



HAL
open science

Déplacement de Knight dans les alliages

Jacques Friedel

► **To cite this version:**

Jacques Friedel. Déplacement de Knight dans les alliages. Journal de Physique et le Radium, 1955, 16 (6), pp.444-445. <10.1051/jphysrad:01955001606044400>. <jpa-00235190>

HAL Id: jpa-00235190

<https://hal.science/jpa-00235190v1>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire HAL, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

DÉPLACEMENT DE KNIGHT DANS LES ALLIAGES

Par JACQUES FRIEDEL,

Centre de Recherches Métallurgiques de l'École des Mines de Paris.

Sommaire. — Des calculs récents de la densité électronique dans les alliages prévoient que le déplacement de Knight des noyaux de la matrice n'est pratiquement pas affecté par la substitution d'atomes en soluté, même à assez fortes concentrations.

Dans les substances métalliques, le « déplacement de Knight » $\delta\nu$ de la résonance magnétique nucléaire [1] est proportionnel à

$$x_s(\mathbf{r}) = V |\Psi_s(\mathbf{r})|^2 n_0(E_F).$$

$n_0(E_F)$ est ici la densité des états (par unités de volume et d'énergie) au niveau de Fermi E_F ; $\Psi_s(\mathbf{r})$ est la fraction à symétrie sphérique de la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r})$ d'un électron d'énergie E_F , à l'emplacement \mathbf{r} du noyau examiné; Ψ est normalisée dans un grand volume V . La mesure de $\delta\nu$ renseigne donc sur les densités électroniques en des points bien déterminés du réseau cristallin.

Si, dans une solution solide métallique, la densité des électrons de valence était répartie *uniformément* sur tous les atomes, $|\Psi_s(\mathbf{r})|^2$ serait indépendante du noyau \mathbf{r} et de la concentration c de l'alliage. Pour une bande de conductibilité parabolique, x_s varierait donc avec c de façon *linéaire* à faibles concentrations

$$\frac{dx_s}{dc} = x_{s_0} \frac{d}{dc} \left(1 + \frac{Zc}{p} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{Zx_{s_0}}{3p}, \quad (1)$$

si x_{s_0} est la densité pour la matrice pure, et si la matrice et le soluté (supposé de substitution) ont respectivement p et $p + Z$ électrons de valence par atome.

On sait qu'en fait les atomes de soluté conservent leurs Z charges électroniques supplémentaires à des distances de leurs noyaux de l'ordre des distances interatomiques (cf. [2], [3]). Ils laissent donc, à faibles concentrations, une densité électronique *inchangée* dans la majeure partie de la matrice : à grandes distances des atomes de soluté, la variation linéaire de $n_0(E)$ avec c est compensée exactement par une variation en sens contraire de $|\Psi_s(\mathbf{r})|^2$; dans **Cu Zn** par exemple (1), $n_0(E_F)$ est plus forte que dans le cuivre pur, mais la fonction d'onde prend une densité plus faible sur les atomes de cuivre que sur ceux de zinc (cf. [4]).

(1) **AB** signifie B dissous dans A.

D'où, pour la matrice,

$$\frac{dx_s(\mathbf{r})}{dc} \rightarrow 0 \quad \text{si } c \rightarrow 0. \quad (2)$$

Les atomes de soluté perturbent même si peu la matrice que son $\delta\nu$ ne doit pas changer notablement jusqu'à des concentrations très fortes.

L'introduction d'atomes de soluté répartis assez régulièrement change en effet la densité au point \mathbf{r} des électrons d'énergie inférieure ou égale au niveau de Fermi de la quantité (2)

$$n_0(E_F) \frac{Z}{r} \frac{qR \operatorname{ch} q(R-r) - \operatorname{sh} q(R-r)}{qR \operatorname{ch} qR - \operatorname{sh} qR}.$$

r est ici la distance du point \mathbf{r} au noyau de soluté le plus rapproché; $\frac{4\pi R^3}{3}$, le volume moyen de l'alliage par atome de soluté; enfin q définit la taille de l'écran autour de l'atome de soluté (cf. [3]). Pour une bande parabolique, la densité électronique *par unités de volume et d'énergie* s'écrit alors

$$\frac{x - x_0}{x_0} = \frac{Z}{2E_F r} \frac{qR \operatorname{ch} q(R-r) - \operatorname{sh} q(R-r)}{qR \operatorname{ch} qR - \operatorname{sh} qR}, \quad (3)$$

si x_0 est la densité dans la matrice pure.

Avec les valeurs approchées [2],

$$q^2 \simeq 4\pi n_0(E_F), \quad (4)$$

la variation relative de x est en général *inférieure* à 10^{-3} , même à fortes concentrations (50 pour 100) et pour les atomes de la matrice voisins de ceux du soluté. La partie x_s de x à symétrie sphérique autour du noyau considéré est toujours une fraction importante de x ; sa variation relative n'est donc pas, elle non plus, supérieure à 10^{-3} . Le déplacement de Knight de la matrice, proportionnel à x_s , est donc pratiquement *inchangé* par l'introduction du soluté.

Ces conclusions permettent d'interpréter les observations faites sur trois solutions solides [1].

(2) Écrite en unités atomiques :

$$e = m = \hbar = 1.$$

1° Dans **CuZn**, la *position* de la ligne de résonance du cuivre est pratiquement indépendante de la concentration. Dans cet alliage, les atomes de cuivre premiers ou seconds voisins des atomes de zinc donnent une ligne très élargie par l'interaction de leur moment nucléaire quadropolaire avec les distorsions du réseau. On peut donc seulement affirmer qu'en accord avec (2), les atomes de cuivre situés à grandes distances du zinc ont, dans l'ensemble, la même densité électronique que dans le cuivre pur. Si les électrons de valence avaient une densité uniforme, $\delta\nu$ varierait au contraire de plus de 10 pour 100 d'après (1), dans les limites $0 \leq c \leq 0,35$ de la solution solide primaire.

2° Dans **AlZn**, la ligne de résonance de l'aluminium est trop large pour que l'on puisse affirmer que sa position est indépendante de la concentration; elle a une *intensité* constante aux fortes concentrations. Donc tous les atomes d'aluminium, même ceux voisins des atomes de zinc, donnent le même déplacement de Knight, vraisemblablement le même que dans l'aluminium pur. On calcule effectivement, avec (3), (4) un changement de $\delta\nu$ inférieur à 0,1 pour 100.

3° Pour les alliages **TlSn**, (3) et (4) donnent une augmentation de $\delta\nu$ inférieure à 0,01 pour 100

pour $c = 0,10$. L'augmentation de 30 pour 100 observée entre $c = 0,04$ et $c = 0,10$ est donc dûe vraisemblablement à un autre phénomène, peut-être un changement de phase.

Il serait intéressant de vérifier l'indépendance de $\delta\nu$ vis-à-vis de la concentration dans des cas plus simples (alliages solides à diagrammes de phases bien connus ou alliages liquides; en particulier, alliages ordonnés ou à moment nucléaire $\frac{1}{2}$, de façon à éliminer l'effet des distorsions élastiques). On ne doit s'attendre à des variations notables de $\delta\nu$ que dans les alliages à grands rayons d'écran, c'est-à-dire pour Z négatif fort (*cf.* [3]) : oxygène dans le cuivre, éléments de transition dans Zn, Al, etc.

Nous avons négligé ici la variation avec la concentration du paramètre moyen de l'alliage. On vérifie facilement qu'en général elle ne change pas $\delta\nu$ de façon appréciable.

L'auteur tient à remercier le Professeur N. Bloembergen pour avoir attiré son attention sur cette question et pour ses critiques pertinentes.

Manuscrit reçu le 31 janvier 1955.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] BLOEMBERGEN N. et ROWLAND T. J. — *Acta Metallurgica*, 1953, **1**, 731.
BLOEMBERGEN N. — *Proc. Phys. Soc.*, 1955.

[2] MOTT N. F. et JONES H. — *Metals and Alloys*, Oxford, 1936.
[3] FRIEDEL J. — *Advances in Physics*, 1954, **3**, 466.
[4] VON LAUE M. — *Ann. Physik*, 1914, **44**, 1197.