

## Knight-Shift in kleinen Lithiumtröpfchen

A. ENGELHARDT, S. SOTIER und J. KALUS \*

Physik-Department der Technischen Universität München

(Z. Naturforsch. **25 a**, 1979—1980 [1970]; eingeg. am 14. Oktober 1970)

In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, wie sich die Knight-Shift von kleinen Lithiumtröpfchen in LiF-Kristallen mit der Größe der Tröpfchen verändert; die Tröpfchen wurden durch Neutronenbestrahlung erzeugt, ihre Größe konnte durch Temvern verändert werden.

### 1. Einleitung

Mehrere Autoren berichteten bereits über die Auswirkungen der Neutronenbestrahlung auf Kernresonanzmessungen an LiF-Proben<sup>1-3</sup>. Sie fanden übereinstimmend, daß bei einer Dosis von über  $10^{18}$  thermischen Neutronen pro  $\text{cm}^2$  neben den breiten Fluor- und Lithiumlinien der im LiF-Gitter gebundenen Ionen zusätzliche schmale, verschobene Linien auftauchen, die kleinen metallischen Lithium-Tröpfchen und kleinen mit Fluor gefüllten Bläschen zugeschrieben werden. Die Shift der schmalen Lithiumlinie entspricht der Knight-Shift von metallischem Lithium. In den folgenden Abschnitten wird untersucht, inwieweit diese Knight-Shift von der Vorbehandlung der Proben abhängig ist.

### 2. Experimentelle Durchführung

Bei der hier beschriebenen Untersuchung wurden 2 LiF-Einkristalle der Fa. Harshaw am FRM bestrahlten. Die Kristalle waren 10 mm lang und hatten einen Durchmesser von 3 mm. Am Bestrahlungsort betrug der Fluß der thermischen Neutronen  $2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ . Die Dosis erreichte den Wert von  $10^{19}$  thermischen Neutronen pro  $\text{cm}^2$ . Da die Proben in die Bohrungen von Aluminiumzylindern eingepaßt waren, die guten Wärmekontakt zum Poolwasser hatten, stieg die Temperatur in den Proben während der Bestrahlung nicht über  $80^\circ\text{C}$ . Nach der Bestrahlung konnte jedoch nur je die Hälfte eines jeden Kristalls aus der Verpackung entfernt werden, wobei die Proben zerbrachen. Die anschließenden Kernresonanzuntersuchungen wurden deshalb an polykristallinem Material vorgenommen.

Die Kernresonanzanlage, in der die Proben bei Raumtemperatur untersucht wurden, arbeitet mit einer Anderson-Brückenschaltung bei 13 MHz. Das Magnetfeld wurde mit einem Varian V-3800 15-Inch-Magnet erzeugt.

### 3. Ergebnisse

Im Gegensatz zu anderen Autoren<sup>1-3</sup> konnte keine schmale Lithiumlinie gefunden werden. Erst nach zweimaligem Temvern zeigte sich die schmale Lithiumlinie.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. LÜSCHER, Physik-Department der Technischen Hochschule München, D-8000 München 2, Arcisstraße 21.

\* Institut Max von Laue, Paul Langevin, Grenoble.

<sup>1</sup> P. I. RING, I. G. O. KEEFE u. P. I. BRAY, Phys. Rev. Letters **I**, 12 [1958].

(Die NMR-Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.) Tabelle 1 zeigt Dauer und Temperatur dieser und folgender Temperungen.

Temperung Nr.	1	2	3	4	5
Temperatur ( $^\circ\text{C}$ )	100	275	325	378	415
Dauer (min)	30	60	60	60	60

Tab. 1.

Die Knight-Shift der schmalen Lithiumlinie wurde auf die Lithiumresonanz einer wäßrigen, 5-m. LiBr-Lösung bezogen. Nach der 2. Temperung betrug bei Raumtemperatur die Knight-Shift  $(2,5 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$  und stieg bis zur 5. Temperung auf  $(2,74 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$  an. Abbildung 1 zeigt die Abhängigkeit der Knight-Shift von der Temperatur, bei der die Proben jeweils 60 min lang getempert wurden. Die gestrichelte Linie in Abb. 1 zeigt den Wert der Knight-Shift, der bei anderen Untersuchungen<sup>2</sup> gefunden wurde.

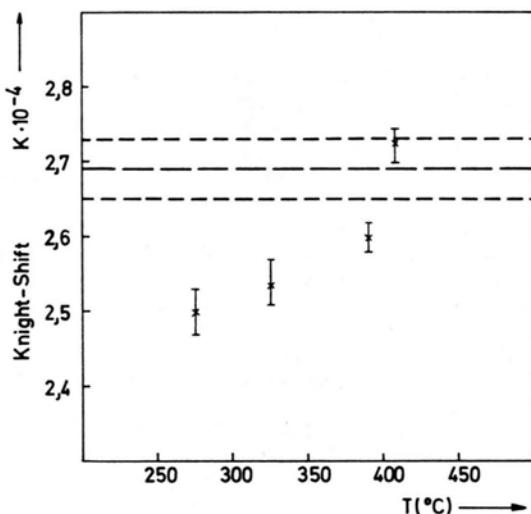


Abb. 1. Knight-Shift bei Raumtemperatur in Abhängigkeit vom Temvern.

Neben der Knight-Shift scheint sich auch die Linienbreite zu verändern, die jedoch noch Modulationsverbreiterung zeigte. In Abb. 2 sieht man die Linienbreite in Abhängigkeit von der Temperatur, bei der jeweils getempert wurde.

### 4. Diskussion

Röntgenographische Untersuchungen<sup>3</sup> haben gezeigt, daß Lithium-Tröpfchen, die bei Neutronenbestrahlung in LiF-Kristallen entstehen, in bcc-Struktur kristalli-

<sup>2</sup> C. D. KNUTSON, H. O. HOOPER u. P. J. BRAY, J. Phys. Chem. Solids **27**, 147 [1966].

<sup>3</sup> M. LAMBERT, CH. MAZIÈRES u. A. GUINIER, J. Phys. Chem. Solids **18**, 129 [1961].

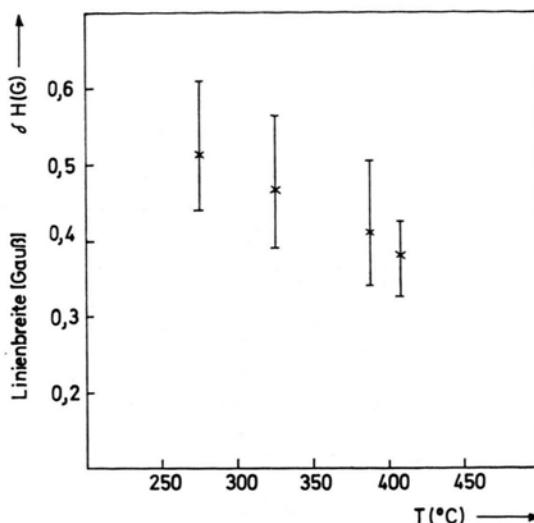


Abb. 2. Abhängigkeit der Linienbreite vom Tempern.

sieren und mit ihren [110]-Ebenen an die [111]-Ebenen des LiF-Gitters anschließen, da die Anordnung der  $\text{Li}^+$ -Ionen im LiF-Gitter derjenigen im Lithiummetall sehr ähnelt. Aus diesem Grund liegt es nahe anzunehmen, daß die Lithium-Tröpfchen entstehen, indem sich F-Zentren im LiF-Gitter zusammenlagern und daß außerdem die Li-Tröpfchen an ihrer Oberfläche von einer Lage Fluor-Ionen bedeckt sind. Wegen der Coulomb-Wechselwirkung zwischen diesem negativen Belag und den Leitungselektronen im Cluster ist das Volumen, das den Leitungselektronen zur Verfügung steht, effektiv kleiner als das Volumen, das sich durch Summieren über alle Elementarzellen des Lithium-Tröpfchens ergibt.

Da dieses „Hineindrücken“ der Leitungselektronen in den Cluster ein Oberflächeneffekt ist, unterscheidet sich das Volumen pro Leitungselektron in einem Cluster gegenüber dem in massivem Metall um einen Faktor, der proportional zu  $N^{-1/3}$  ist, wobei  $N$  die Anzahl der Lithiumatome in einem Cluster angibt. Mit Hilfe des

<sup>4</sup> CH. TOWNS, C. HERRING u. W. D. KNIGHT, Phys. Rev. 77, 852 [1950].

„Freien-Elektronen-Modells“ findet man eine Abhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität der Leitungselektronen von der Clustergröße

$$\chi = \chi_0 \left(1 - \frac{3}{2} \frac{C}{N} N^{-1/3}\right). \quad (1)$$

Hierbei bezieht sich  $\chi_0$  auf massives Metall und  $C$  ist eine nur schwer zu bestimmende Konstante. Aus (1) ist zu ersehen, daß mit sinkender Anzahl von Li-Atomen pro Cluster auch  $\chi$  kleiner wird.

Die Knight-Shift ( $K$ ) in kubischen Kristallen kann folgendermaßen beschrieben werden<sup>4</sup>

$$K = \frac{8\pi}{3} \chi \cdot \langle |u_K(0)|^2 \rangle E_F, \quad (2)$$

wobei  $\langle |u_K(0)|^2 \rangle E_F$  die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Leitungselektronen nahe der Fermi-Kante am Kernort bedeutet. Vielfach findet man eine gute Korrelation zwischen  $\chi$  und  $K$ , so daß es gerechtfertigt erscheint, die Änderung von  $\langle |u_K(0)|^2 \rangle E_F$  zu vernachlässigen.

Somit könnte man verstehen, daß die Knight-Shift der schmalen Lithiumlinie um so kleiner ist, je weniger Lithium-Atome einem Cluster angehören, da in diesem Fall das in Gl. (2) eingehende  $\chi$  nach (1) verkleinert ist. Die Zunahme der Knight-Shift kann also qualitativ erklärt werden, wenn man annimmt, daß durch das Tempern der LiF-Probe über einen Diffusionsmechanismus die Größe der Li-Tröpfchen zunimmt. Auch die Abnahme der Linienbreite bei wiederholtem Tempern kann mit dem hier entworfenen einfachen Modell erklärt werden. Die Änderung der Knight-Shift wird kleiner, je größer  $N$  ist. Da die Anzahl der Lithiumatome in den Tröpfchen um einen mittleren Wert von  $N$  schwankt, ist die Streuung der Knight-Shift-Werte bei kleinen Tröpfchen am größten. Mit wachsender durchschnittlicher Tröpfchengröße nimmt also die Streuung der Knight-Shift und damit die Linienbreite ab.

Die oben beschriebenen Effekt sollen in weiteren Arbeiten mit einer veränderten Methode zur Erzeugung der Tröpfchen in anderen Alkalihalogenidkristallen untersucht werden.

Wir möchten Herrn Prof. Dr. E. LÜSCHER, Technische Universität München, an dessen Institut die Arbeit ausgeführt wurde, herzlich für sein Entgegenkommen und sein Interesse danken.

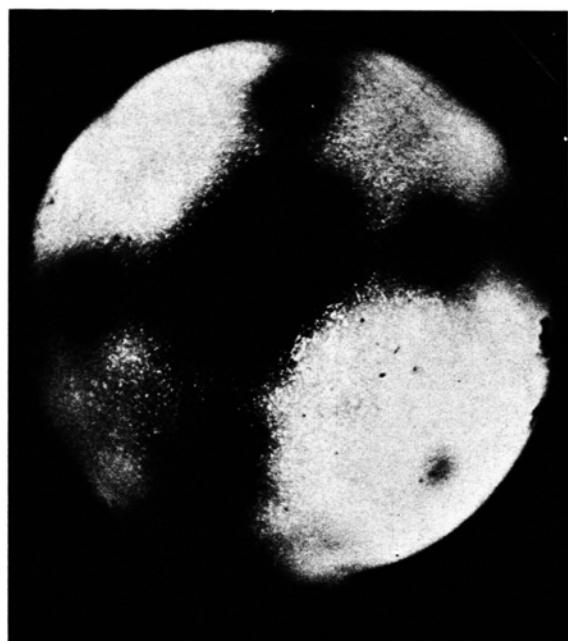


Fig. 2. FEM picture of a W tip.

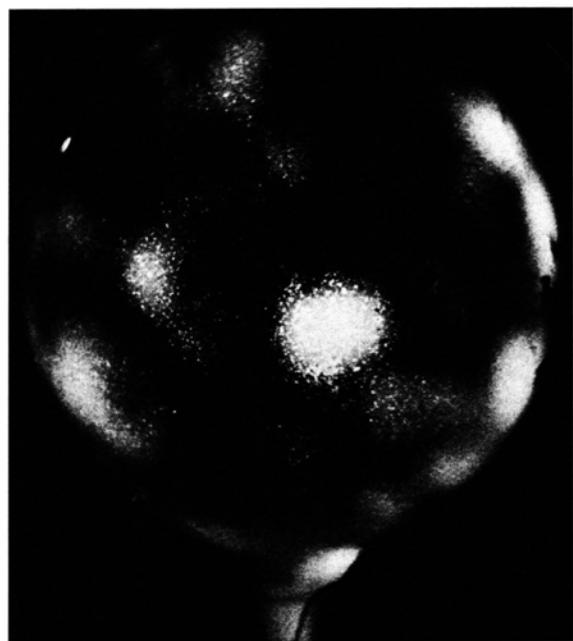


Fig. 3. W tip of Fig. 2 coated with Gd.

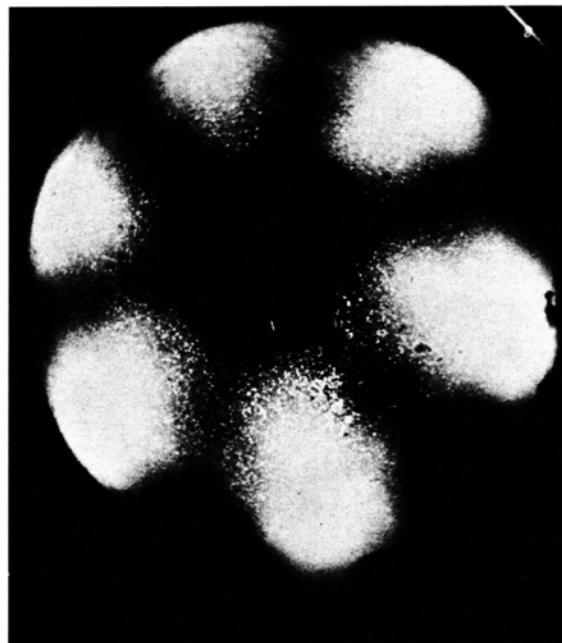


Fig. 4. As in Fig. 3 after tempering over 800 °C.

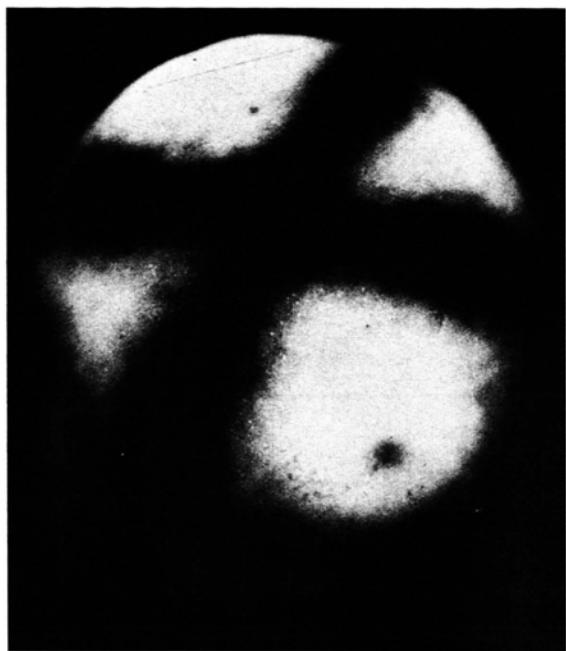


Fig. 5. FEM picture of a W tip.

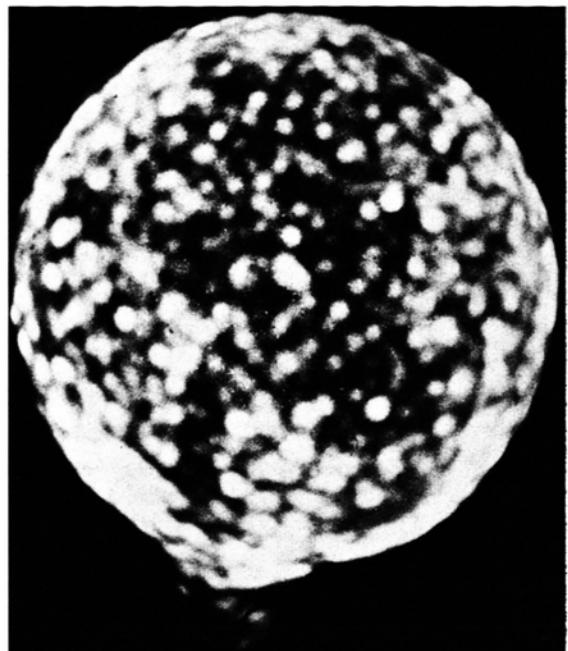


Fig. 6. W tip after coating with EuS.

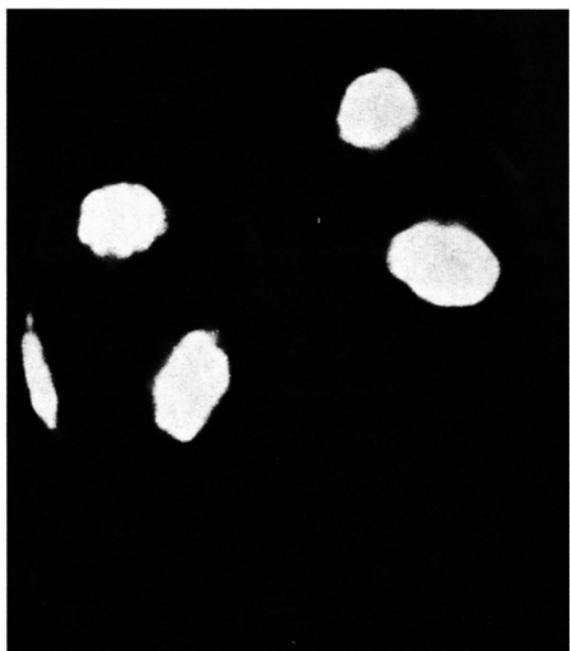


Fig. 7. As in Fig. 5 after tempering at 1200 °C.

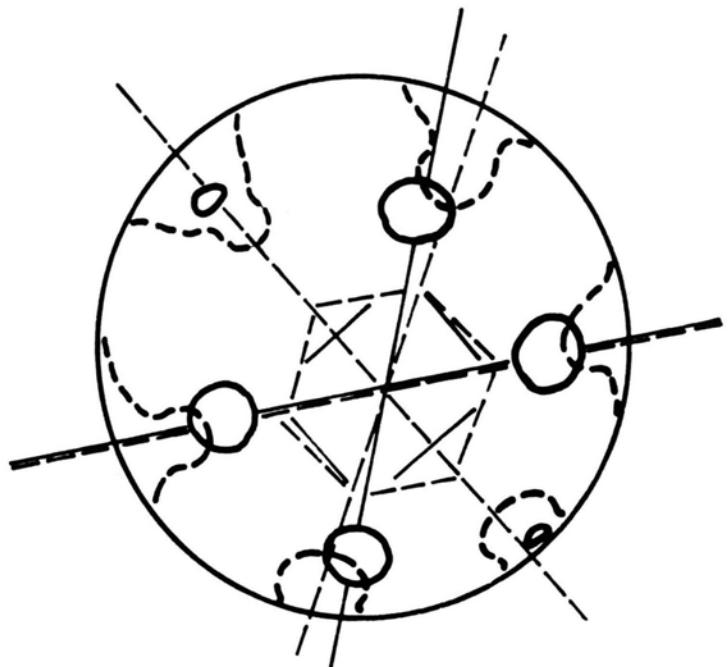


Fig. 8. Comparison of the symmetry elements of W (Fig. 2) and Gd (Fig. 4). — W; - - - Gd.