,2	27		Rb ⁸⁷	0,81	22	0,65
Na ²³	4,77	22	3,1	Sn ¹¹⁹	0,08	22	0,06
	5,1	27			0,054	23	0,038
Al ²⁷	1,6	26	1,5				
	1,8	27					

Пайнс ²⁸ показал, что учет корреляции между электронами проводимости увеличивает теоретические времена релаксации и улучшает согласие теории с экспериментом.

Выражение (5) для времени спин-решеточной релаксации в металлах было получено Коррингой, как уже отмечалось, в предположении, что внешнее магнитное поле, в котором находится образец, велико, так что зеемановская энергия много больше энергии диполь-дипольного взаимодействия между спинами. Теорию спин-решеточной релаксации в металлах в произвольных полях дали Хебель и Слихтер ²⁶ и Андерсон и Ридфилд ²⁷. Их вычисления основываются на предположении, что спиновой системе можно всегда приписать некоторую температуру, равную или не равную температуре решетки. Процесс релаксации ядерных спинов с этой точки зрения является процессом выравнивания температуры между спиновой системой и решеткой. При таком подходе для вычисления времени спин-решеточной релаксации не требуется знания энергетического спектра спиновой системы, и вычисления удается провести до конца. Оказывается, что время релаксации T_1 зависит от поля по закону

$$T_1(H) = T_1(\infty) \frac{H^2 + (10/3) \overline{\Delta H^2}}{H^2 + \delta (10/3) \overline{\Delta H^2}}, \quad (6)$$

где $\overline{\Delta H^2}$ — величина второго момента линии поглощения, определяемая выражением Ван-Флека (2), и $\delta \approx 2$.

Эти же авторы провели измерения зависимости времени T_1 от поля в Li, Na, Al, Cu. Для измерения T_1 в слабых полях они использовали следующую методику. Сигнал я. м. р. наблюдался два раза в сильном магнитном поле, причем в промежутке между наблюдениями магнитное поле быстро уменьшалось до желаемой величины, и в течение некоторого интервала времени τ происходила релаксация ядерных спинов в заданном малом поле. Величина сигнала при втором наблюдении, после того как магнитное поле вновь делалось большим, экспоненциально уменьшалась при увеличении времени τ ; таким образом, возможно было определить постоянную времени T_1 . Было показано, что зависимость $T_1(H)$ удовлетворительно описывается выражением (6), и величина времени релаксации в нулевом поле действительно примерно вдвое меньше, чем время релаксации в сильных полях.

Тот же метод измерения был использован Хебелем и Слихтером ²⁶ и Масудой и Ридфилдом ²⁹ для измерения времени спин-решеточной релаксации в алюминии в сверхпроводящем состоянии. Как известно, малая глубина проникновения магнитного поля сильно затрудняет изучение я. м. р. в сверхпроводниках. Измерение времени релаксации в нулевом поле позволяет обойти это затруднение, так как здесь сами измерения

проводятся на металле в нормальном состоянии, которое возникает из-за наличия большого магнитного поля. Релаксация же происходит в сверхпроводящем состоянии в нулевом поле. Было выяснено, что время спин-решеточной релаксации при переходе в сверхпроводящее состояние сначала заметно уменьшается, а потом возрастает как $1/T^*$). Такое поведение удалось количественно описать с помощью теории Бардина, Купера, Шриффера.

2. Найтовское смещение. В первых работах по я. м. р. в металлах от внимания исследователей ускользал тот фундаментальный факт, что резонансная частота в металлическом образце всегда отличается от резонансной частоты того же ядра в неметаллическом соединении. Этот эффект был открыт Найтом в 1949 г.³¹ и получил название найтовского смещения. Найт исследовал я. м. р. в металлическом литии, натрии, алюминии, меди и галлии и установил, что резонансная линия в металле всегда смещена в сторону больших частот (в заданном поле) и что это смещение пропорционально внешнему полю, увеличивается с увеличением атомного номера и практически не зависит от температуры. На рис. 1, заимствованном из этой работы Найта, видно, как резонансная частота Cu^{63} в металлической меди смещена по сравнению с резонансной частотой в CuCl .

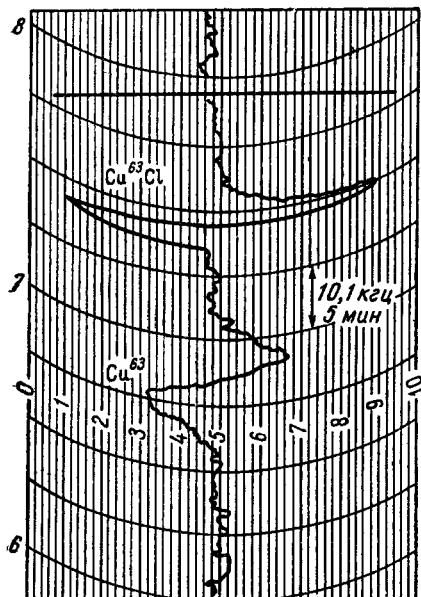


Рис. 1. Запись производных линий поглощения Cu^6 , демонстрирующая сдвиг резонансной частоты в металле.

Относительное изменение частоты составляет около 0,1% в легких металлах и достигает 1–2% в более тяжелых металлах. Столь большие смещения не могут быть объяснены просто парамагнетизмом электронов проводимости, так как в этом случае сдвиги должны были бы быть порядка $10^{-4}\%$. Таунс и др.³² нашли правильное объяснение этого эффекта, учитывая обстоятельство, что электроны распределены в металле не равномерно, а имеют большую вероятность находиться вблизи ядра. Это учитывается в формуле (4) тем, что в ней фигурирует величина $|\psi_k(0)|^2$. Такая локализация приводит к тому, что локальное поле вблизи ядра сильно увеличивается, и это вызывает наблюдаемое смещение линии. В блоховском приближении формула для найтовского смещения имеет вид

$$K = \frac{\Delta\omega}{\omega} = \frac{\beta_0}{\gamma h} \langle a_k \rangle_F \Omega(E_F) v_0 = \frac{8\pi}{3} \chi_p v_0 \langle |\psi_k(0)|^2 \rangle_F, \quad (7)$$

где $\chi_p = 2\beta_0^2 \Omega(E_F)$ — электронная парамагнитная восприимчивость. Если воспользоваться опять приближенным соотношением $v_0 \Omega(E_F) = 3/4 E_F$, справедливым для одновалентных металлов, то получим

$$K = \frac{3}{4} \frac{\beta_0}{\gamma h} \frac{\langle a_k \rangle_F}{E_F}. \quad (7')$$

Это дает $K \sim 1\%$ при $a_k \sim 0,1^\circ$ и $E_F \sim 10^4$ эВ.

*) Аналогичные результаты были получены Хаммондом и Найтом³⁰, которые измеряли T_1 в сверхпроводящем Ga с помощью ядерного квадрупольного резонанса.

Сравнение формул (5) и (7) показывает, что между временем релаксации и найтовским смещением существует универсальная связь:

$$T_1 K^2 = \frac{\hbar}{\pi k T} \left(\frac{\beta_0}{\gamma h} \right)^2. \quad (8)$$

Это соотношение получил Корринга ¹⁸ и, как мы уже говорили, именно оно используется обычно для теоретической оценки времени спин-решеточной релаксации.

Измерению найтовского смещения было посвящено очень большое количество работ. Мы привели измеренные к настоящему времени значения найтовских смещений в непереходных металлах в табл. II. Интерес такого

Таблица II
Найтовские смещения в непереходных металлах

Изотоп	K	Лите-ратура	Изотоп	K	Лите-ратура
Li ⁶	0,0263	33	Cd ¹¹¹	0,43	21
Li ⁷	0,0261	33	Cd ¹¹³	0,43	21
Be ⁹	<0,001	34	In ¹¹⁵	0,80 *)	37
Na ²³	0,112	33	Sn ¹¹⁷	0,701	38
Al ²⁷	0,161	33	Sn ¹¹⁹	0,709	38
K ³⁹	0,248	35	Cs ¹³³	1,49	33
Cu ⁶³	0,232	33	Ba ¹³⁵	0,403	39
Cu ⁶⁵	0,235	33	Ba ¹³⁷	0,403	39
Ga ⁶⁹	0,449 *)	33	Hg ¹⁹⁹	2,46	40
Ga ⁷¹	0,449 *)	33	Tl ²⁰³	1,55	41
Rb ⁸⁵	0,650	33	Tl ²⁰⁵	1,55	41
Rb ⁸⁷	0,653	33	Pb ²⁰⁷	1,24	41
Ag ¹⁰⁷	0,520	36	Bi ²⁰⁹	1,40 *)	37
Ag ¹⁰⁹	0,524	36			

*) Ядерный резонанс наблюдается только в жидком состоянии.

рода измерений заключается в том, что, как видно из формулы (7), в величину смещения входят такие характеристики электронов, как плотность состояний на поверхности Ферми и, через a_k , значение электронной волновой функции в ядре. Так как плотность электронных состояний на поверхности Ферми может быть получена из данных по электронной теплоемкости или по восприимчивости, найтовское смещение позволяет таким образом непосредственно измерять константу сверхтонкого взаимодействия и, следовательно, значение электронной волновой функции в металле *). Оно может служить поэтому чувствительным критерием правильности расчетов, посвященных вычислению электронной волновой функции в металле.

К настоящему времени такие расчеты были выполнены лишь для щелочных металлов и для бериллия. В табл. III экспериментальные значения величины $P_F = \langle |\psi_k(0)|^2 \rangle_F$, полученные из измерений найтовского смещения в этих металлах, сравниваются с теоретическими значениями, вычисленными различными авторами. Здесь же приведены эксперимен-

*) Из формулы (5) видно, что такую же информацию о металле можно получить из измерений времени релаксации T_1 . Однако измерить относительное смещение $\Delta\omega/\omega$ можно с точностью до пятого знака, в то время как измерить T_1 можно лишь со сравнительно небольшой точностью, и поэтому естественно, что именно измерения найтовского смещения дают наиболее надежные данные.

Таблица III
Экспериментальные и теоретические значения величин P_F и ξ
(a_0 — боровский радиус)

Металл	Эксперимент			Теория		
	$P_F \cdot a_0^3$	ξ	Литера- тура	$P_F \cdot a_0^3$	ξ	Литера- тура
Li	$0,10 \pm 0,05$	$0,43 \pm 0,02$	42	$0,11$ $0,11$	$0,49$ $0,455$	43 42*)
Na	$0,53 \pm 0,05$	$0,705 \pm 0,07$	42	$0,664$ $0,555$ $0,566$	$0,79$ $0,81$ $0,825$	42*) 44 45
K	0,95 —	0,855 0,905	35 49	0,91 — 0,862	— 0,82 1,16	35 49 46
Rb	2,32	0,993	42	1,76 2,162	0,81 1,10	42*) 47
Cs	4,39	1,13	42	2,47 2,89	0,832 1,1	42*) 48
Be	0,1	—	34	0,43 1,03	— 0,6	34 50

*) Вычисления Брукса, приведенные в работе 42.

тальные и теоретические значения величины $\xi = <|\psi_a(0)|^2>_F / |\psi_a(0)|^2$, где ψ_a — волновая функция электрона в свободном атоме. Считается, что неточности вычислений, связанные с неучетом тех или иных обстоятельств, будут одинаково сильно влиять как на величину $\psi_k(0)$, так и на величину $\psi_a(0)$, поэтому сравнение между собой измеренных и вычисленных значений этого отношения может оказаться в некотором смысле более наглядным, чем непосредственное сравнение волновых функций.

Вычисления для щелочных металлов были проделаны различными авторами, использовавшими для этой цели ту или иную модификацию метода ячеек Вигнера — Зейтца⁵¹. Для Li и Na, для которых имеются довольно надежные экспериментальные данные об электронной восприимчивости⁵², вычисленные значения P_F согласуются с измеренными в пределах примерно 10 %. Для K, Rb и Cs приходится использовать теоретические значения электронной восприимчивости, вычисленные Пайнсом²⁸, так как надежных экспериментальных данных не существует. Для K согласие между «измеренным» таким образом значением P_F и теоретической величиной все еще очень хорошее, однако для Rb и Cs оно гораздо хуже, что может быть объяснено как неточностью в вычислениях волновой функции, так и неточностью в вычислениях электронной восприимчивости. Вычисления для бериллия^{34, 50} были проведены по методу ортогонализированных плоских волн⁵³. Эти расчеты очень сильно расходятся с экспериментом.

Как мы уже отмечали, Коэн и др.¹⁵ указали, что электроны проводимости будут давать вклад в найтовское смещение не только непосредственно, но и косвенным образом, вызывая поляризацию спинов электронов, находящихся на внутренних s -оболочках атома. Учет этого обстоятельства приводит к уменьшению экспериментального значения P_F

примерно на 20 % в Li, на 5 % в Na¹⁵ и примерно на 10 % в K³⁵, что слегка ухудшает согласие с теоретическими значениями волновой функции для этих металлов. Интересно отметить, что если поправка от внутренних электронов будет иметь тот же знак и для Rb и Cs, то здесь согласие теории с экспериментом слегка улучшится.

Некоторые авторы использовали данные по найтовскому смещению для того, чтобы получить более подробные сведения о характере электронных состояний на поверхности Ферми. Так, Джонс и Шифф⁵⁴ пришли к заключению, что волновая функция электрона на поверхности Ферми в натрии является преимущественно функцией *s*-типа, в то время как в литии она является в основном функцией *p*-типа. Анализ такого же рода проделал для кадмия Масуда²¹. Однако ясно, что такие вычисления следует рассматривать скорее как иллюстрацию тех возможностей, которые имеются в этом направлении, так как слишком большие упрощения в расчетах делают полученные количественные результаты ненадежными.

Бенедек и Кушида⁴² предприняли тщательные измерения зависимости найтовского смещения в щелочных металлах от давления. Этот эффект очень мал: при изменении давления от 0 до 10⁴ кГ/см² резонансная линия Na при собственной частоте порядка 7 Мгц смещается на 135 гц, а резонансная частота Li, порядка 10 Мгц, смещается всего на 35 гц; тем не менее его удалось измерить. Так как сжимаемости этих металлов хорошо известны, такие измерения позволяют получить сведения о зависимости произведения $\chi_p P_F$ от объема. С другой стороны, имеются теоретические данные для величин $\frac{\partial \chi_p}{\partial V}$ ²⁸ и $\frac{\partial P_F}{\partial V}$ ^{42,44}, которые оказываются в разумном согласии с экспериментом.

Кроме того, эти измерения позволили выяснить, что наблюдавшаяся ранее, тоже очень небольшая, температурная зависимость найтовского смещения в щелочных металлах³³ не может быть объяснена только изменениями объема из-за теплового расширения. Одного этого эффекта оказывается недостаточно, и отсюда следует, что имеется явная зависимость найтовского смещения от температуры. Бенедек и Кушида считают, что такая зависимость обусловлена тем обстоятельством, что величина P_F нелинейно зависит от объема, и поэтому случайные флуктуации объема, вызванные тепловыми колебаниями решетки, дают отличный от нуля вклад $(\frac{\partial^2 P_F}{\partial V^2}) \overline{\Delta V^2}$ в величину P_F , вычисленную для жесткой решетки.

Ряд работ был посвящен исследованию найтовского смещения в жидкких металлах^{31,37,38}. Интересным здесь является то обстоятельство, что при переходе от твердого состояния к жидкому найтовский сдвиг почти не меняется. Казалось бы, это свидетельствует о том, что в жидком металле сохраняется значительный ближний порядок, и электронная структура почти не меняется. Но, с другой стороны, имеется ряд металлов — In, Ga и Bi, — в которых я. м. р. в твердом состоянии не наблюдается вовсе, так как резонансная линия чрезвычайно уширяется из-за взаимодействия квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля решетки. В жидком же состоянии в этих металлах удается наблюдать резонансную линию, и это говорит, по-видимому, о том, что ближний порядок существенно изменяется. Удовлетворительного объяснения этим эффектам до сих пор не дано.

Интересные работы были выполнены по измерению найтовского смещения в сверхпроводниках. Как мы уже отмечали, серьезной трудностью здесь является то обстоятельство, что магнитное поле проникает в образец лишь на расстояние $\sim 10^{-6}$ см, поэтому для работы требуются очень мелкодисперсные образцы. Райф⁴⁰ использовал для этой цели образцы

коллоидной ртути. Андроес и Найт⁵⁵ приготавляли образец, напыляя на холодную подложку тонкие оловянные пленки вперемежку с изолирующим материалом. Как и следовало ожидать, величина найтовского сдвига при переходе металла в сверхпроводящее состояние уменьшается, так как уменьшается число нормальных электронов. По теории^{56, 57} сдвиг должен был бы стремиться к нулю при $T \rightarrow 0$. Однако вместо этого наблюдаемое на опыте предельное (при $T \rightarrow 0$) значение найтовского смещения составляет примерно 0,6—0,7 от величины сдвига в нормальном состоянии. Более того, в недавно появившейся краткой заметке⁵⁸ Ноер и Найт сообщают, что с точностью до ошибок эксперимента ($\sim 10\%$) найтовский сдвиг в ванадии при переходе в сверхпроводящее состояние (температура перехода $5,1^\circ\text{K}$) и дальнейшем уменьшении температуры вплоть до $1,5^\circ\text{K}$ не изменяется вовсе. Ряд авторов^{59, 60-64, 105} пытается объяснить это несогласие, учитывая тем или иным способом специфику образцов очень малых размеров. Но этот вопрос еще не получил, по-видимому, своего окончательного решения.

Как мы уже упоминали, присесть состояний с отличным от нуля орбитальным моментом приводит к появлению дипольной части сверхтонкого взаимодействия, и это делает найтовский сдвиг анизотропным. Этот вопрос был рассмотрен Бломбергеном⁴¹, который показал, что в случае аксиальной симметрии анизотропная часть найтовского смещения $\Delta\omega_a/\omega$ зависит от угла ϑ между внешним полем H и осью симметрии следующим образом:

$$\frac{\Delta\omega_a}{\omega} = \beta_0^2 v_0 q (E_F) \langle q \rangle_F (3 \cos^2 \vartheta - 1) = \delta_a (3 \cos^2 \vartheta - 1). \quad (9)$$

Здесь $\langle q \rangle_F$ означает среднее по поверхности Ферми значение величины

$$q = \int \psi_k^* \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \psi_k dv,$$

где θ — угол между радиусом-вектором r и осью симметрии, ψ_k — волновая функция электрона с импульсом $\hbar k$, и интегрирование ведется по всему объему. Величина $\langle q \rangle_F$ характеризует анизотропию в распределении электронного заряда вокруг ядра.

В поликристаллическом образце из-за различной ориентации отдельных кристаллитов по отношению к внешнему полю анизотропия найтовского смещения приводит к добавочному разбросу резонансных частот, т. е. уширяет линию. С другой стороны, если представить себе для простоты случай аксиально симметричного найтовского смещения, то ясно, что число кристаллитов, ось симметрии которых совпадает с направлением внешнего поля, будет меньше числа кристаллитов, оси которых перпендикулярны к направлению внешнего поля, так как осуществить эту вторую возможность можно гораздо большим числом способов. Это приводит к асимметрии линии поглощения.

Анизотропия найтовского смещения была замечена в олове⁴¹, кадмии²¹ и таллии⁶⁵. На рис. 2 показано, например, какой вид имеет линия поглощения в металлическом олове в большом поле.

Измерять величину анизотропии найтовского смещения $\frac{\Delta\omega_{\parallel} - \Delta\omega_{\perp}}{\omega_0} = 3\delta_a$ можно либо анализируя форму кривой поглощения⁴¹, либо снимая зависимость величины второго момента линии поглощения от напряженности приложенного поля^{11, 65} (см. первое прим. при корр. на стр. 288). Нетрудно убедиться, что тот вклад, который дает анизотропия найтовского смещения во второй момент, равен в случае аксиальной симметрии

$$\overline{\Delta\omega_a^2} = \frac{3}{4} \delta_a^2 \gamma^2 H^2;$$

измеряя зависимость $\overline{\Delta\omega^2}$ от H^2 , можно получить значение δ_a . Измерение анизотропии найтовского смещения позволяет получить более подробные сведения о характере распределения электронного заряда вблизи ядра. Так, в олове и кадмии величина $\langle q \rangle_F$ оказывается положительной, и это говорит о том, что плотность электронного заряда вдоль оси с больше, чем в плоскости, перпендикулярной к этой оси. В таллии существует, по-видимому, противоположная ситуация.

В заключение мы хотели бы отметить недавнюю работу Блумберга, Айзингера и Клейна⁶⁶, целью которой было выяснить, насколько величина изотропного найтовского смещения действительно определяется только контактным взаимодействием между ядром и электроном проводимости в *s*-состоянии. Эти авторы измерили с большой степенью точности величины найтовских смещений в двух изотопах рубидия, Rb⁸⁵ и Rb⁸⁷, и сравнили полученную таким образом величину $\Delta = K^{85}/K^{87} - 1$ с величиной аномалии взаимодействия сверхтонкой структуры $\Delta(S_{1/2}) = v_{c\text{т}}^{85}/v_{c\text{т}}^{87} - 1$, полученной из измерений сверхтонкого расщепления в основном состоянии $5sS_{1/2}$ атомов Rb⁸⁵ и Rb⁸⁷. Ясно, что если сверхтонкое взаимодействие, ответственное за возникновение найтовского смещения в металле, обусловливается только электронами, находящимися в *s*-состоянии, то две эти величины должны совпадать. Измерения показали, что это и в самом деле имеет место с большой степенью точности.

3. Косвенное взаимодействие между ядерными и спинами. В 1954 г. Рудерман и Киттель⁶⁷ обратили внимание на то, что ширина линий ядерного магнитного резонанса в ряде металлов получается больше, чем она должна была бы быть из-за диполь-дипольного взаимодействия между ядрами. Для объяснения этого аномального уширения они предложили механизм косвенного взаимодействия между ядрами, обусловленного электронами проводимости. Это взаимодействие возникает потому, что электрон на поверхности Ферми взаимодействует с парой ядерных магнитных моментов и устанавливает тем самым между ними косвенную связь, зависящую от взаимной ориентации ядерных спинов. Рудерман и Киттель показали, что если в сверхтонком взаимодействии учитывать только контактный член (4), то в блоховском приближении взаимодействие между ядерными спинами I_i и I_k имеет вид

$$\mathcal{H}_{ik} = A_{ik} I_i I_k, \quad (10)$$

т. е. является взаимодействием обменного типа. Поэтому при наличии в образце нескольких сортов спинов с отличными от нуля магнитными моментами это взаимодействие будет уширять линию, давая вклад во второй момент, описываемый последним членом формулы (3).

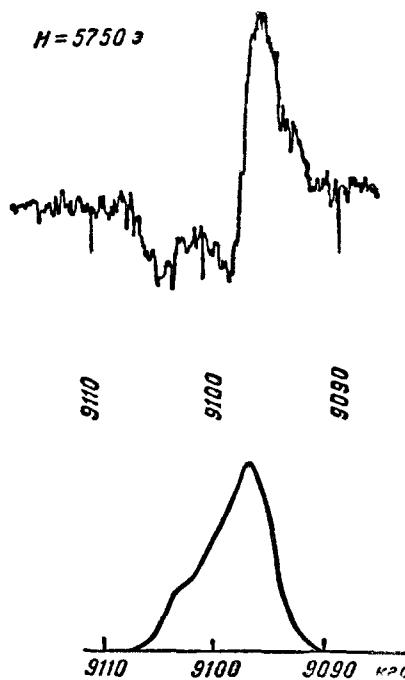


Рис. 2. Вид резонансной линии Sn¹¹⁹ в металлическом олове в большом поле.

Верху — запись производной линии поглощения; внизу — интегральная форма линии.

Величина константы A_{ik} зависит от конкретных свойств электронов в металле. Рудерман и Киттель вычислили ее вид для случая, когда энергия электрона является квадратичной функцией его импульса: $E = \hbar^2 k^2 / 2m^*$, где m^* — эффективная масса. В этом случае

$$A_{ik} = \frac{(a_k)^2 F Q(E_F) v_0^2}{16\pi k_F r_{ik}^4} [2k_F r_{ik} \cos 2k_F r_{ik} - \sin 2k_F r_{ik}]. \quad (11)$$

Способ усреднения константы a_k по поверхности Ферми в этом выражении может, вообще говоря, не совпадать со способом усреднения, применяемым в уравнении (7), и поэтому эти средние значения могут несколько отличаться друг от друга.

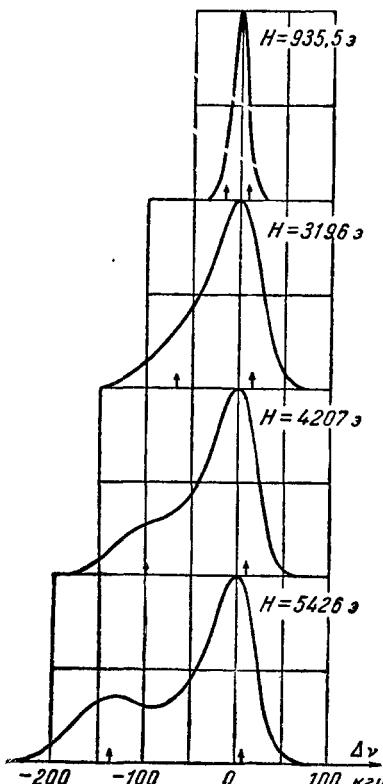
То, что величина косвенного взаимодействия между ядрами в металле может быть значительной, было убедительно показано Бломбергеном и Роуландом⁶⁵. Эти авторы измеряли ширину линии ядерного магнитного резонанса в металлическом таллии, который имеет два стабильных изотопа, обладающих магнитными моментами. Они проводили измерения на образцах с различным изотопным составом и показали, что ширина линии одного изотопа сильно увеличивается по мере увеличения концентрации другого. Существование заметного косвенного взаимодействия было обнаружено также в металлических Ag⁶⁷, Cd²¹ и Sn¹¹.

В металле, у которого имеется два сорта ядерных спинов, взаимодействие вида (10), помимо уширения линий, должно приводить еще к одному любопытному эффекту. Так как это взаимодействие сохраняет полный спиновый момент, оно должно сближать резонансные линии отдельных изотопов и приводить к полному их слиянию в слабых полях, когда разница между зеемановскими энергиями различных изотопов станет меньше энергии косвенного обменного взаимодействия. Это происходит потому, что в слабых полях ядерные спины различных изотопов, связанные относительно сильным взаимодействием вида (10), ведут себя как единое целое и должны давать одну общую резонансную линию. В сильных полях связь

Рис. 3. Слияние линий поглощения Tl²⁰³ и Tl²⁰⁵ в металлическом таллии при уменьшении магнитного поля под действием косвенного обменного взаимодействия между ядерными спинами.

между спинами разрывается, и каждый изотоп дает свою собственную резонансную линию. Этот эффект аналогичный до известной степени эффекту Пашена — Бака, удается наблюдать в металлическом таллии⁶⁸. На рис. 3 показано, как линии двух изотопов таллия, Tl²⁰³ и Tl²⁰⁵, сливаются по мере уменьшения магнитного поля.

Измерение константы A , как видно из формулы (11), дает в принципе информацию о величине сверхтонкого взаимодействия в металле и о плотности электронных состояний на поверхности Ферми. Так как величины a_k и $Q(E_F)$ входят в уравнение (11) в другой комбинации, чем в выражение для найтовского сдвига, то, комбинируя данные по найтовскому смещению



с данными о константе A , можно было бы определить две эти величины одновременно. Однако слишком большие упрощения, которые делаются при выводе формулы (11), не позволяют относиться к полученным таким образом результатам слишком серьезно. Это замечание, впрочем, может быть отнесено почти ко всему материалу, изложенному в данном параграфе. Микроскопическая электронная теория металлов в настоящий момент сильно отстала по сравнению с теми экспериментальными возможностями, которые имеются в этом направлении.

Если распределение электронов проводимости вокруг ядра не является сферически симметричным и электронная волновая функция содержит примесь p -, d - и т. д. состояний, то возникающая в сверхтонком взаимодействии дипольная часть тоже будет приводить к косвенному взаимодействию между ядрами. Этот вопрос был рассмотрен Бломбергеном⁶⁵, который показал, что такое взаимодействие, названное им псевдодипольным, можно представить в виде

$$\mathcal{H}_{ik} = B_{ik} \{ \mathbf{I}_i \mathbf{I}_k - 3r_{ik}^{-2} (\mathbf{I}_i r_{ik}) (\mathbf{I}_k r_{ik}) \}.$$

Для константы B в принципе могут быть получены выражения такого же типа, что и для константы A , однако конкретные вычисления чрезвычайно сложны. Псевдодипольное взаимодействие тоже приводит к дополнительному уширению линий, и его вклад во второй момент заметен в металлическом таллии^{65, 68}. Знание константы B позволяет оценить, насколько волновая функция электрона на поверхности Ферми отклоняется от функции s -типа.

4. ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ

1. Изучение неферромагнитных переходных металлов методом я. м. р. началось довольно давно; тем не менее к настоящему времени они изучены еще не очень хорошо. Первые измерения были проведены Найтом⁶⁹ на ванадии и ниобии вскоре после открытия найтовского смещения. Через несколько лет были измерены найтовские смещения двух изотопов молибдена⁷⁰. Так как найтовские сдвиги оказались ожидаемой величины, они не привлекли к себе пристального внимания и тщательного изучения этих металлов не предпринималось.

Неожиданности начались в 1958 г., когда Роуленд⁷¹ измерил найтовское смещение в платине и обнаружил, что оно, во-первых, довольно заметно зависит от температуры, и, во-вторых, что самое неожиданное, имеет отрицательный знак. Это последнее обстоятельствоказалось настолько неправдоподобным, что сам Роуленд склонен был приписывать этот результат аномально большому положительному химическому сдвигу резонансной частоты в том соединении платины, относительно которого измерялось найтовское смещение. Однако последующие работы по переходным металлам показали, что такое аномальное поведение платины не является исключением. Таким образом, стало ясно, что простая теория Корринги, которая принимала во внимание только контактное взаимодействие электронов проводимости с ядрами, довольно хорошо описывала целый круг явлений в непереходных металлах, для описания поведения переходных металлов недостаточна.

К настоящему времени ядерный магнитный резонанс наблюдался всего в десяти переходных металлах, данные о которых собраны в табл. IV (см. второе прим. при корр. на стр. 288). Из них более или менее подробно изучены лишь пять: скандий, ванадий, марганец, лантан и платина.

Блумберг и др.⁷², изучавшие я. м. р. в металлическом скандии и лантане, отмечают два обстоятельства, которые представляются им

Таблица IV

Переходные металлы, в которых наблюдался ядерный магнитный резонанс

Изотоп	Структура d-оболочки	K (%) при 295° К	Температурная зависимость	Литера- тура	$T_1 T$, сек, град	Литера- тура
$^{21}\text{Sc}^{47}$	$3d^1$	0,24	Имеется	72	0,6	72
$^{23}\text{V}^{51}$	$3d^3$	0,55	»	69	0,788	73
$^{25}\text{Mn}^{55}$	$3d^5$	—0,13	»	74	—	
$^{39}\text{Y}^{89}$	$4d^1$	0,337	Не изучена	75	—	
$^{41}\text{Nb}^{93}$	$4d^4$	0,85	»	69	—	
$^{42}\text{Mo}^{95}$	$4d^5$	0,584	»	70	—	
$^{42}\text{Mo}^{97}$	$4d^5$	0,584	»	70	—	
$^{57}\text{La}^{139}$	$5d^1$	0,63	Имеется	72	0,2	72
$^{73}\text{Ta}^{181}$	$5d^3$	1,1	Не изучена	76	—	
$^{74}\text{W}^{183}$	$5d^4$	1,06	»	77	—	
$^{78}\text{Pt}^{195}$	$5d^8$	—3,52	Имеется	71	$3,25 \cdot 10^{-2}$	108

аномальными. Первое — заметная температурная зависимость найтовского смещения: при изменении температуры от 295 до 1,7° К найтовское смещение в обоих металлах увеличивается примерно на 15%; второе — аномально большое возрастание найтовского сдвига при увеличении числа электронов в незаполненной d-оболочке с одного до трех. Так, при переходе от $^{21}\text{Sc}^{45}$ с одним электроном в 3d-оболочке к $^{23}\text{V}^{51}$ с тремя электронами в 3d-оболочке найтовский сдвиг увеличивается с 0,24 до 0,55%. При переходе от $^{57}\text{La}^{139}$ с одним электроном в 5d-оболочке к $^{73}\text{Ta}^{181}$ с тремя электронами в 5d-оболочке найтовский сдвиг возрастает с 0,63 до 1,1%. Авторы считают, что такой рост найтовского смещения вызывается увеличением поляризации s-электронов из-за s — d-обменного взаимодействия. Недавно появившиеся сведения о величине найтовского сдвига в иттрии показывают, что такое же аномальное возрастание найтовского сдвига получается при переходе от $^{39}\text{Y}^{59}$ с одним электроном в 4d-оболочке к $^{41}\text{Nb}^{61}$ с четырьмя электронами в 4d-оболочке.

К аналогичному выводу о важной роли обменного взаимодействия между электронами проводимости в переходных металлах пришел Баттеруорс ⁷³, изучая спин-решеточную релаксацию в ванадии. Он заметил, что если по измеренному им времени релаксации T_1 вычислить величину найтовского смещения, воспользовавшись соотношением Корринги (8), то для K_V получается значение 0,22%, в то время как измеренное значение этой величины лежит в пределах 0,55 — 0,58%. Автор отмечает, что как раз такого поведения и нужно ожидать из-за s — d-обменного взаимодействия между электронами, которое будет увеличивать поляризацию s-электронов, почти не меняя величины времени релаксации.

Нужно отметить, однако, что доводы Баттеруорса не очень основательны. Во-первых, как мы отмечали раньше, соотношение Корринги дает само по себе всегда заниженные значения произведения $T_1 T K^2$. С другой стороны, если для ванадия вычисленное по времени релаксации T_1 значение найтовского смещения в 2,5 раза меньше действительного, то для скандия это вычисленное значение (0,27%) практически совпадает с измеренным, а для лантана вычисленный найтовский сдвиг (0,81%) даже больше измеренного.

Возможно, что s — d-обменное взаимодействие и в самом деле играет важную роль в переходных металлах, однако самый любопытный факт, который здесь наблюдается, — возможность отрицательного найтовского смещения — требует для своего объяснения привлечения других механиз-

мов взаимодействия ядра с электронами проводимости. Сейчас представляется довольно очевидным^{78, 79, 109}, что ответственным за это явление является поляризация спинов электронов внутренних *s*-оболочек, вызываемая обменным взаимодействием между этими электронами и электронами проводимости.

Интересные измерения были выполнены Блумбергом и др.⁸⁰ на серии интерметаллических соединений типа V_3X , где $X = \text{As}, \text{Au}, \text{Co}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Ir}, \text{Sb}, \text{Si}, \text{Pt}$, которые все имеют структуру β -вольфрама. Эти авторы изменили найтовские смещения обеих компонент в интервале температур от 20 до 300° К и установили, что 1) в тех соединениях, которые являются сверхпроводящими с высокой точкой перехода ($> 1^\circ \text{K}$), найтовские смещения заметно зависят от температуры; 2) в этих соединениях K_U всегда положительно и уменьшается с уменьшением температуры, а K_X всегда отрицательно и растет по абсолютной величине с уменьшением температуры.

Клогстон и Джаккарино⁸¹ предложили простое объяснение наблюдаемому поведению найтовских смещений. Они считают, что один вклад в найтовское смещение ванадия, положительный, дают $4s$ -электроны, а второй, отрицательный вклад, дают $3d$ -электроны, которые вызывают обменную поляризацию электронов, находящихся на внутренних *s*-оболочках. Далее, измерения Вильямса и Шервуда⁸² показывают, что восприимчивость тех соединений типа V_3X , у которых наблюдается заметная температурная зависимость найтовских смещений, тоже зависит от температуры, причем возрастает с понижением температуры. Клогстон и Джаккарино считают, что так как восприимчивость *s*-электронов от температуры не зависит, то это значит, что с понижением температуры возрастает восприимчивость *d*-электронов. Это приводит к тому, что отрицательный вклад *d*-электронов в найтовское смещение ванадия при понижении температуры увеличивается, и полное найтовское смещение уменьшается. С другой стороны, выдвигается предположение, что $4s$ -электроны X -компоненты образуют узкую заполненную полосу, лежащую гораздо ниже поверхности Ферми, и поэтому вклада в найтовское смещение не дают. Таким образом, единственный вклад в найтовский сдвиг второй компоненты получается из-за обменной поляризации внутренних электронов X -компоненты. Этот вклад отрицателен и увеличивается по абсолютной величине с понижением температуры, так как при этом увеличивается восприимчивость.

Аналогичные измерения были проведены⁸³ на серии интерметаллических соединений типа Al_2X , где X — редкоземельный металл. Найтовское смещение алюминия в этих соединениях тоже заметно зависит от температуры, причем если *f*-оболочка редкоземельного элемента заполнена менее чем наполовину, то в таких соединениях $K_{\text{Al}} > 0$, в то время как в остальных случаях $K_{\text{Al}} < 0$.

Джаккарино⁸⁴ объяснил наблюдаемые эффекты, предположив, что в рассматриваемых интерметаллических соединениях существует сильное обменное взаимодействие между спинами электронов *f*-оболочки и спинами электронов проводимости. Это приводит к тому, что на электроны проводимости начинает действовать добавочное магнитное поле, которое будет вызывать дополнительное подмагничивание электронов проводимости и давать таким образом свой вклад в величину найтовского смещения. Величина этого поля будет пропорциональна восприимчивости *f*-электронов, и так как известно, что эта восприимчивость зависит от температуры, то становится понятной температурная зависимость найтовского смещения. Известно, далее, что в оболочках, заполненных менее чем наполовину, средний суммарный спиновый момент устанавливается антипа-

раллельно полному моменту оболочки, т. е. против внешнего поля, в то время как в оболочках, заполненных более чем наполовину, средний суммарный спиновый момент устанавливается параллельно сохраняющемуся полному моменту, т. е. по полю. Поэтому добавочное поле, действующее на электроны проводимости, будет иметь разные знаки в двух этих случаях, что и объясняет разные знаки нейтовских смещений.

2. Ядерный магнитный резонанс в ферромагнитных металлах был наблюден впервые Госсардом и Портисом в 1959 г.⁸⁵. Эти авторы обнаружили очень сильный сигнал ядерного поглощения в тонком порошке металлического кобальта, имевшем кубическую

гранецентрированную структуру. Измерения велись при комнатной температуре в нулевом поле на частоте 213,1 MHz , что соответствует полю 213,4 kgs , действующему на ядро Co^{59} .

Оказалось, что я. м. р. в ферромагнитном кобальте обладает целым рядом неожиданных черт, подробному разбору которых посвящена следующая работа Портиса и Госсарда⁸⁶. Во-первых, сигнал ядерного резонансного поглощения, как это видно из рис. 4, имеет вид кривой дисперсии; во-вторых, его интенсивность примерно на пять порядков больше того, что можно было бы ожидать, зная ядерную магнитную восприимчивость и величину переменного поля H_1 , приложенного к образцу; в-третьих,

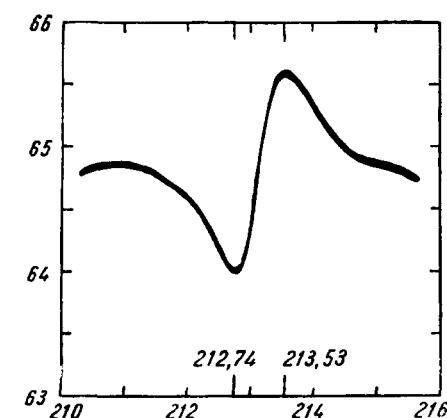


Рис. 4. Вид линии поглощения Co^{59} в металлическом кобальте с кубической гранецентрированной решеткой.

наложение на образец постоянного внешнего поля практически не смещает резонансную частоту, но резко уменьшает интенсивность сигнала, так что в полях ~ 5 kgs резонанс перестает наблюдаться.

Для объяснения этих аномалий Портис и Госсард выдвинули предположение, что вклад в наблюдаемую резонансную линию дают только ядра, которые находятся внутри доменных стенок, в то время как остальные ядра практически не участвуют в резонансе. Доменная стенка находится на границе двух доменов, так что внутри нее при переходе от одного домена к другому спонтанный магнитный момент меняет свое направление. Под действием переменного поля H_1 границы между доменами начинают перемещаться, и магнитное поле, которое действует на ядра, находящиеся внутри доменных стенок, начинают слегка меняться по направлению, так как одно и то же ядро оказывается при этом в разных местах доменной стенки. Это эквивалентно тому, что на ядра внутри доменных стенок начинает действовать переменное магнитное поле, перпендикулярное к намагниченности. Величина этого поля оказывается примерно в 10^3 раз больше, чем величина поля H_1 , а это и приводит к наблюдаемому увеличению интенсивности сигнала я. м. р. Далее, основные потери в образце связаны с движением доменных стенок, и резонансное поглощение энергии системой ядерных спинов на этом фоне не ощущается. Однако действительная часть динамической ядерной восприимчивости меняет при резонансе общую восприимчивость образца, и это приводит к тому, что потери из-за движения доменных стенок изменяются. Это изменение потерь регистрируется выходным прибором, который реагирует, таким образом, не на мнимую, а на действительную часть динамической ядерной

восприимчивости. Ясно теперь, что так как при наложении сильного внешнего поля многодоменная структура образца исчезает, исчезают и доменные стенки и вместе с ними исчезает сигнал ядерного резонанса.

Вскоре после появления первых работ Портиса и Госсарда ядерный резонанс был наблюден в гексагональном кобальте⁸⁷⁻⁸⁹, а также в двух других ферромагнитных металлах, железе⁹⁰⁻⁹² и никеле⁹³. Основной величиной, которая определяется из изучения я. м. р. в ферромагнетиках, является величина внутреннего поля, действующего на ядро. Мы приводим в табл. V соответствующие значения этих полей при комнатной температуре.

Первые вычисления величины эффективного поля, действующего на ядра в ферромагнетиках, были выполнены Маршаллом⁹⁴, который указал, что имеется несколько источников, дающих вклад в это поле. Часть поля возникает из-за контактного взаимодействия ядра с 4s-электронами проводимости, другая часть обусловливается примесью 4s-состояния к волновой функции 3d-электронов, третья часть возникает из-за взаимодействия ядра с неполностью замороженным орбитальным движением электронов и, наконец, последний вклад дает обменная поляризация электронов внутренних s-оболочек. Первые три механизма дают эффективное поле, направленное по направлению суммарной намагниченности, в то время как последнее взаимодействие приводит к эффективному полю противоположного знака. Маршалл приблизительно оценил все эти вклады и пришел к выводу, что эффективное поле, действующее на ядра в гексагональном кобальте, равно +220 кгс. Эта величина хорошо совпала с теми данными, которые были получены из измерений ядерной теплоемкости и которые были известны Маршаллу; однако теперь ясно, что она не имеет никакого отношения к действительности, так как на самом деле эффективное поле, действующее на ядра в гексагональном кобальте, равно —220 кгс.

Более тщательный расчет эффективных магнитных полей на ядрах в ферромагнетиках был проведен Ватсоном и Фрименом⁹⁵, которые показали, что основной вклад в величину поля происходит за счет обменной поляризации внутренних электронов. Однако этим авторам не удалось добиться удовлетворительного согласия между вычисленными и измеренными значениями эффективных внутренних полей, существующих в ферромагнетиках: вычисленные значения оказываются по абсолютным величинам в несколько раз меньше измеренных. Авторы считают, что выход из этого положения может быть найден, возможно, в учете того обстоятельства, что положительный вклад от контактного взаимодействия с электронами проводимости, как указали недавно Андерсон и Клогстон⁹⁶, почти полностью компенсируется отрицательным вкладом, возникающим из-за ковалентной смеси s- и d-состояний.

Джаккарино¹⁰⁰ и Портис и Госсард⁸⁶ измерили зависимость резонансной частоты в кубическом кобальте от температуры. Аналогичные измерения были выполнены также на железе⁹². Так как резонансная частота пропорциональна спонтанной намагниченности, $v = AM$, то считалось при этом, что такие измерения дадут возможность проверить

Таблица V

Ядро	$H_{\text{эфф}} \text{ при } 300^{\circ}\text{K}$, кз	Литература	Знак поля	Литература
Fe ⁵⁷	330,5 330,5	90 91	—	95
Co ⁵⁹ куб	213,4 213,4	85 88	—	96, 97
Co ⁵⁹ гекс	222,4 222,4	87 88	—	
Ni ¹	170	93	—	98

предсказания теории ферромагнетизма относительно температурной зависимости спонтанного момента. Хотя согласие между теорией и экспериментом в этом пункте получилось очень хорошим, эти измерения вряд ли имеют большой смысл, так как ясно, что сама константа A может зависеть от температуры как неявно (из-за изменения объема), так и явно (ср. аналогичную ситуацию в непереходных металлах, § 3, п. 2). Беденек и Армстронг¹⁰¹, измерив зависимость резонансной частоты Fe^{57} в железе от давления и сравнив эти данные с известной зависимостью от давления спонтанной намагниченности, показали, что константа A и в самом деле заметно меняется с температурой.

Вегер, Хан и Портис⁹⁷ предприняли измерения времен релаксации в ферромагнитных металлах. Они проводили измерения с помощью импульсной техники и показали, что восстановление равновесного значения ядерной намагниченности не происходит по простому экспоненциальному закону. Это говорит о том, что имеется, по-видимому, не одно, а несколько различных времен спин-решеточной релаксации. Шиманек и Шроубек¹⁰² объяснили этот результат, выдвинув предположение, что основной механизм спин-решеточной релаксации ядерных спинов в ферромагнетике обусловливается флуктуационными колебаниями доменных стенок около положения равновесия. Хаотическое движение доменных стенок вызывает флуктуации направления магнитного поля, действующего на ядра внутри доменных стенок, и это приводит к релаксационным переходам ядерных спинов. Вероятности таких переходов будут определяться, очевидно, параметрами, описывающими беспорядочные колебания доменных стенок, и так как эти параметры могут быть различными в разных точках образца, становится понятным и разброс времен релаксации, наблюдавшийся на опыте. Численные оценки времен релаксации, сделанные Шиманеком и Шроубком, показывают, что их теория находится в удовлетворительном согласии с опытом. Аналогичный механизм релаксации был предложен Бушвили и Гиоргадзе¹⁰³.

Попытка теоретической оценки времени релаксации ядерных спинов в ферромагнетике была сделана также Винтером¹⁰⁴.

Примечания при корректуре. 1. Джонс и Вильямс¹⁰⁶ изучили анизотропию найтовского смещения в металлическом олове, используя образцы в виде стопки сориентированных монокристаллических пластинок, толщиной $\sim 0,1$ мм каждая. Их результаты согласуются с результатами работы¹¹.

2. Барнес и Грэхем¹⁰⁷ измерили недавно найтовский сдвиг в металлическом хроме на изотопе $^{24}\text{Cr}^{53}$. При температуре 40°C $K = 0,69\%$.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. E. M. Purcell, H. C. Torrey, R. V. Pound, Phys. Rev. **69**, 37 (1946).
2. F. Bloch, W. W. Hansen, M. E. Packard, Phys. Rev. **70**, 474 (1946).
3. F. Bloch, Phys. Rev. **70**, 460 (1946).
4. N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, Phys. Rev. **73**, 679 (1948).
5. J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **74**, 1168 (1948).
6. G. E. Pake, E. M. Purcell, Phys. Rev. **74**, 1184 (1948).
7. C. R. Bruce, Phys. Rev. **107**, 43 (1957).
8. R. Kubo, K. Tomita, J. Phys. Soc. Japan **9**, 888 (1954).
9. A. C. Chapman, R. Rhodes, E. F. H. Seymour, Proc. Phys. Soc. **B70**, 345 (1957).
10. A. G. Redfield, Phys. Rev. **101**, 67 (1956).
11. Ю. С. Каримов, И. Ф. Щеголев, ЖЭТФ **40**, 1289 (1961).
12. С. А. Альтшуллер, ЖЭТФ **28**, 49 (1955).
13. С. А. Альтшуллер, В. И. Кошелаев, А. И. Леушин, УФН **75**, 459 (1961).
14. D. I. Bolef, M. Menes, Phys. Rev. **114**, 1441 (1959).
15. M. H. Cohen, D. A. Goodings, V. Heine, Proc. Phys. Soc. **73**, 811 (1959).

16. B. V. Rollin, J. Hutton, Phys. Rev. **74**, 346 (1948); Proc. Roy. Soc. **A199**, 222 (1949).
17. W. Heitler, E. Teller, Proc. Roy. Soc. **A199**, 629 (1936).
18. J. Korringa, Physica **15**, 588 (1949).
19. N. Bloembergen, Physica **16**, 601 (1950).
20. N. J. Poulié, Physica **16**, 373 (1950).
21. J. Masuda, J. Phys. Soc. Japan **12**, 523 (1957); **13**, 597 (1958).
22. D. F. Holcomb, R. E. Norberg, Phys. Rev. **98**, 1074 (1955).
23. J. J. Spokas, C. P. Slichter, Phys. Rev. **113**, 1462 (1959).
24. B. C. de Torné, Compt. rend. **250**, 512 (1960).
25. G. Chiarotti, G. Cristiani, L. Giulotto, G. Lanzì, Nuovo cimento **12**, 519 (1954).
26. L. C. Hebel, C. P. Slichter, Phys. Rev. **113**, 1504 (1959).
27. A. G. Anderson, A. G. Redfield, Phys. Rev. **116**, 583 (1959).
28. D. Pines, Solid State Phys. (N. Y.) **1**, 367 (1955).
29. Y. Masuda, A. G. Redfield, Phys. Rev. **125**, 159 (1962).
30. R. H. Hammond, W. D. Knight, Phys. Rev. **120**, 762 (1960).
31. W. D. Knight, Phys. Rev. **76**, 1259 (1949).
32. C. H. Towns, C. Herring, W. D. Knight, Phys. Rev. **77**, 852 (1950).
33. H. S. Gutowsky, B. R. McGarvey, J. Chem. Phys. **20**, 1472 (1952).
34. F. J. Milford, Bull. Amer. Phys. Soc. **6**, 145 (1961).
35. F. J. Milford, W. B. Gagger, Phys. Rev. **121**, 716 (1961).
36. L. E. Drain, Phil. Mag. **4**, 484 (1959).
37. W. D. Knight, A. G. Berger, V. Heine, Ann. Phys. **8**, 173 (1959).
38. B. R. McGarvey, H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys. **21**, 2114 (1953).
39. T. J. Rowland, Phys. Rev. **103**, 1670 (1956).
40. F. Reif, Phys. Rev. **106**, 208 (1957).
41. N. Bloembergen, T. J. Rowland, Acta Metallurgica **1**, 731 (1953).
42. G. B. Benedek, T. Kusuda, J. Phys. Soc. Japan **5**, 241 (1958).
43. W. Kohn, Phys. Rev. **96**, 590 (1954).
44. T. Kjeldaaas, W. Kohn, Phys. Rev. **101**, 66 (1956).
45. J. Callaway, Phys. Rev. **123**, 1255 (1961).
46. J. Callaway, Phys. Rev. **119**, 1012 (1960).
47. J. Callaway, D. F. Morgan, Phys. Rev. **112**, 334 (1958).
48. J. Callaway, Phys. Rev. **112**, 1061 (1958).
49. M. P. Klein, W. D. Knight, J. Phys. Chem. Solids **15**, 355 (1960).
50. M. Pomerantz, T. P. Das, Phys. Rev. **119**, 70 (1960).
51. E. Wiegner, F. Seitz, Solid State Phys. (N. Y.) **1**, 97 (1955).
52. R. T. Schumacher, C. P. Slichter, Phys. Rev. **101**, 58 (1956).
53. C. Herring, A. Hill, Phys. Rev. **58**, 132 (1940).
54. H. Jones, B. Schiff, Proc. Phys. Soc. **A67**, 217 (1954).
55. G. M. Androcs, W. D. Knight, Phys. Rev. **121**, 779 (1960).
56. K. Yosida, Phys. Rev. **110**, 769 (1958).
57. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, ЖЭТФ **39**, 480 (1960).
58. R. J. Noer, W. D. Knight, Bull. Amer. Phys. Soc. **6**, 122 (1961).
59. A. B. Pippard, V. Heine, Phil. Mag. **3**, 1046 (1958).
60. P. A. Ferrel, Phys. Rev. Letts. **3**, 262 (1959).
61. P. C. Martin, L. P. Kadanooff, Phys. Rev. Letts. **3**, 322 (1959).
62. J. R. Schrieffer, Phys. Rev. Letts. **3**, 323 (1959).
63. P. W. Anderson, Phys. Rev. Letts. **3**, 325 (1959); J. Phys. Chem. Solids **11**, 26 (1959).
64. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, ЖЭТФ **42**, № 4 (1962).
65. N. Bloembergen, T. J. Rowland, Phys. Rev. **97**, 1679 (1955).
66. W. E. Blumberg, J. Eisinger, M. P. Klein, Phys. Rev. **124**, 206 (1961).
67. M. A. Ruderman, C. Kittel, Phys. Rev. **96**, 99 (1954).
68. Ю. С. Каримов, И. Ф. Шеголев, ЖЭТФ **40**, 1082 (1961).
69. W. D. Knight, Phys. Rev. **85**, 762 (1952).
70. С. И. Аксенов, ЖЭТФ **35**, 300 (1958).
71. T. J. Rowland, J. Phys. Chem. Solids **7**, 95 (1958).
72. W. E. Blumberg, J. Eisinger, V. Jaccarino, B. T. Matthias, Phys. Rev. Letts. **5**, 52 (1960).
73. J. Butterworth, Phys. Rev. Letts. **5**, 305 (1960).
74. V. Jaccarino, M. Peter, J. H. Wernick, Phys. Rev. Letts. **5**, 53 (1960).
75. W. H. Jones, T. P. Graham, P. G. Barnes, Acta Metallurgica **8**, 663 (1960).
76. L. H. Bennett, J. I. Budnick, Bull. Amer. Phys. Soc. **5**, 222 (1960).
77. M. P. Klein, Bull. Amer. Phys. Soc. **6**, 104 (1961).
78. D. Goodings, V. Heine, Phys. Rev. Letts. **5**, 370 (1960).
79. V. Jaccarino, M. Peter, J. H. Wernick, Phys. Rev. Letts. **5**, 53 (1960).

80. W. E. Blumberg, J. Eisinger, V. Jaccarino, B. T. Matthias, Phys. Rev. Letts. 5, 149 (1960).
81. A. M. Clogston, V. Jaccarino, Phys. Rev. 121, 1357 (1961).
82. H. J. Williams, R. C. Sherwood, Bull. Amer. Phys. Soc. 5, 430 (1960).
83. V. Jaccarino, B. T. Matthias, M. Peter, H. Suhl, J. H. Wernick, Phys. Rev. Letts. 5, 251 (1960).
84. V. Jaccarino, J. Appl. Phys. 32, 102 S (1961).
85. A. C. Gossard, A. M. Portis, Phys. Rev. Letts. 3, 164 (1959).
86. A. M. Portis, A. C. Gossard, J. Appl. Phys. 31, 205S (1960).
87. Y. Kōi, A. Tsujimura, J. Phys. Soc. Japan 15, 2100 (1960).
88. R. Street, D. S. Rodbell, W. L. Roth, Phys. Rev. 121, 84 (1961).
89. W. A. Hardy, J. Appl. Phys. 32, 122S (1961).
90. A. C. Gossard, A. M. Portis, W. Sandlie, J. Phys. Chem. Solids 17, 341 (1961).
91. C. Robert, J. M. Winter, Compt. rend. 250, 3831 (1960).
92. J. I. Budnick, L. J. Bruner, R. J. Blume, E. L. Boyd, J. Appl. Phys. 32, 120S (1961).
93. L. J. Bruner, J. I. Budnick, R. J. Blume, Phys. Rev. 121, 83 (1961).
94. W. Marshall, Phys. Rev. 110, 1280 (1958).
95. S. S. Hanna, J. Heberle, C. Littlejohn, G. J. Perlow, R. S. Preston, D. H. Vincent, Phys. Rev. Letts. 4, 177 (1960).
96. A. M. Portis, Bull. Amer. Phys. Soc. 5, 183 (1960).
97. M. Weger, E. L. Hahn, A. M. Portis, J. Appl. Phys. 32, 124S (1961).
98. R. E. Watson, A. J. Freeman, Phys. Rev. 123, 2027 (1961).
99. P. W. Anderson, A. M. Clogston, Bull. Amer. Phys. Soc. 6, 124 (1961).
100. V. Jaccarino, Bull. Amer. Phys. Soc. 4, 461 (1959).
101. G. B. Benedek, J. Armstrong, J. Appl. Phys. 32, 106 S (1961).
102. E. Šimánek, Z. Šroubek, Чех. физ. журн. 11B, 764 (1961).
103. Л. Л. Буишивили, Н. П. Гиоргадзе, ЖЭТФ 42, 499 (1962).
104. J. M. Winter, Phys. Rev. 124, 452 (1961).
105. L. N. Cooper, Phys. Rev. Letts. 8, 367 (1962).
106. E. P. Jones, D. L. Williams, Phys. Letts. 1, 109 (1962).
107. R. G. Barnes, T. P. Graham, Phys. Rev. Letts. 8, 248 (1962).
108. J. Butterworth, Phys. Rev. Letts. 8, 423 (1962).
109. A. M. Clogston, V. Jaccarino, Bull. Amer. Phys. Soc. 7, 293 (1962).