ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
XXXVII 1963 5

РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ

А. Р. Мкртчян

О новой возможности использования метода ядерного магнитного резонанса для изучения разупорядоченности кристаллов

(Представлено чл.-корр. АН Армянской ССР Н. М. Кочаряном 5/VIII 1963)

Нарушения стереорегулярности расположения ионов в кристаллах играют важную роль в физике твердого тела: они объясняют реакции в твердых телах и на их поверхности [1], ионопроводимость [2], механизм роста кристаллов [3] и др. В настоящее время не существует строгой теории, способной объяснить все типы нарушений стереорегулярности разупорядоченности, которые встречаются в кристаллах, хотя попытки построить такую теорию предпринимались [4]. Теоретически и экспериментально изучены некоторые отдельные типы разупорядочения в кристаллах [5–9].

Результаты, получаемые с помощью сравнительно нового экспериментального метода — метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [10], по-видимому, позволяют несколько улучшить это положение. Метод ЯМР дает возможность определить величины некоторых функций состояния кристалла. Набор этих функций совместно с экспериментально установленными фактами (нарушения стереорегулярности происходят в той части решетки, где ионы имеют меньший радиус, более низкую валентность и меньшую деформируемость [11]) однозначно определяет тип разупорядоченности в кристаллах. Здесь имеются в виду следующие функции состояния кристалла:

а) свободная энергия по Гиббсу G [12];

б) энтропия состояния, связанная с разупорядочением, S (конфигурационная энтропия) [11];

в) частота перебросков или частота диффузии ν [13];

г) степень симметрии η [14].

До настоящего времени предпринимались попытки установить вид разупорядоченности кристалла, используя влияние отдельных функций состояния (G, ν; η) на параметры спектров ЯМР [13, 14]. Важно отметить, что все известные работы выполнены на кристаллах кубической симметрии и со спинами резонансирующих ядер $I > 1/2$ [15].

Качественный анализ механизма образования сигнала ЯМР показывает, что аналогичные исследования могут проводиться на кристаллах низшей симметрии (тетрагональной, моноклинной, триклинной и т. д.). При этом следует ожидать увеличения точности измерений и чувствительности метода (появляется возможность вести исследования при малых концентрациях дефектов). Последнее дает возможность судить о типах разупорядоченности в области малой концентрации дефектов.

В совершенных кристаллах низкой симметрии имеет место квадрупольное взаимодействие, вызывающее расщепление линии ядерного магнитного резонанса ($I > 1/2$) ([13, 16, 17, 18]).

Расчеты, выполненные для таких кристаллов с помощью теории возмущений, показывают, что в первом приближении расщепление описывается следующим соотношением:

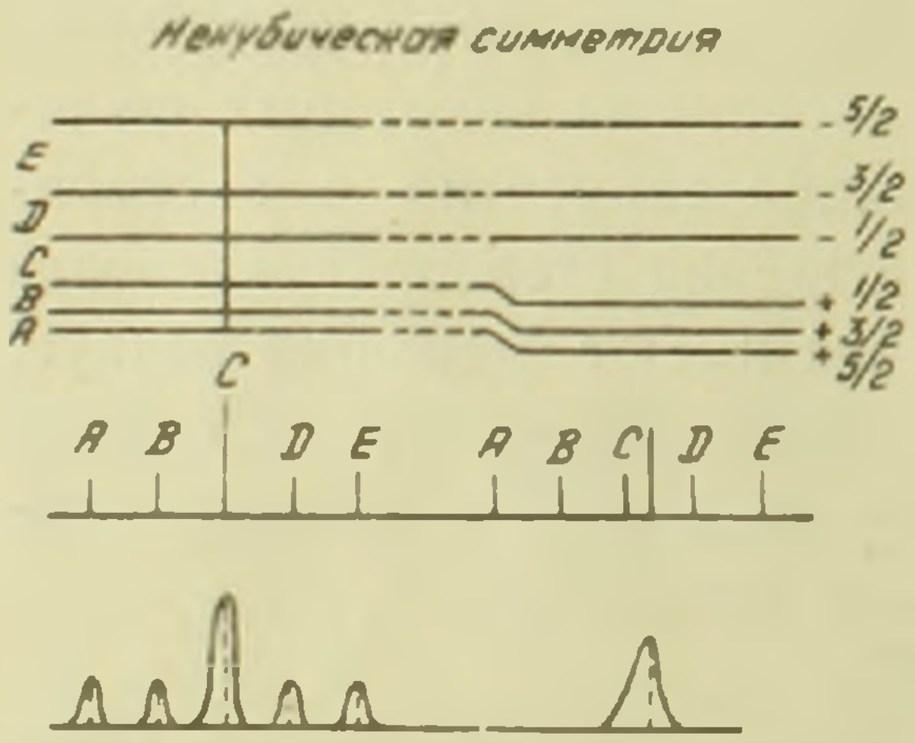
$$\nu_{m \to m-1} = \nu_0 - (2m-1)(1 - 3\cos^2\theta_{ik})\frac{3e^2qa}{8I(I+1)}, \qquad (1)$$

где ν_0 — основная частота, $\nu_{m \to m-1}$ — резонансная частота $m \to m-1$ перехода; θ_{ik} — угол между H_0 и вектором, связывающим данное ядро i с ядром k; Q — квадрупольный момент данного ядра, e — заряд ядра, eq — локальное электрическое поле кристалла.

Если, например, изучается резонанс ядра Al^{27} ($I = 5/2$), у которого квантовое число m может принимать значение ([19])

$$m = -5/2;\ -3/2;\ -1/2;\ +1/2;\ +3/2;\ +5/2,$$

то, как видно из уравнения (1), линия ядерного магнитного резонанса будет расщеплена на 5 линий (фиг. 1). Это расщепление наблюдалось экспериментально ([18, 19]).

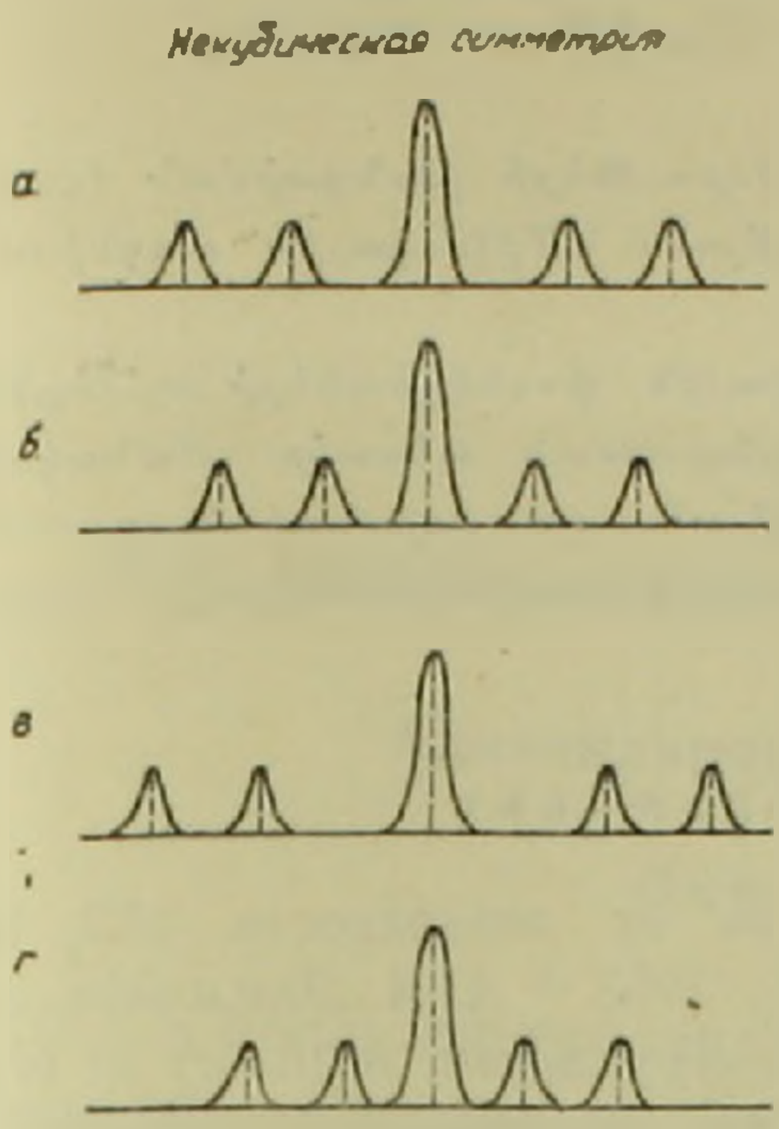


Фиг. 1. Совершенный кристалл. *а* — первое приближение — появление сателлитов; *б* — второе приближение — асимметрия основного перехода. Наверху — распределение энергетических уровней; *в* — среднее распределение линии по интенсивности. Внизу — резонансные линии, наблюдающиеся экспериментально.

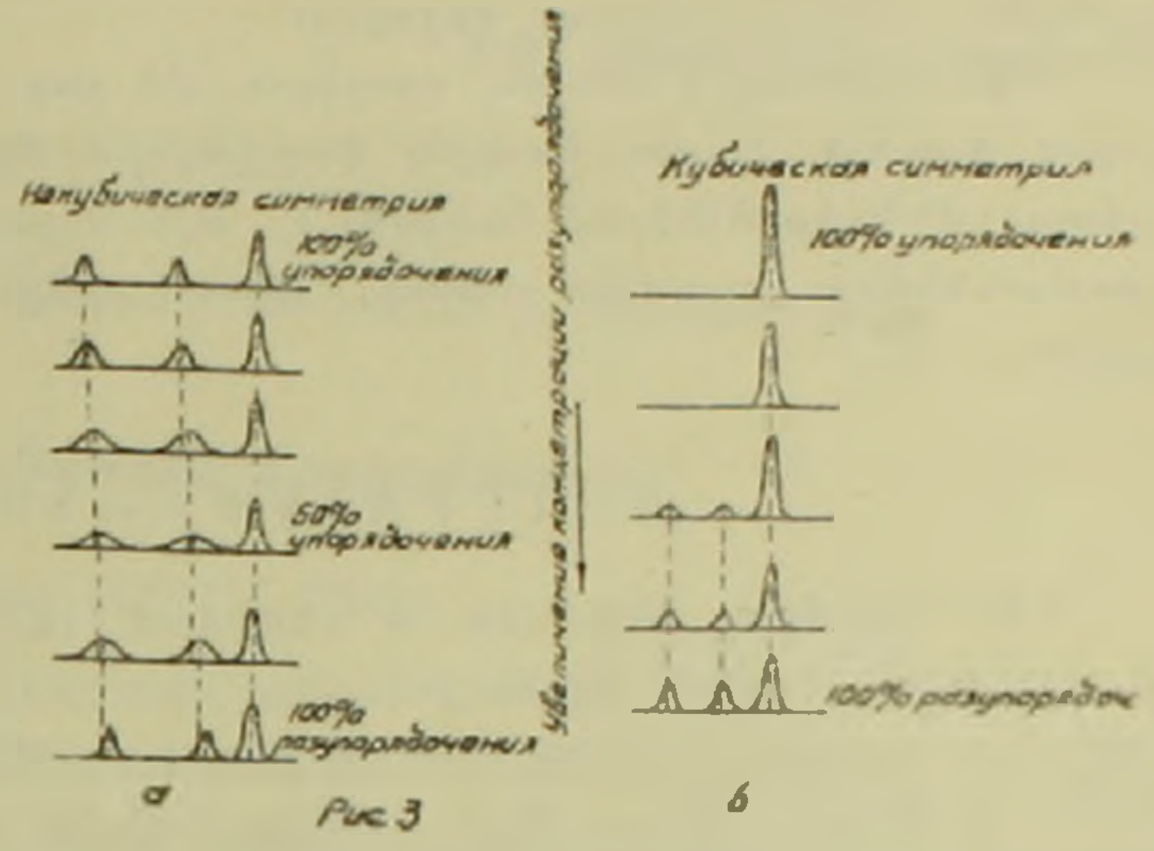
Разупорядочение в той или иной части решетки кристалла вызывает там изменение симметрии, ν и s. В результате, локальное электрическое поле, воздействующее на ядра, изменяется. Это изменение, как видно из уравнения (1), не отражается на основной линии ЯМР, затрагивая только сателлиты. Качественная картина спектра ЯМР при некоторых типах полного разупорядочения показана на фиг. 2. По смещению сателлита относительно основной линии и изменение ширины линии, оценивая функции состояния, можно установить вид разупорядочения.

На фиг. 3 приведено качественное сопоставление влияния концентрации дефектов на спектр ЯМР

в кристаллах кубической симметрии и низшей симметрии. В первом случае (кубическая симметрия) амплитуды сателлитов растут пропорционально концентрации дефектов. При малых концентрациях сателлиты становятся неразличными на фоне шумов измерительной схемы. Для суждения о типе разупорядочения и кон-



Фиг. 2. Качественная картина влияния типа разупорядочения на структуру линий при переходе от чисто упорядоченного состояния к чисто разупорядоченному состоянию; *а*—чисто упорядоченные состояния; *б*, *в*, *г*—отдельные типы чисто разупорядоченного состояния.



Фиг. 3. Качественная картина влияния изменения концентрации разупорядочения на структуру линии. *а*—линии некубической симметрии; *б*—линии кубической симметрии.

центрации дефектов здесь можно судить только по небольшим изменениям основной линии. В кристаллах низшей симметрии сателлиты при снижении концентрации дефектов не исчезают, давая возможность достаточно точно определять тип разупорядочения и концентрацию дефектов.

Опыт показывает, что основная линия спектра ЯМР получается асимметричной. Эта асимметрия может быть объяснена вторым приближением теории возмущения (фиг. 1) ([19, 13]). Анализ показывает, что как для кристаллов кубической симметрии, так и для кристаллов более низкой симметрии очень трудно использовать асимметрию основной линии спектра ЯМР для суждения о типе разупорядоченности и концентрации дефектов.

Несмотря на то, что исследование кристаллов методом ЯМР связано с серьезными техническими трудностями, ожидаемые результаты, имеющие большое значение для ряда отраслей науки, вполне оправдывают усилия, необходимые для их преодоления.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Ա. Ռ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ

Միջուկային մագնիսական մեթոդի միջոցով բյուրեղների կարգավորումների խանգարման ուսումնասիրության մի նոր հնարավորության մասին

Հոդվածում քննարկված է բյուրեղներում կարգավորումների խանգարման (разупорядочения) ուսումնասիրության մի նոր հնարավորություն «Միջուկային մագնիսական անցոնանս» (ՄՄՌ) մեթոդի միջոցով

ՄՄՌ-ը թույլ է տալիս որոշելու մի շարք վիճակային ֆունկցիաների արժեքները, որոնցով կարելի է բնութագրել կարգավորումների խանգարման տեսակը: Ելնելով գնահատումներից և ելնելով հանգվել է այն եզրակացությանն, որ փորձնական ուսումնասիրությունները էլ ավելի հաջող, ճիշտ կարելի է կատարել ցածր ամիսորիայի բյուրեղներում:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] *К. Хауффе*, Реакция в твердых телах и на их поверхности, ИЛ, 1962. [2] *А. Лидьярд*, Ионная проводимость кристаллов, ИЛ, 1962. [3] *А. А. Леммлейн*, Элементарные процессы роста кристаллов, ИЛ, 1959. [4] *А. Крузземан*, A theory of order-disorder Phenomen Phys. 28,8 (1962) III, IV p. [5] *Дж. Франкель*, Z. Phys. 35. 652 (1926) [6] *Шоттки*, Z. Phys. Chem. (B) 19, 335 (1935). [7] *В. Джост*, J. Chem. Phys. (1) 466 (1953) [8] *Н. Мотт*, Trans. farad. soe 34, 485 (1938). [9] *С. Вагнер*, Z. Phys. Chem. (B) 22. 181 (1933). [10] *А. Лёше*, Ядерная индукция, ИЛ, 1962. [11] *Л. Ландау*, Статистическая физика 1956. [12] *Пайерс*, Квантовая механика твердых тел, ИЛ, 1956. [13] *М. Н. Коген* и *Ф. Рейф*, Nuclear quadrupole effects in solids solid state Phys. v. s. (1957). [14] *Н. Бломберган*, Report conference „Defects in crustalline solide. Bristol (1954). [15] *Н. Гутовский, В. Мекавери*, J. Chem. Phys. 20. 1472 (1952), [16] *Ж. Волкофф*, Can j. of Phys. 31. № 3 (1953). [17] *Ж. Волкофф*, Can. J. of Phys. 31, № 4—6 (1953). [18] *А. Петр*, Can J. of Phys. 31, 837 (1953). [19] *Т. Роланд*, Act. met. 1, № 3 (1953).