

Verschiebung des lokalen magnetischen Feldes in der Kernresonanz von Edelgasen

Autor(en): **Brinkmann, D.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **41 (1968)**

Heft 3

PDF erstellt am: **27.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-113898>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Verschiebung des lokalen magnetischen Feldes in der Kernresonanz von Edelgasen

von **D. Brinkmann**

Physik-Institut der Universität Zürich

(29. XII. 67)

Abstract. Measurements of the NMR local magnetic field shift of ^{83}Kr , ^{129}Xe and ^{131}Xe in all three phases are reviewed and compared with theories.

I. Einleitung

Unter den Edelgasen haben die Isotope ^3He , ^{21}Ne , ^{83}Kr , ^{129}Xe und ^{131}Xe ein magnetisches Kerndipolmoment und kommen somit für magnetische Kernresonanzuntersuchungen in Frage. Krypton und die Xenon-Isotope werden in den betreffenden natürlichen, reinen Gasen in genügender Häufigkeit angetroffen, so dass angereicherte Proben nicht notwendig sind. Da die Edelgase einatomig sind, gibt es nur zwischen- aber keine inner-molekulare Wechselwirkung, so dass die Kernresonanzerscheinungen relativ einfach sind. Somit stellen Kr und Xe ideale Substanzen für die magnetische Kernresonanz dar. Ihre charakteristischen Daten sind in der Tabelle zusammengestellt.

Tabelle

Die charakteristischen Daten der untersuchten Edelgasisotope

Isotop	Natürliche relative Häufigkeit in %	Spin in Vielfachen von \hbar	Gyro-magnetisches Verhältnis in $(\text{sec} \times \text{Gauß})^{-1}$	Elektrisches Kernquadrupolmoment in Vielfachen von $e \times 10^{-24} \text{ cm}^2$
^{83}Kr	11,55	9/2	1030	+ 0,15
^{129}Xe	26,24	1/2	7402	—
^{131}Xe	21,24	3/2	2193	— 0,12

Wird ein isoliertes Atom in ein äusseres Magnetfeld H_0 gebracht, so führen die Elektronen der Atomhülle unter dem Einfluss des Magnetfeldes eine diamagnetische Zirkulation aus. Dadurch wird der Atomkern «abgeschirmt», d. h. er befindet sich in einem lokalen magnetischen Feld, das kleiner als H_0 ist. Diese Abschirmung wurde zuerst von LAMB [1] berechnet. In einem extrem verdünnten Xenongas, das sich in einem Feld $H_0 = 10 \text{ kG}$ befindet, beträgt diese Abschirmung etwa 56 G, für ein entsprechendes Kryptongas etwa 32 G.

STREEVER und CARR [2] entdeckten 1961 bei Kernresonanzuntersuchungen von ^{129}Xe in Xenongas, dass in einem *konstanten* äusseren Magnetfeld die Resonanzfrequenzen von Proben verschiedener Dichte sich unterscheiden: mit zunehmender Dichte verschiebt sich die Resonanzfrequenz linear zu höheren Werten. Streever und Carrs Beobachtungen konnten von uns [3, 4] und von HUNT und CARR [5, 6] bestätigt werden. Insbesondere wurde gezeigt, dass die Verschiebung der Resonanzfrequenz dem äusseren Magnetfeld H_0 proportional ist, dass es sich also um einen Effekt handelt, der durch dieses Feld verursacht wird.

Qualitativ kann diese Resonanzfrequenz-Verschiebung durch eine Störung der einfachen diamagnetischen Zirkulation der Elektronen erklärt werden. Im dichten Gas verursachen Nachbaratome van-der-Waals- und Austausch-Kräfte, die einen paramagnetischen Beitrag zur Zirkulation liefern, das lokale magnetische Feld wird also geändert. Streever und Carrs Entdeckung bedeutet, dass das lokale Feld sich linear mit der Dichte zu höheren Werten verschiebt.

Wir wollen eine Verschiebung $\Delta H(\rho_1/\rho_2)$ definieren als den Unterschied der mittleren lokalen magnetischen Felder, die am Kernort in zwei Proben mit den Dichten ρ_1 und ρ_2 herrschen, wenn beide Proben sich im *gleichen* äusseren Feld H_0 befinden. ΔH beschreibt also nur den Effekt der Wechselwirkung mit *anderen* Molekülen. Die Verschiebung ΔH unterscheidet sich somit sowohl von der Abschirmung, die LAMB für isolierte Atome berechnete, als auch von der durch RAMSEY [7] behandelten chemischen Verschiebung, die primär durch die interne elektronische Struktur eines Moleküls bestimmt wird.

Wir berichten in dieser Arbeit zusammenfassend über die Ausdehnung der Messungen der Verschiebung ΔH auf

- a) ^{131}Xe in der Gasphase,
- b) ^{129}Xe in flüssiger und fester Phase,
- c) ^{83}Kr in allen drei Phasen.

Im einzelnen wurden diese Untersuchungen in den Referenzen [8] bis [11] behandelt. Wir beginnen mit der Beschreibung der Messmethoden und der benutzten Apparaturen, geben dann die Ergebnisse und vergleichen sie mit theoretischen Berechnungen und Überlegungen.

II. Messmethoden und Apparaturen

Fast alle Messungen wurden mit abgeschmolzenen Pyrexampullen ausgeführt, in denen die betreffende Substanz bei Zimmertemperatur als komprimiertes Gas (mit Drucken bis zu 120 Atm) eingeschlossen war. Für Messungen am gasförmigen Xenon wurden die in Ref. [3] beschriebenen Proben benutzt, deren effektives Volumen etwa 2 cm^3 betrug. Die Kryptonproben (1 bis 2 cm^3) wurden in ähnlicher Weise hergestellt. Für die Untersuchungen im flüssigen und festen Xenon dienten die in Ref. [6] beschriebenen Proben (etwa $0,2\text{ cm}^3$). In allen Fällen wurde ein mindestens 99,95% reines Edelgas natürlicher Zusammensetzung verwandt.

Die Untersuchungen in gasförmigen Edelgasen wurden alle bei Zimmertemperatur ausgeführt. Um die Dichte zu variieren, wurden Proben unterschiedlicher Dichten benutzt, die auf etwa 1 bis 1,5% genau durch Wägen bestimmt wurden.

Durch geeignetes Abkühlen dieser Gasproben wurden Untersuchungen in der flüssigen und festen Phase möglich gemacht, wobei stets die betreffende Phase im Gleichgewicht mit ihrem eigenen Dampfdruck stand. Die Dichten wurden aus der gemessenen Temperatur bestimmt. Für festes Xenon diente die Dichte-Kurve von PACKARD und SWENSON [12], für festes Krypton die entsprechende Kurve von POLLACK [13]. Für die flüssigen Phasen von Xenon und Krypton wurden die Dichten den tabellierten Werten von HOLLIS HALLET [14] entnommen.

Alle Dichten sind als Vielfache von ein Amagat angegeben. Die Einheit 1 Amagat bedeutet die Dichte eines Gases bei 0°C und 1 Atm. Für Xenon entspricht sie $4,4927 \times 10^{-5}$ Mol/cm³ (Ref. [15]) und für Krypton $4,4738 \times 10^{-5}$ Mol/cm³ (Ref. [16]).

1. Gasförmiges Xenon

Die Messungen im gasförmigen Xenon wurden mit einem Spektrometer vom Blochschen Typus (Methode der gekreuzten Spulen) ausgeführt. Die ¹³¹Xe-Signale wurden nach der «Methode der Hohen Frequenz» [17] aufgenommen, da die Relaxationszeiten dieses Isotops von der Grössenordnung 0,1 sec sind [3, 4]. Das äussere Magnetfeld wurde also mit einer Frequenz moduliert, die gross gegenüber der inversen Relaxationszeit ist. Da das Isotop ¹²⁹Xe sehr lange Relaxationszeiten besitzt (10 bis 40 Min in den benutzten Proben [3, 4]), genügte hier die übliche niederfrequente Modulation.

Um die Verschiebung ΔH von ¹³¹Xe zu bestimmen, wurden die Resonanzfrequenzen von Proben verschiedener Dichte im gleichen äusseren Feld gemessen. Drifte des Magnetfeldes wurden eliminiert, indem jede Messung einer unbekanntes Frequenz durch die Bestimmung der Frequenz einer Referenzprobe eingeschlossen wurde.

Zur Bestimmung der magnetischen Momente der beiden Xenonisotope wurden abwechslungsweise die Resonanzfrequenzen des betreffenden Xenonisotops und die des Deuterons von schwerem Wasser im gleichen Magnetfeld gemessen. Das schwere Wasser enthielt zur optimalen Relaxierung einen Zusatz von FeCl₃·6H₂O (eine 0,01 molare Lösung). Eine eventuell dadurch bedingte Verschiebung der Deuteronfrequenz war nicht messbar. Xenon- und Deuteronproben waren von genau gleicher Form und wurden stets in die gleiche Position im Magnetfeld gebracht. Etwaige Drifte des äusseren Feldes konnten korrigiert werden.

2. Flüssiges und festes Xenon

Die Untersuchung der Verschiebung von ¹²⁹Xe in der flüssigen und festen Phase wurde mit einem Puls-Spektrometer (Ein-Spulen-Methode) ausgeführt, das im Gegensatz zur Anordnung der gekreuzten Spulen besonders geeignet ist, wenn bei von der Zimmertemperatur abweichenden Temperaturen gemessen werden soll.

Die Verschiebung ΔH wurde gemessen, indem ein 90°-Hochfrequenzpuls [18] auf die Xenonkerne wirkte und dann die Schwebungsfrequenz zwischen dem Signal freier Präzession, das dem Puls folgte, und einem willkürlichen aber stabilen Referenzsignal bestimmt wurde. Dieses Referenzsignal kann von einer Xenonprobe fester Dichte und Temperatur oder von einem Referenzoszillator stammen. Die Schwebungsfrequenz liefert dann direkt die in Hz gemessene Verschiebung ΔH .

In unseren ersten Messungen [9] wurde das Referenzsignal von einer Xenon-Gasprobe erhalten, die Zimmertemperatur und eine Dichte von 310 Amagat hatte. Die zu untersuchende Probe der Dichte ρ befand sich in einem Kryostat. Zunächst wurde exakte Resonanz für das Signal der Referenzprobe hergestellt, d.h. die Schwebungsfrequenz zwischen diesem Signal und dem kontinuierlich schwingenden Sender des Spektrometers war Null. Dann wurde die Kryostatprobe schnell an den Ort geschoben, den die Referenzprobe vorher eingenommen hatte, und die Schwebungsfrequenz zwischen dem Signal der Kryostatprobe und dem Oszillatorsignal gemessen. Diese Frequenz lieferte dann $\Delta H(\rho/310)$.

Bei weiteren Messungen [10] wurde nur *eine* Xenonprobe benutzt und das äussere Feld mittels einer Protonen-Kernresonanz stabilisiert. Die Verschiebung des lokalen Feldes in der untersuchten, gekühlten Probe folgte wieder aus der Schwebungsfrequenz zwischen dem Signal dieser Probe und dem Oszillatorsignal. Um jedoch die Fehler von ΔH zu verkleinern, wurde für jede Messtemperatur eine grosse Zahl von Schwebungssignalen in einem elektronischen Mittelungsgerät, einem «Computer of average transients», summiert. Dabei wurden die Xenonsignale kohärent, das unerwünschte Rauschen jedoch inkohärent addiert, so dass das Signal-Rauschen-Verhältnis sich vergrösserte, und zwar proportional zur Quadratwurzel aus der Anzahl der summierten Signale. Das Ergebnis der Mittelung wurde digital auf Papierstreifen gedruckt. Dadurch wurde die Bestimmung der Verschiebung bedeutend genauer und insbesondere auch die Abschätzung der Fehler zuverlässiger. Zufällige Fehler in der Einstellung des gewünschten äusseren Feldes und der Referenzfrequenz wurden teilweise eliminiert.

Es wurden zwei verschiedene Kryostaten benutzt. Im Kryostat I tauchte die Xenonprobe in Petroläther, das in einem Kupfergefäss enthalten war. Indem der Kontakt dieses Gefässes mit einem Bad aus flüssigem Stickstoff variiert wurde, konnte die Temperatur der Xenonprobe kontrolliert werden. Dieser Kryostat konnte für Temperaturen oberhalb 77°K benutzt werden.

Beim Kryostat II war die Xenonprobe in einem geschlossenen Kupfergefäss enthalten, das mit Heliumgas gefüllt werden konnte. Der obere Teil dieses Gefässes stand in Wärmekontakt mit einem Kältebad aus flüssigem Stickstoff oder Helium. Auf diese Weise wurde die Xenonprobe in Zeitintervallen abgekühlt, die sehr gross gegenüber allen Messzeiten waren. Der Temperaturbereich dieses Kryostaten reichte hinab bis zu 21°K.

Es wurden drei verschiedene Typen von Proben benutzt. Die Proben A und B waren von der bereits oben beschriebenen Art mit einem Volumen von etwa 0,2 cm³, sie unterschieden sich nur in der Dichte. Probe C hatte ein bedeutend grösseres Volumen (3,2 cm³). Das Xenon dieser Probe wurde beständig in der festen Phase gehalten, während in den Proben A und B das Xenon zwischen verschiedenen Messreihen wieder gasförmig wurde.

3. Krypton

Für die Untersuchung des Kryptions wurde wieder die Blochsche Methode der gekreuzten Spulen benutzt. Da auch ⁸³Kr wie ¹³¹Xe infolge seines Kernquadrupolmomentes Relaxationszeiten in der Grössenordnung 0,1 sec besitzt, wurde das Magnetfeld mit einer hohen Frequenz moduliert. Zur Messung der Verschiebung wurde bei

konstanter Senderfrequenz das Kernsignal auf einem x - y -Schreiber registriert. Der Unterschied der Resonanzfelder für Proben verschiedener Dichte gab direkt die Verschiebung ΔH .

Für einige erste Verschiebungsmessungen im flüssigen und festen Krypton wurden die Gasproben mit Stickstoffgas, dessen Temperatur kontrolliert werden konnte, gekühlt.

III. Ergebnisse und Diskussion

1. Verschiebung von ^{131}Xe in gasförmigem Xenon

a) Experimentelle Ergebnisse

Es wurde gefunden, dass die Verschiebung des lokalen magnetischen Feldes für ^{131}Xe wie beim ^{129}Xe proportional zur Dichte der Probe ist. Folglich ist es berechtigt, als Referenz die Dichte Null, d.h. das isolierte Atom, zu wählen. Figur 1 gibt die Resultate für zwei verschiedene Werte des äusseren Feldes H_0 . Die Messung bei $H_0 = 9,72$ kG diente zur Bestätigung der Annahme, dass auch beim ^{131}Xe die Verschiebung proportional zu H_0 ist. Man findet für $H_0 = 7,49$ kG:

$$\Delta H(\rho/0) = 4,60 \times 10^{-7} \rho H_0$$

und für $H_0 = 9,72$ kG:

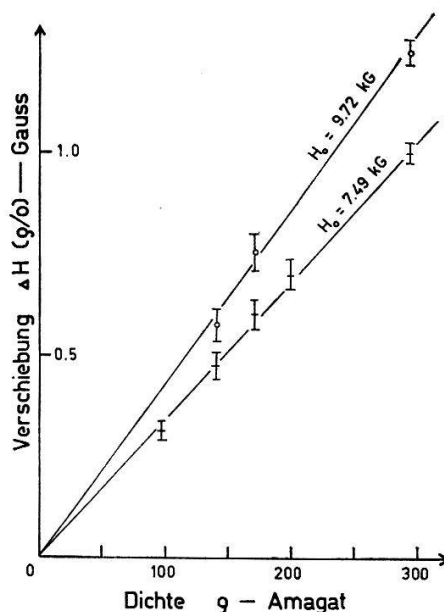
$$\Delta H(\rho/0) = 4,47 \times 10^{-7} \rho H_0.$$

Diese zweite Messung hat wegen der geringeren Zahl von Messpunkten natürlich ein kleineres Gewicht. Wir erhalten als gewogenes Mittel:

$$\Delta H(\rho/0) = (4,55 \pm 0,08) \times 10^{-7} \rho H_0.$$

Vergleichen wir dies mit unserem früheren Ergebnis [3, 4] für ^{129}Xe :

$$\Delta H(\rho/0) = (4,70 \pm 0,10) \times 10^{-7} \rho H_0,$$



Figur 1

Verschiebung von ^{131}Xe in Xenongas für 2 verschiedene Werte des äusseren magnetischen Feldes H_0 .

so stimmen innerhalb der Fehlergrenzen die Verschiebungen der beiden Xenonisotope überein. Als gemeinsames Mittel erhalten wir [8]:

$$\Delta H(\rho/0) = (4,63 \pm 0,13) \times 10^{-7} \rho H_0. \quad (1)$$

Wir können also schliessen, dass die Verschiebung des lokalen Feldes nur durch das äussere Magnetfeld und die Elektronenhülle, nicht aber durch den Kern bedingt ist. Es handelt sich also um einen rein elektronischen Effekt.

HUNT und CARR [5, 6] untersuchten unabhängig von uns die Verschiebung von ^{129}Xe im gasförmigen und flüssigen Xenon. Sie erhielten

$$\Delta H(\rho/0) = (4,22 \pm 0,05) \times 10^{-7} \rho H_0.$$

Leider weicht dieser Wert, wenn auch nur geringfügig, von unserem Ergebnis Gleichung (1) ab. Die Ursache dieses Unterschiedes konnte bislang nicht gefunden werden. Da HUNT und CARR sowohl in der gasförmigen als auch in der flüssigen Phase gemessen haben, für letztere aber eine grössere Änderung der Verschiebung mit der Dichte gefunden wurde (siehe weiter unten), so wäre von diesen Autoren eher ein grösserer Wert als der zitierte zu erwarten gewesen.

Sowohl unser als auch HUNT und CARRS Ergebnis stimmt grössenordnungsmässig mit dem Resultat einer theoretischen Berechnung der Verschiebung durch ADRIAN [19] überein. Diese Theorie wollen wir jetzt skizzieren.

b) Vergleich mit theoretischen Berechnungen

ADRIAN betrachtet zwei Xenonatome für die Dauer eines Zusammenstosses als zweiatomiges Molekül. In getrennten Rechnungen wird der Einfluss der langreichweitigen, anziehenden van-der-Waals-Kräfte und der kurzreichweitigen, abstossenden Austauschkräfte auf die Wellenfunktionen der zusammenstossenden Moleküle untersucht. Bis zur 2. Ordnung werden solche Störterme der Energie des Xenonmoleküls berechnet, die linear sowohl im magnetischen Kernmoment als auch im äusseren Feld sind. Dabei zeigt sich, dass der von den van-der-Waals-Kräften herührende Beitrag verschwindend klein ist. Die Austauschkräfte hingegen bewirken, dass eine durch das äussere Magnetfeld verursachte Bahn polarisation der Elektronenhülle des Atoms A im Xenonmolekül auf das Atom B übertragen wird, so dass am Kernort von B ein zusätzliches Magnetfeld resultiert. Die *momentane* Verschiebung des magnetischen Feldes am Ort von Atom B , wenn Atom A sich im Abstand R befindet, ist nach ADRIAN

$$\Delta H_{mom}(R) = \frac{16 H_0 \beta^2}{\Delta E} \langle r^{-3} \rangle [S_{\sigma\sigma}(R) + S_{\pi\pi}(R)]^2. \quad (2)$$

Hier bedeutet β das Bohrsche Magneton, ΔE einen passend gewählten Mittelwert der elektronischen Anregungsenergien. $\langle r^{-3} \rangle$ ist der Erwartungswert von r^{-3} , wo r den Abstand eines $5p$ -Elektrons (des äussersten Elektrons) vom Kern darstellt. $S_{\sigma\sigma}$ ist das Überlappungsintegral derjenigen $5p$ -Wellenfunktionen der Atome A und B , die längs der Verbindungsgeraden der beiden Atome gerichtet sind. $S_{\pi\pi}$ ist das entsprechende Integral für die senkrecht sowohl zur Verbindungsgeraden als auch zum Magnetfeld stehende Achse. Steht hingegen das Magnetfeld nicht senkrecht zur Verbindungsgeraden sondern bildet mit ihr einen Winkel Θ , so erscheint auf der rechten Seite von Gleichung (2) noch ein Faktor $\sin^2\Theta$.

Die numerische Auswertung von Gleichung (2) ergibt nach ADRIAN

$$\Delta H_{mom}(R) = H_0 A \exp[-Z(R-b)] \sin^2\Theta \quad (3)$$

mit $A = 7,82 \times 10^{-5}$, $Z = 2,506 \text{ \AA}^{-1}$ und $b = 3,930 \text{ \AA}$. Der Abstand R der Atome wird in \AA gemessen.

Die *beobachtbare* Verschiebung ΔH erhält man aus (3) durch Mittelung über alle Typen von Zusammenstößen. Wie in der statistischen Mechanik üblich, wird dieses Zeitmittel durch ein Ensemblemittel ersetzt:

$$\Delta H = \varrho \int \Delta H_{mom}(R) \exp(-U(R)/kT) d\tau. \quad (4)$$

Hier bedeutet $U(R)$ die Wechselwirkungsenergie eines Paares von Xenonatomen und ϱ die Dichte der Probe.

Der mathematischen Flexibilität wegen benutzte ADRIAN für $U(R)$ ein modifiziertes Buckingham Potential und erhielt für Zimmertemperatur als Verschiebung

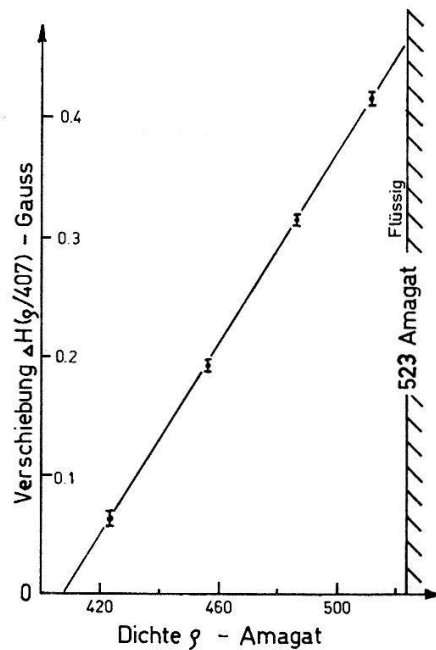
$$\Delta H_{theor} = 2,85 \times 10^{-7} \varrho H_0.$$

Wenn auch nur grössenordnungsmässig Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen besteht, was auf Grund der gemachten Näherungen nicht verwunderlich ist, so darf aber doch geschlossen werden, dass es Austauschkräfte sind, die für die beobachtete magnetische Verschiebung verantwortlich sind.

2. Verschiebung von ^{129}Xe in flüssigem und festem Xenon

a) Experimentelle Ergebnisse

Die wichtigsten Ergebnisse der Verschiebungsmessungen für ^{129}Xe in der flüssigen und festen Phase sind in den Figuren 2 und 3 dargestellt [10]. Sie wurden alle mit



Figur 2

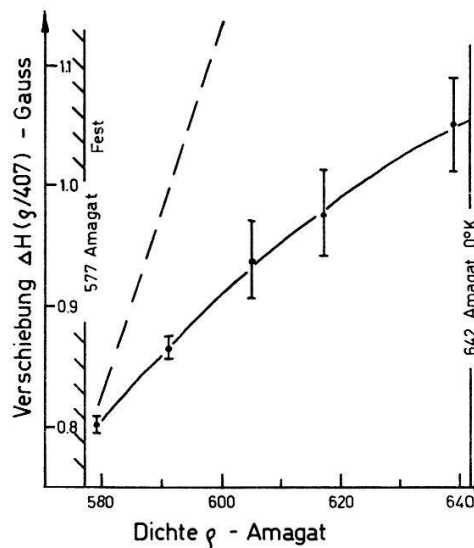
Verschiebung von ^{129}Xe in flüssigem Xenon für $H_0 = 7,10 \text{ kG}$. Die ausgezogene Gerade wurde den experimentellen Punkten angepasst.

Probe *A* und Kryostat II gewonnen, also unter den günstigsten Bedingungen für Probengröße und Feldhomogenität und mit den zuverlässigsten Temperaturmessungen.

Für die flüssige Phase wurde wieder eine lineare Abhängigkeit der Verschiebung ΔH von der in Amagat gemessenen Dichte ρ gefunden:

$$\Delta H(\rho/407) = -2,306 \times 10^{-4} H_0 + 5,66 \times 10^{-7} \rho H_0. \quad (5)$$

Die Referenz, die einer Flüssigkeitsprobe der Dichte 407 Amagat entspricht, war durch die willkürliche Frequenz des Oszillators gegeben. Die durch (5) dargestellte Gerade passiert innerhalb von $\pm 0,002$ G die Messpunkte. Der Anstieg dieser Geraden ist um etwa 20% bzw. 35% grösser als jener, der bisher für das Gas [3, 4, 8] bzw. für Gas und Flüssigkeit [5, 6] bestimmt wurde. Es ist also zu vermuten, dass die Änderung der Verschiebung mit der Dichte, also $\partial\Delta H/\partial\rho$, unterschiedliche Werte in der gasförmigen und flüssigen Phase besitzt. Eine theoretische Berechnung der Verschiebung für die flüssige Phase wurde noch nicht ausgeführt. Sie müsste vermutlich detaillierter als Adrians Theorie ausgeführt werden und insbesondere den Strukturunterschied von Flüssigkeit und Gas berücksichtigen, um Unterschiede in $\partial\Delta H/\partial\rho$ von 20 bis 35% erklären zu können.



Figur 3

Verschiebung von ^{129}Xe in festem Xenon für $H_0 = 7,10$ kG. Die ausgezogene Kurve stellt eine an der Dichte quadratische Anpassung an die experimentellen Punkte dar. Die gestrichelte Gerade gibt die Ergebnisse der NORBERG-Gruppe für ^{131}Xe wieder.

Unsere ersten Verschiebungs-Messungen in der festen Phase [9] mit dem Kryostat I und ohne «Computer of average transients» hatten ebenfalls eine lineare Abhängigkeit der Verschiebung von der Dichte ergeben. Wir fanden

$$\partial\Delta H/\partial\rho = (5,3 \pm 0,3) \times 10^{-7} H_0. \quad (6)$$

Messungen bei verschiedenen Feldstärken zeigten die Proportionalität von ΔH und H_0 .

Unsere verbesserten Messungen in der festen Phase (Fig. 3) waren genügend genau, um zu zeigen, dass die Verschiebung durch eine *lineare* Funktion der Dichte nicht gut

beschrieben wird. Passt man hingegen den experimentellen Punkten eine in der Dichte quadratische Kurve an, so erhält man:

$$\Delta H(\varrho/407) = -15,98 \times 10^{-4} H_0 + 5,10 \times 10^{-6} \varrho H_0 - 3,71 \times 10^{-9} \varrho^2 H_0. \quad (7)$$

Diese Kurve passiert innerhalb von $\pm 0,006$ G durch jeden Messpunkt, stellt also eine gute Anpassung dar. Man erhält daraus für 161 °K ($\varrho = 577$ Amagat) einen Wert

$$\partial \Delta H / \partial \varrho = 8,0 \times 10^{-7} H_0$$

und für 21 °K ($\varrho = 639$ Amagat)

$$\partial \Delta H / \partial \varrho = 3,5 \times 10^{-7} H_0.$$

Unser früherer, weniger genaue Wert $5,3 \times 10^{-7} H_0$ für die feste Phase oberhalb 77 °K stellt also etwa das Mittel dieser beiden Werte für 21 und 161 °K dar.

Statt die Flüssigkeitsprobe von 407 Amagat als Referenz zu nehmen, können alle Verschiebungen auch auf das isolierte Atom, d. h. praktisch ein sehr verdünntes Gas, bezogen werden. Wir könnten dazu unsere ersten Verschiebungs-Messungen in der festen Phase [9] benutzen, die alle bezüglich einer 310 Amagat Gas-Probe gemessen wurden. Wir wollen jedoch unsere genaueren Messungen (Fig. 3) verwenden, müssen dann allerdings auf Messungen von STREEVER und CARR [2] und von HUNT und CARR [6] zurückgreifen. Diese Autoren bestimmten die Verschiebung $\Delta H(480/0)$ einer 480-Amagat-Flüssigkeitsprobe gegenüber dem extrem verdünnten Gas. Sie fanden

$$(0,94 \pm 0,05) \text{ G für } H_0 = 4,85 \text{ kG}$$

$$(1,64 \pm 0,05) \text{ G für } H_0 = 8,06 \text{ kG}$$

$$(2,41 \pm 0,05) \text{ G für } H_0 = 12,2 \text{ kG.}$$

Aus diesen drei Werten folgt eine mittlere Verschiebung

$$\Delta H(480/0) = (2,02 \pm 0,05) \times 10^{-4} H_0.$$

Mittels Gleichung (5) berechnet man

$$\Delta H(480/407) = (0,41 \pm 0,01) \times 10^{-4} H_0.$$

Also wird

$$\Delta H(407/0) = \Delta H(480/0) - \Delta H(480/407) = (1,61 \pm 0,06) \times 10^{-4} H_0.$$

Dieses Ergebnis ist den Werten in den Gleichungen (5) und (7) zu addieren, um die auf die Dichte Null bezogenen Verschiebungen zu erhalten:

$$\Delta H(\varrho/0)_{\text{flüssig}} = (-0,70 \pm 0,06) \times 10^{-4} H_0 + 5,66 \times 10^{-7} \varrho H_0, \quad (8)$$

$$\Delta H(\varrho/0)_{\text{fest}} = (-14,37 \pm 0,06) \times 10^{-4} H_0 + 5,10 \times 10^{-6} \varrho H_0 - 3,71 \times 10^{-9} \varrho^2 H_0. \quad (9)$$

Somit ist für eine feste Probe bei 0 °K (642 Amagat) in einem äusseren Feld von 10 kG das mittlere lokale magnetische Feld um $(3,08 \pm 0,08)$ G grösser als für ein isoliertes Atom. In Figur 4 ist unter Benutzung der Gleichungen (1), (8) und (9) die *relative*

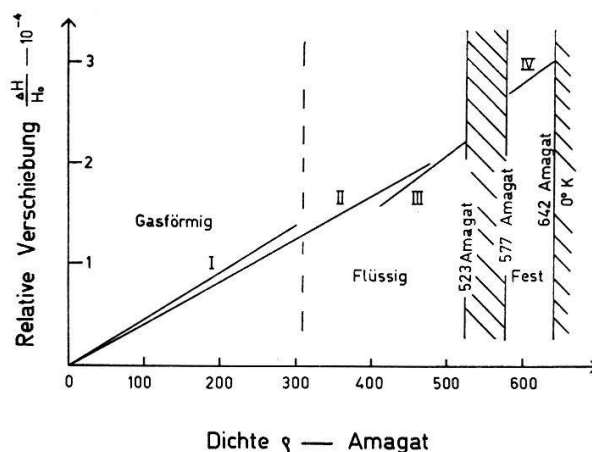
Verschiebung $\Delta H/H_0$ für alle drei Phasen dargestellt, die somit unsere Ergebnisse zusammenfasst.

Der Phasenübergang «flüssig-fest» ist mit einem Sprung der Verschiebung verbunden. Diese Diskontinuität von $(0,33 \pm 0,02)$ G bei $H_0 = 7,1$ kG ist nicht einfach durch die Änderung der Dichte beim Phasenwechsel bedingt. Falls man die Verschiebung in unterkühltem, flüssigem Xenon durch Gleichung (5) beschreiben könnte, dann wäre die Verschiebung der unterkühlten, *flüssigen* Probe für 576 Amagat, d. h. für die Dichte des festen Xenons am Tripelpunkt, um $(0,13 \pm 0,02) \times 10^{-4} H_0$ kleiner als die Verschiebung der *festen* Probe bei gleicher Dichte.

b) Vergleich mit Messungen anderer Autoren

Wir wollen jetzt unsere Ergebnisse mit denen der Arbeitsgruppe unter R. E. NORBERG in St. Louis vergleichen. Jene Gruppe führte die ersten Verschiebungsmessungen im festen Xenon aus. YEN und NORBERG [20] untersuchten das lokale Feld am Ort der ^{131}Xe -Kerne für einen festen Wert des äusseren Feldes. Sie beobachteten eine lineare Änderung der Verschiebung mit der Dichte und erhielten

$$\partial\Delta H/\partial\rho = 20,4 \times 10^{-7} H_0.$$



Figur 4

Zusammenstellung der relativen Verschiebungen für Xenon in allen drei Phasen.

- | | |
|--|---|
| I: ^{129}Xe und ^{131}Xe im Gas [8]. | III: ^{129}Xe in flüssigem Xenon [10]. |
| II: ^{129}Xe in Gas und Flüssigkeit [6]. | IV: ^{129}Xe in festem Xenon [10]. |

Als wir diese Messungen am Isotop ^{129}Xe fortsetzten und auch die Proportionalität zwischen Verschiebung und äusserem Feld nachweisen wollten, fanden wir einen nahezu viermal kleineren Wert für die Änderung der Verschiebung mit der Dichte (siehe Gleichung (6)). In der Folge setzte die Gruppe WARREN und NORBERG ihre Untersuchungen fort [21, 22] und erhielt für ^{131}Xe

$$\text{in der festen Phase: } \partial\Delta H/\partial\rho = (18,2 \pm 1,1) \times 10^{-7} H_0,$$

$$\text{in der flüssigen Phase: } \partial\Delta H/\partial\rho = (5,1 \pm 0,5) \times 10^{-7} H_0.$$

Der letzte Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit unserem Wert $5,66 \times 10^{-7} H_0$ aus Gleichung (5) überein. Jedoch besteht weiterhin eine grosse Diskrepanz zwischen den Ergebnissen für die feste Phase, wie es Figur 3 anschaulich zeigt, in der WARREN

und NORBERGS Ergebnis als gestrichelte Kurve dargestellt ist. Die St. Louis-Gruppe beobachtete einerseits eine lineare Abhängigkeit der Verschiebung von der Dichte im Gegensatz zu der von uns gefundenen quadratischen Beziehung und fand andererseits einen Wert für $\partial\Delta H/\partial\rho$, der rund dreimal grösser ist als ein mittlerer Wert $\overline{\partial\Delta H/\partial\rho}$, den man aus unserer quadratischen Abhängigkeit berechnet.

Was ist die Ursache dieser Diskrepanz? Äusserst unwahrscheinlich ist es, dass die Verschiedenheit der benutzten Isotope, ^{131}Xe bei der NORBERG-Gruppe und ^{129}Xe bei uns, dafür verantwortlich ist. Denn die Messungen in der gasförmigen und flüssigen Phase zeigten, dass die Verschiebung ein elektronischer Effekt ist. Es wurde auch nachgewiesen, dass geringe Spuren einer paramagnetischen Verunreinigung durch Sauerstoff in den Proben den Wert von ΔH nicht beeinflussen [9].

Obwohl beide Arbeitsgruppen etwas verschiedene Methoden verwandten, um das äussere Feld zu kontrollieren und die Verschiebung zu messen, stimmen die Ergebnisse beider Gruppen für die *flüssige* Phase überein. Für die feste Phase, wo jede Gruppe die *gleichen* Methoden wie für die flüssige Phase benutzte, besteht hingegen die erwähnte Diskrepanz. Daraus mag geschlossen werden, dass der Unterschied der Ergebnisse nicht durch diese verschiedenen Methoden der Verschiebungs-Messung und der Feld-Kontrolle bedingt ist.

Wir haben die Messung und Kontrolle unserer Temperaturen geprüft. In einer Messreihe wurde wieder der Kryostat I benutzt, in dem die Temperaturgradienten nach Grösse und Richtung und auch die Abkühlgeschwindigkeiten verschieden sind von den entsprechenden Grössen im Kryostat II. Es wurde eine mittlere Änderung der Verschiebung mit der Dichte in der festen Phase von $6,0 \times 10^{-7} H_0$ gefunden, ein Wert, der zwischen dem niedrigsten und höchsten Wert der in Figur 3 dargestellten Messreihe liegt. Die Fehlergrenzen waren beträchtlich kleiner als die zu verstehende grosse Diskrepanz. Wir haben also keinen Hinweis, dass Unterschiede in der «Temperaturgeschichte» die Diskrepanz erklären könnten.

In einer weiteren Messreihe mit dem Kryostat I wurde statt der bislang benutzten Proben A und B, die gleiche Form und gleiches Volumen aber verschiedene Dichten in der Gasphase hatten, die Probe C verwandt, deren Volumen dem der Proben der NORBERG-Gruppe gleich war. Das Ergebnis dieser Messreihe, $\partial\Delta H/\partial\rho = 5,6 \times 10^{-7} H_0$, ist wieder in Übereinstimmung mit unseren bisherigen Resultaten aber unverträglich mit den Beobachtungen der NORBERG-Gruppe. Wir müssen schliessen, dass Variationen in der Probengrösse ebenfalls nicht zur Erklärung der besagten Diskrepanz herangezogen werden können.

Man könnte folglich vermuten, dass es Unterschiede in der mikroskopischen Struktur des kristallisierten Xenons sind, welche die verschiedenen Ergebnisse der beiden Arbeitsgruppen bedingen. Es wurden optische und Röntgen-Untersuchungen der festen Proben unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt [23]. Bislang konnten sie aber keine Erklärung der Diskrepanz bringen.

c) Vergleich mit theoretischen Berechnungen

Ausgehend von ADRIANS Theorie der Verschiebung des lokalen magnetischen Feldes in gasförmigem Xenon, berechneten LURIE, FELDMAN und HORTON [24] die Verschiebung in festem Xenon in folgender Weise. Xenon kristallisiert in kubisch-

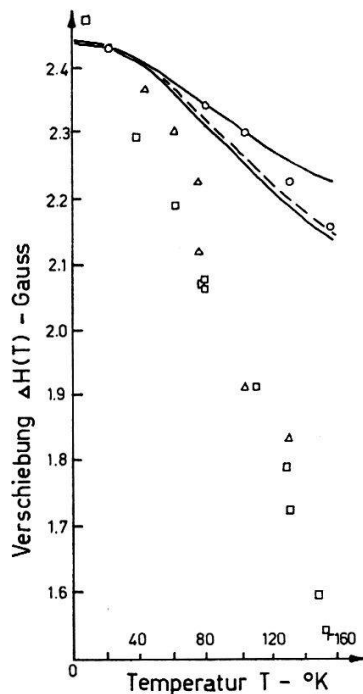
flächenzentrierter, dichtester Kugelpackung. Zwei nächste Nachbarn dieses Gitters werden als «zweiatomiges Molekül» angesehen, auf das ADRIANS Ergebnis für die momentane Verschiebung, also Gleichung (3) von Seite 373, angewandt wird. Korrelationen in den Bewegungen der 12 nächsten Nachbarn eines gegebenen Atoms, für das die Verschiebung berechnet werden soll, werden vernachlässigt und ihr Einfluss auf die Verschiebung also nicht berücksichtigt. Die Wechselwirkung zwischen dem gegebenen Atom und jedem seiner nächsten Nachbarn wird unabhängig von den übrigen behandelt. Gitterschwingungen werden in der quasiharmonischen Näherung berücksichtigt, d. h. die Atome schwingen harmonisch um ihre Gleichgewichtslage, während der Kristall sich ausdehnt. Der Effekt der thermischen Ausdehnung wird aus experimentellen Daten berechnet.

Das Ergebnis der so berechneten Verschiebung für festes Xenon ist unter anderem proportional dem Parameter A aus Gleichung (3), der sich aus ADRIANS näherungsweise Berechnung von Überlappungsintegralen zwischen den Wellenfunktionen benachbarter Xenonatome ergab. Mit dem so bestimmten Wert $A = 7,82 \times 10^{-5}$ erhielt ADRIAN den oben zitierten Wert $\Delta H_{theor} = 2,85 \times 10^{-7} \rho H_0$ für die gasförmige Phase. Wollte man Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentellen Werten erzwingen, so müsste man $A = 1,18 \times 10^{-4}$ wählen, um HUNT und CARRS Resultat $\Delta H = 4,3 \times 10^{-7} \rho H_0$ zu erhalten, und $A = 1,27 \times 10^{-4}$, um unser Ergebnis $\Delta H = 4,63 \times 10^{-7} \rho H_0$ zu bekommen. So lag es nahe, für die Berechnung der Verschiebung im festen Xenon nicht ADRIANS Wert für A sondern einen dieser durch Anpassung gewonnenen Werte, also 1,18 bzw. $1,27 \times 10^{-4}$, zu benutzen. Dadurch wird der Absolutwert, nicht aber die Temperaturabhängigkeit der Verschiebung geändert. Eine dritte Möglichkeit, A zu wählen, besteht darin, den theoretisch berechneten Wert ΔH für den Festkörper mit unserem experimentellen Ergebnis Gleichung (7) zu vergleichen und daraus A zu bestimmen. LURIE et al. erhielten auf diese Weise $A = 1,07 \times 10^{-4}$. Da ziemlich gute Übereinstimmung zwischen dem zweiten (1,18 bzw. $1,27 \times 10^{-4}$) und dem dritten Wert ($1,07 \times 10^{-4}$) besteht, ist zu vermuten, dass ein einziger Wert für A die Verschiebung in allen drei Phasen erfasst.

In der Figur 5, die der Arbeit von LURIE et al. entnommen wurde, werden die theoretischen Berechnungen dieser Autoren mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Alle Daten sind so normiert, dass sie für 21 °K und $H_0 = 7100$ G übereinstimmen. Die Temperaturabhängigkeit wird dadurch nicht gestört. Die Kreise \circ stellen unsere Ergebnisse [10] dar, die Dreiecke Δ jene von YEN und NORBERG [20] und die Quadrate \square jene von WARREN und NORBERG [22]. Die Kurven sind theoretische Resultate von LURIE et al. [24]. Sie unterscheiden sich im benutzten Wert für A und im Potential, das für die zwischen-atomare Wechselwirkung angenommen wurde. Der oberen, ausgezogenen Kurve liegt ein Buckingham 13-6 Potential und ADRIANS Wert für A zugrunde. Die gestrichelte Kurve wurde mit einem Lennard-Jones 13-6 Potential und $A = 1,07 \times 10^{-4}$ erhalten, die untere feste Kurve ebenfalls mit einem Lennard-Jones Potential aber mit $A = 1,18 \times 10^{-4}$. Da nach LURIE et al. die Wahl des Potentials nur sehr geringfügigen Einfluss auf die Verschiebung hat, rühren die in Figur 5 zu sehenden Unterschiede zwischen der oberen und unteren Kurve in der Hauptsache von den verschiedenen Werten von A her.

Bei höheren Temperaturen folgt die theoretische Kurve eindeutig unseren experimentellen Ergebnissen. Nach LURIE et al. könnte man die experimentellen Daten der

NORBERG-Gruppe durch eine theoretische Phase nur erfassen, wenn man $A \approx 2,8 \times 10^{-4}$ für die feste Phase und dann $A = 1,18 \times 10^{-4}$ für die flüssige Phase wählen würde. Wie bereits erwähnt, ist aber eine solche Wahl von A recht unplausibel. Somit stellen die theoretischen Berechnungen eine gewisse Bekräftigung unserer Ergebnisse dar.



Figur 5

Reproduktion aus [24]. Vergleich von experimentellen und theoretischen Ergebnissen für die Verschiebung von Xe in festem Xenon für $H_0 = 7,1$ kG. Alle Werte sind auf $T = 21$ °K normiert.

○ Unsere Werte [10]. △ Ergebnisse von YEN und NORBERG [20].

□ Resultate von WARREN und NORBERG [22].

Kurven: theoretische Werte von LURIE et al. [24], siehe Seite 378 (III.2.c).

Dass alle Messungen nicht mit demselben Xenonisotop ausgeführt wurden, ist nicht von Bedeutung. Eine theoretische Berechnung hat gezeigt, dass eine Änderung der Isotopenmasse einen vernachlässigbaren Effekt auf die Verschiebung hat. Mit diesem Befund ist unser experimentelles Ergebnis aus der Gasphase – gemeinsamer Wert ΔH für beide Isotope – im Einklang.

LURIE et al. weisen daraufhin, dass die theoretischen Berechnungen noch in einiger Hinsicht zu verbessern sind: Berücksichtigung sowohl der Korrelation der Bewegungen der verschiedenen nächsten Nachbaratome als auch anharmonischer Schwingungseffekte und eine genauere Herleitung der Gleichung (3) aus RAMSEYS [7] allgemeinem Ergebnis für die chemische Verschiebung. Diese verschiedenen Effekte können Beiträge zu ΔH liefern, die von der Größenordnung der Abweichung unserer experimentellen Daten von den theoretischen Kurven sind. Somit stellen Messungen der Verschiebung des lokalen magnetischen Feldes wertvolle Ergänzungen der Informationen dar, die bislang nur von Messungen z. B. der spezifischen Wärme und der thermischen Ausdehnung kommen.

3. Verschiebung von ^{83}Kr

a) Experimentelle Ergebnisse

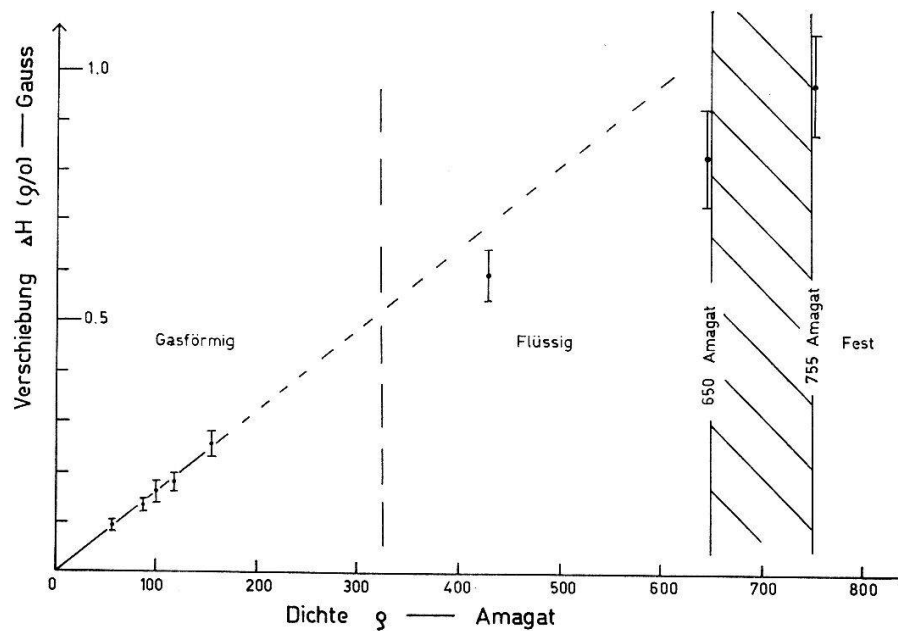
Die Resultate der Verschiebungsmessungen am ^{83}Kr sind in Figur 6 wiedergegeben [11]. Da für die Gasphase die Verschiebung innerhalb der Messgenauigkeit linear mit der Dichte wächst, wurde als Referenz die Dichte Null gewählt. Man erhält somit:

$$\Delta H(\rho/0) = (1,31 \pm 0,15) \times 10^{-7} \rho H_0. \quad (10)$$

Es wurde angenommen, dass wie beim Xenon die Verschiebung dem äusseren Feld H_0 proportional ist. Diese Verschiebung von ^{83}Kr ist etwa dreimal kleiner als die für Xenon.

Die Verschiebung im flüssigen und festen Krypton wurde bezüglich einer Gasprobe gemessen. Die relativ grossen Fehler rühren daher, dass wegen des kleinen gyromagnetischen Verhältnisses ein ziemlich grosses äusseres Feld notwendig war, dessen beträchtliche Inhomogenität die Signale verbreiterte.

Ob in der flüssigen Phase die Verschiebung ebenfalls linear mit der Dichte wächst, ist auf Grund dieser ersten Messungen noch nicht zu sagen. Jedoch scheint die mittlere Änderung der Verschiebung in der flüssigen Phase kleiner zu sein als in der gasförmigen, was im Gegensatz zum umgekehrten Sachverhalt beim Xenon stehen würde.



Figur 6

Verschiebung von ^{83}Kr für $H_0 = 12,19 \text{ kG}$. Die ausgezogene Gerade stellt eine Anpassung an die experimentellen Punkte der Gasphase dar.

Beim Übergang vom flüssigen zum festen Krypton nahm die Signalgrösse um fast eine Grössenordnung ab, und das Signal wurde stark verbreitert. Dies könnte durch eine grosse Quadrupolwechselwirkung im Festkörper bedingt sein. Unterhalb 105°K (761 Amagat) konnte kein Signal mehr beobachtet und somit das Verhalten der Verschiebung nicht weiter untersucht werden. Es sind Experimente mit einem Krypton-Einkristall geplant.

b) Theoretische Berechnungen für das Gas

LURIE und HORTON [25] berechneten die Verschiebung im festen Krypton, indem sie die Methode von LURIE et al. [24] für die Berechnung im festen Xenon benutzten. Ausgangspunkt war wieder ADRIANS Gleichung für die *momentane* Verschiebung des lokalen Feldes am Ort eines Edelgasatoms, wenn sich ein gleiches Atom im Abstand R befindet (siehe Gleichung (2) von Seite 372). LURIE und HORTONS Auswertung dieser Gleichung für Krypton ergab für die momentane Verschiebung als Funktion der Temperatur T :

$$\Delta H(T)_{mom} = A H_0 \exp(-Z R(T)) \sin^2 \Theta \quad (11)$$

R wird in Å gemessen und die Parameter sind $A = 2,06$ und $Z = 3,0093 \text{ \AA}^{-1}$. Θ ist wieder der Winkel zwischen der Molekülachse und der Richtung des äusseren Feldes.

Gleichung (11) können wir benutzen, um durch Mittelung über das statistische Ensemble die Verschiebung im Krypton-Gas zu berechnen, wie es durch Gleichung (4) vorgeschrieben wird. Wir führen die Rechnung aus für zwei Typen des zwischenatomaren Wechselwirkungspotentials $U(R)$.

Das LENNARD-JONES 12-6 Potential

$$U(R) = 4 \varepsilon [(\sigma/R)^{12} - (\sigma/R)^6]$$

gibt eine relativ einfache und realistische Beschreibung der Wechselwirkung zwischen sphärischen, nicht-polaren Atomen. Wir benutzen die aus den experimentellen Isothermen des Kryptons berechneten Parameter [16]

$$\varepsilon/k = 164,41 \text{ }^\circ\text{K}, \quad \sigma = 3,685 \text{ \AA}.$$

Damit erhalten wir für die beobachtbare Verschiebung im Krypton-Gas

$$\Delta H_{L-J} = 7,5 \times 10^{-8} \varrho H_0. \quad (12)$$

Das MUNN-SMITH Potential [26]

$$U(R) = \frac{4 \varepsilon \sigma}{R} \sum_{j=0}^3 C_{2j} \left\{ \left(\frac{R}{\sigma} \right)^{2j} \exp \left[4 \left(1 - \frac{R^2}{\sigma^2} \right) \right] - 1 \right\}$$

wurde speziell für die Edelgase in der gasförmigen Phase mit Parametern hergeleitet, die durch Anpassung an experimentelle Daten von Viskositäts-, Wärmeleitfähigkeits- und Diffusionsmessungen bestimmt werden können. Es ist [26] $C_0 = 3,172$, $C_2 = -6,802$, $C_4 = 6,721$, $C_6 = -2,491$ und speziell für Krypton

$$\sigma = 3,54 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad \varepsilon/k = 215,5 \text{ }^\circ\text{K}.$$

Mit diesen Parametern erhalten wir

$$\Delta H_{M-S} = 1,77 \times 10^{-7} \varrho H_0. \quad (13)$$

Dieser Wert kommt unserem experimentellen Ergebnis (Gleichung (10))

$$\Delta H_{exp} = (1,31 \pm 0,15) \times 10^{-7} \varrho H_0$$

am nächsten: ΔH_{M-S} liegt nur 35% über ΔH_{exp} während ΔH_{L-J} etwa 57% des experimentellen Wertes beträgt.

Wir dürfen hieraus schliessen, dass ADRIANS Theorie der Verschiebung des lokalen Feldes in ihren wesentlichen Zügen richtig ist, da sie sowohl für Xenon als auch für Krypton zu richtigen Ergebnissen führt und somit die Übereinstimmung im Falle des Xenons nicht zufällig sein dürfte. Die Austauschkräfte, die bei der Überlappung der Elektronenhülle zweier zusammenstossender Edelgasatome wirksam werden, sind also für die Verschiebung des lokalen Feldes verantwortlich.

Da die Wahl des Wechselwirkungspotentials das theoretische Resultat empfindlich beeinflusst, ist zu vermuten, dass im Falle des Xenon-Gases die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie sich verbessern lässt, wenn statt des von ADRIAN benutzten modifizierten Buckingham Potentials ebenfalls das Munn-Smith-Potential herangezogen wird¹⁾.

c) Vergleich des Ergebnisses für festes Krypton mit der Theorie

Wie bereits erwähnt, berechneten LURIE und HORTON [25] die Verschiebung im festen Krypton. Für eine Probe, deren Dichte gerade oberhalb der des Schmelzpunktes liegt, also etwa 750 Amagat, erhielten sie eine Verschiebung von 0,66 G bezüglich des isolierten Atoms in einem äusseren Felde von 7100 G. Nehmen wir wieder Proportionalität zwischen Verschiebung und äusserem Feld an, so würde man für $H_0 = 12,19$ kG (die von uns benutzte Feldstärke) eine Verschiebung von 1,13 G erwarten. Unser experimenteller Wert ist $(0,97 \pm 0,10)$ G. Die Übereinstimmung ist also nur schwach. Jedoch scheint die Theorie wegen der im Krypton stärker als im Xenon vorhandenen anharmonischen Schwingungseffekte noch modifiziert zu werden [27]; ferner sind weitere Messungen im festen Krypton erforderlich. Ein besserer Vergleich steht also noch aus.

4. Einfluss der Verschiebung auf die Bestimmung der magnetischen Momente

Die Bestimmung der magnetischen Kerndipolmomente der Xenonisotope und des ^{83}Kr mit der Methode der magnetischen Kernresonanz fand zu einer Zeit statt, als die Existenz der Verschiebung des lokalen magnetischen Feldes noch nicht bekannt war. Die Messungen wurden mit Gasproben unter teilweise hohem Druck ausgeführt. Die auf diese Weise erhaltenen Momente beziehen sich also nicht auf das isolierte Atom. Für Xenon haben wir die Messungen wiederholt [8], für Krypton ist die infolge der Verschiebung bedingte Korrektur kleiner als der Fehler [11].

a) Xenon

Für Werte des Magnetfeldes zwischen 3,9 und 9,7 kG haben wir folgende Frequenzverhältnisse gemessen:

$$\nu(^{129}\text{Xe}, \varrho)/\nu(D) = (1,801\ 92 \pm 0,000\ 02) + 8,4 \times 10^{-7} \varrho,$$

$$\nu(^{131}\text{Xe}, \varrho)/\nu(D) = (0,534\ 155 \pm 0,000\ 003) + 2,45 \times 10^{-7} \varrho,$$

¹⁾ Dies hat sich nicht bestätigt. Mittels des Munn-Smith-Potentials berechneten wir für die Verschiebung im Xenon-Gas $\Delta H_{M-S} = 6,36 \times 10^{-7} \varrho H_0$. Dieser Wert liegt 37% über, während ADRIANS Wert 38% unter unserem experimentellen Resultat (1) liegt.

wobei D für Deuteron steht. Der von der Dichte unabhängige Term stellt das auf die Dichte Null extrapolierte Frequenzverhältnis dar, dessen Fehler den Bereich angibt, in dem alle Einzelmessungen lagen. Der die Dichte der Xenonprobe enthaltende Term ist der Wert von

$$\frac{\nu(\text{Xe})}{\nu(\text{D})} 4,63 \times 10^{-7}. \quad (14)$$

Die Berechnung der magnetischen Momente erfolgte mit den von der Dichte unabhängigen Termen nach der Beziehung

$$\mu(\text{Xe}) = \mu(P) \frac{\mu(\text{D})}{\mu(P)} \frac{\nu(\text{Xe})}{\nu(\text{D})} \frac{I(\text{Xe})}{I(\text{D})}$$

Hier bedeutet I den Kernspin und P steht für Proton.

Mit den numerischen Werten

$$\mu(P) = (2,792\ 68 \pm 0,000\ 03) \text{ Kernmagnetone [28]},$$

$$\mu(P)/\mu(D) = (3,257\ 199\ 9 \pm 0,000\ 001\ 2) [29]$$

ergaben sich als diamagnetisch unkorrigierte magnetische Momente:

$$\mu(^{129}\text{Xe}) = (-0,772\ 472 \pm 0,000\ 012) \text{ Kernmagnetone},$$

$$\mu(^{131}\text{Xe}) = (+0,686\ 966 \pm 0,000\ 009) \text{ Kernmagnetone}.$$

Vergleichen wir dies mit den bisherigen Werten für die Momente!

PROCTOR und YU [30] bestimmten

$$\mu(^{129}\text{Xe}) = (-0,7726 \pm 0,000\ 1) \text{ K.M. (Xenongas bei 12 Atm)}$$

und BRUN, OESER, STAUB und TELSCHOW [31] bestimmten

$$\mu(^{129}\text{Xe}) = (-0,772\ 55 \pm 0,000\ 02) \text{ K.M.}$$

$$\mu(^{131}\text{Xe}) = (+0,686\ 80 \pm 0,000\ 02) \text{ K.M. (Xenongas bei 67,5 Atm)}.$$

Rechnet man diese Werte auf die Dichte Null um, so erhält man für die beiden Bestimmungen des ^{129}Xe -Momentes Übereinstimmung mit unserem Ergebnis. Dies ist jedoch nicht der Fall für ^{131}Xe . Hier scheint ein systematischer Fehler in der Rechnung der betreffenden Autoren vorzuliegen; denn mit einer von BRUN et al. hinterlassenen Probe wurde der gleiche Wert für $\mu(^{131}\text{Xe})$ erhalten wie mit den von uns benutzten Proben.

b) Krypton

BRUN et al. [31] bestimmten mit einer 85-Amagat-Gasprobe das Verhältnis der Resonanzfrequenzen von ^{83}Kr und des Protons:

$$\nu(^{83}\text{Kr})/\nu(P) = 0,038\ 476 \pm 0,000\ 002.$$

Wollte man diesen Wert für die Kryptondichte Null umrechnen, so müsste ein der Gleichung (14) entsprechender Term der Grösse 4×10^{-7} vom obigen Frequenzverhältnis subtrahiert werden. Diese Korrektur wird aber völlig von dem Fehler 20×10^{-7} überdeckt. Es wäre also eine Neumessung des betreffenden Frequenzverhältnisses mit verbesserter Genauigkeit notwendig.

Referenzen

- [1] W. E. LAMB, Phys. Rev. *60*, 817 (1941).
- [2] R. L. STREEVER und H. Y. CARR, Phys. Rev. *121*, 20 (1961).
- [3] D. BRINKMANN, Dissertation, Zürich (1962).
- [4] D. BRINKMANN, E. BRUN und H. H. STAUB, Helv. phys. Acta *35*, 431 (1962).
- [5] E. R. HUNT und H. Y. CARR, Bull. Am. phys. Soc. (23. April 1962).
- [6] E. R. HUNT und H. Y. CARR, Phys. Rev. *130*, 2302 (1963).
- [7] N. F. RAMSEY, Phys. Rev. *78*, 699 (1950).
- [8] D. BRINKMANN, Helv. phys. Acta *36*, 413 (1963).
- [9] D. BRINKMANN, Phys. Rev. Lett. *13*, 187 (1964).
- [10] D. BRINKMANN und H. Y. CARR, Phys. Rev. *150*, 174 (1966).
- [11] D. BRINKMANN, Phys. Lett. *25A*, 520 (1967).
- [12] J. R. PACKARD und C. A. SWENSON, J. Phys. Chem. Solids *24*, 1405 (1963).
- [13] G. L. POLLACK, Rev. mod. Phys. *36*, 748 (1964).
- [14] A. C. HOLLIS HALLET, in: G. A. COOK, *Argon, Helium and the Rare Gases* (Interscience Publishers, Inc., New York 1961), Band 1, Kapitel IX.
- [15] H. MICHELS, T. WASSENAAR und P. LOUWERSE, Physica *20*, 99 (1954).
- [16] N. J. TRAPPENIERS, T. WASSENAAR und G. J. WOLKERS, Physica *32*, 1503 (1966).
- [17] J. OESER, Dissertation, Zürich (1957).
- [18] H. Y. CARR und E. M. PURCELL, Phys. Rev. *94*, 630 (1954).
- [19] F. J. ADRIAN, Phys. Rev. *136*, A980 (1964).
- [20] W. M. YEN und R. E. NORBERG, Phys. Rev. *131*, 269 (1963).
- [21] W. W. WARREN, Bull. Am. phys. Soc. *9*, 733 (1964).
- [22] W. W. WARREN und R. E. NORBERG, Phys. Rev. *148*, 402 (1966).
- [23] D. K. GREEN, E. KANEGSBURG, H. Y. CARR, J. MEYERS und I. LEFKOWITZ, Bull. Am. phys. Soc. *11*, 71 (1966).
- [24] J. LURIE, J. L. FELDMAN und G. K. HORTON, Phys. Rev. *150*, 180 (1966).
- [25] J. LURIE und G. K. HORTON, Phys. Lett. *22*, 560 (1966).
- [26] R. J. MUNN und F. J. SMITH, J. chem. Phys. *43*, 3998 (1965).
- [27] G. K. HORTON, private Mitteilung.
- [28] E. R. COHEN und J. W. M. DU MOND, Rev. mod. Phys. *27*, 363 (1955).
- [29] B. SMALLER, Phys. Rev. *83*, 812 (1951).
- [30] W. G. PROCTOR und F. C. YU, Phys. Rev. *87*, 20 (1951).
- [31] E. BRUN, J. OESER, H. H. STAUB und C. G. TELSCHOW, Phys. Rev. *93*, 904 (1954).