

Magnetische Kernresonanz und Festkörperphysik

von D. BRINKMANN

Physik-Institut der Universität Zürich, 8000 Zürich (Schweiz)

Einleitung

Die heutige Festkörperphysik befasst sich mit den atomistisch erklärbaren Erscheinungen an Kristallen. In ihren Anfängen beschäftigte sich die Festkörperphysik in der Hauptsache mit den makroskopischen Erscheinungen an Kristallen, insbesondere mit den Symmetrien dieser Phänomene. In der weiteren Entwicklung stand die Struktur der Kristalle, also der Aufbau aus Atomen und Molekülen, im Mittelpunkt des Interesses. Wesentliche Hilfsmittel dieser Strukturforschung sind Röntgen- und Neutronenstrahlen.

In der heutigen Entwicklungsphase der Festkörperphysik versucht man, noch einen Schritt weiter in den Aufbau der Kristalle zu dringen: die Erforschung der Eigenschaften der Elektronen, ihre Verteilungen und Wechselwirkungen, spielen jetzt eine wesentliche Rolle. Diese Entwicklung war nur möglich, indem man sich neue Methoden zunutze machte, die ursprünglich zu ganz anderen Zwecken entwickelt wurden. Zu diesen neuen Hilfsmitteln gehört auch die magnetische Kernresonanz.

Die Kernresonanz beschäftigt sich mit Atomkernen, die ein magnetisches Dipolmoment besitzen. Nur Kerne, die durch einen mechanischen Drehimpuls ausgezeichnet sind, den Kernspin I (der nur Werte $1/2, 1, 3/2, 2$ und so weiter annehmen kann), können ein Dipolmoment μ haben. Es gilt dann der Zusammenhang $\mu = \gamma \hbar I$, wobei das gyromagnetische Verhältnis γ eine für jedes Isotop, das ein Dipolmoment besitzt, charakteristische Größe ist.

Der experimentelle Nachweis der magnetischen Kernmomente geschieht, kurz gesagt, in folgender Weise: Die zu untersuchende Probe wird in ein starkes, konstantes Magnetfeld H (einige k Gauss) gebracht, in dem jeder Kern $2I + 1$ mögliche, diskrete Energiezustände haben kann. Durch ein magnetisches Hochfrequenzfeld der Frequenz ν werden Übergänge zwischen benachbarten Energiezuständen induziert, wenn die Resonanzbedingung $2\pi\nu = \gamma H$ erfüllt ist. Dadurch wird eine elektrische Spannung erzeugt, die elektronisch verarbeitet wird.

Wir wollen nun an einigen Beispielen zeigen, wie Kerne mit einem Dipolmoment äußerst feine Detek-

toren für inner- und zwischenmolekulare Magnetfelder darstellen und auf diese Weise Aufschluss über die Struktur des Festkörpers geben können.

Bestimmung von Protonenplätzen

Als erstes Beispiel behandeln wir die in der Strukturuntersuchung wichtige Bestimmung der Protonenplätze von Wassermolekülen in einem Kristall. Bekanntlich ist das Streuvermögen des Wasserstoffs sehr gering für Röntgenstrahlen, so dass neben der Neutronenbeugung die Kernresonanz die einzige Methode ist, die Protonenplätze auf relativ einfache Art zu bestimmen.

Auf ein solches Proton wirken nicht nur das äußere magnetische Feld H_0 , sondern natürlich auch die Felder der anderen Dipolmomente der Probe, die ein Zusatzfeld erzeugen, das eine zum äußeren Feld parallele Komponente hat, die wir das lokale Feld nennen. Es hängt von der gegenseitigen Orientierung der beiden Dipole ab. Im Falle des H_2O haben wir es mit einem Zwei-Spin-System zu tun: der Abstand der beiden Protonen ist klein im Vergleich zu den Entferungen zu allen übrigen Protonen oder Kernmomenten der Probe. Das lokale Feld am Ort des einen Protons ist also praktisch nur durch das andere Proton desselben Moleküls bestimmt. Wegen des Protonenspins $1/2$ gibt es nur zwei mögliche Werte des lokalen Feldes. In einem Einkristall sind die Abstandsvektoren der Protonen der einzelnen Wassermoleküle parallel zueinander, so dass alle Protonen denselben Zusatzfeldern unterworfen sind. Man wird deshalb statt eines einzelnen Signals ein Dublett beobachten, dessen Abstand von der Orientierung des Kristalls im Magnetfeld abhängt und aus dem der räumliche Abstand der Protonen sowie die Orientierung des Wassermoleküls im Kristall bestimmt werden können.

Enthält die Elementarzelle mehrere verschiedene orientierte Wassermoleküle, so wird die Auswertung natürlich schwieriger. Doch konnte LÖSCHE¹ die Pro-

¹ A. LÖSCHE, Exp. Techn. Phys. 3, 18 (1956).

ton-Proton-Richtungen aller 16 Kristallwassermoleküle des Seignette-Salzes bestimmen.

Hat man es nicht mehr mit einem Zwei-, sondern mit Drei- oder Vier-Spin-Systemen zu tun, so ergeben sich mehr als zwei Resonanzfrequenzen und damit Multipletts, die jedoch experimentell nicht mehr aufgelöst werden können. Sie überlappen sich und führen zu einer einzigen, verbreiterten Resonanzlinie.

Das Zweite Moment

In solchen Fällen ist es dann zweckmässiger, das sogenannte Zweite Moment zu betrachten. Das ist der Mittelwert des Quadrates der Abweichung der einzelnen Punkte der Resonanzlinie vom Zentrum der Linie. Die Quadratwurzel aus dem Zweiten Moment ist ein Mass für die Linienbreite. VAN VLECK² hat 1948 eine quantitative Beziehung zwischen diesem Zweiten Moment und der Anordnung der Kerne in einem Gitter aufgestellt. Das Zweite Moment hängt wesentlich von der gegenseitigen Orientierung der einzelnen Kerne ab. Entscheidende Voraussetzung ist, dass die Kerne ein starres Gitter bilden, also keinerlei Bewegungen im Kristall ausführen.

Der Vergleich von gemessenem und berechnetem Zweiten Moment liefert einen Hinweis, ob die der Rechnung zugrunde gelegte Struktur möglich ist. Zum Beispiel haben ANDREW und EADES³ den Abstand benachbarter Protonen im festen Benzol, C_6H_6 , zu $(2,495 \pm 0,018)$ Å bestimmt. Dieser Wert stimmt ziemlich gut mit dem Abstand $(2,473 \pm 0,025)$ Å überein, den man gewinnt, wenn man den Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstand aus Röntgenmessungen ermittelt und mit einer geschätzten Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungslänge kombiniert.

Verfolgt man das Zweite Moment der Protonen des Benzols in seiner Abhängigkeit von der Temperatur, so sieht man, dass es oberhalb 90°K von einem Wert 9,7 G² rasch abnimmt und bei etwa 120°K nur noch etwa 1,6 G² beträgt. Dieser Wert bleibt annähernd konstant bis zum Schmelzpunkt bei etwa 5,5°C. Ursache dieser drastischen Abnahme des Zweiten Moments ist eine oberhalb 90°K beginnende Rotation des Benzolmoleküls um seine sechszählige Symmetriearchse, die senkrecht auf der Molekülebene steht; der Rotationsfreiheitsgrad «taut auf». Die Resonanzlinie wird dann verschmälert, wenn die Frequenz dieser Rotation grösser ist als die in Frequenzen gemessene Linienbreite für das starre Gitter, das heisst das Molekül muss schneller rotieren als die Kernmomente im lokalen Feld der Nachbarkerne präzessieren. Dann muss der winkelabhängige Teil im Zweiten Moment über diese Rotation gemittelt werden, wodurch der Wert des Moments verkleinert wird.

Verschiebungen der Resonanzfrequenz

Ein lokales magnetisches Feld am Kernort wird auch durch die Elektronenhülle des Atoms selbst, das

den betrachteten Kern enthält, hervorgerufen, indem diese Hülle bei Anwesenheit eines äusseren Magnetfeldes eine diamagnetische Zirkulation ausführt. Dies führt zur bekannten diamagnetischen Abschirmung der Kerne. Von den Nachbaratomen herrührende Kräfte stören diese diamagnetische Zirkulation und verursachen dadurch einen paramagnetischen Anteil, wodurch das lokale magnetische Feld verändert wird. Daraus resultiert eine Verschiebung der Kernresonanzfrequenz, die von der Dichte des Stoffes abhängt. Das wurde zum Beispiel in den Edelgasen Xenon und Krypton beobachtet, und zwar für die gasförmige, flüssige und feste Phase. In Figur 1 ist die in Gauss gemessene Resonanzverschiebung ΔH als Funktion der Temperatur für Xenon in festem Xenon dargestellt. Kreise, Dreiecke und Quadrate stellen experimentelle Ergebnisse verschiedener Arbeitsgruppen⁴ dar, die Kurven sind theoretische Berechnungen für verschiedene zwischenatomare Potentiale. Die Übereinstimmung mit den Ergebnissen der einen Arbeitsgruppe ist recht befriedigend. Die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment konnten noch verringert werden, indem man die Korrelation der Bewegungen benachbarter Atome im Kristall berück-

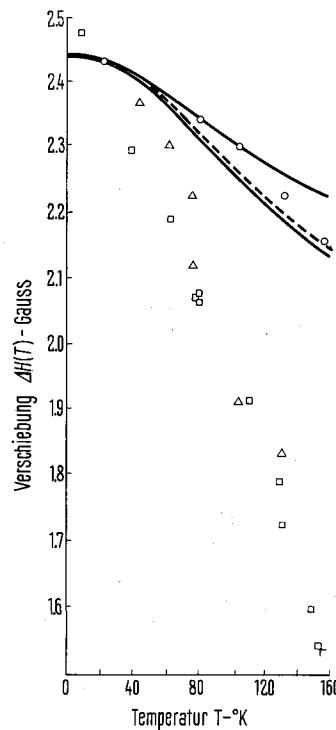


Fig. 1. Verschiebung des lokalen magnetischen Feldes von Xe in festem Xenon in Funktion der Temperatur.

² J. H. VAN VLECK, Phys. Rev. 74, 1168 (1948).

³ E. R. ANDREW und R. G. EADES, Proc. R. Soc. A 218, 537 (1953).

⁴ Z. B. D. BRINKMANN, Helv. phys. Acta 41, 367 (1968).

sichtigte und vor allem anharmonische Schwingungseffekte in die Theorie einbezog. Messungen der Verschiebung der Resonanzfrequenz liefern also wertvolle Hinweise auf die Natur der Wechselwirkungen und die Art der Gitterdynamik.

In der Kernresonanz gibt es noch verschiedene andere Resonanzverschiebungen, zum Beispiel die sogenannte chemische Verschiebung, die der eben beschriebenen Erscheinung bei den Edelgasen ähnelt: sie röhrt von der unterschiedlichen Elektronenverteilung in verschiedenen chemischen Verbindungen her. Daraus gewinnt man Aufschluss über die möglichen Bindungskräfte. Die «Knight-Verschiebung» in Metallen wird durch die Hyperfeinwechselwirkung zwischen den Leitungselektronen und den Kernen verursacht. Hieraus erhält man Auskunft über die elektronischen Wellenfunktionen in Metallen.

Quadrupolwechselwirkungen

Wir wollen uns jetzt Atomkernen zuwenden, die neben dem magnetischen Dipolmoment μ auch noch ein elektrisches Quadrupolmoment eQ besitzen, welches die Abweichung des Kerns von der kugelsymmetrischen Ladungsverteilung misst. Das Quadrupolmoment tritt in Wechselwirkung mit inhomogenen elektrischen Feldern im Festkörper, wodurch die magnetischen Energieniveaus, die ein Kern im äusseren Magnetfeld besitzt, gestört werden. Ist diese Quadrupolwechselwirkung genügend schwach, so erhält man statt einer einzigen Resonanzlinie eine Aufspaltung in 2 I -Linien ($I = \text{Kernspin}$). Sowohl der Abstand dieser Linien als auch ihre Abhängigkeit von der Orientierung des Festkörpers im Magnetfeld werden wesentlich durch den Gradienten des Kristallfeldes am Kernort bestimmt.

Mit der Quadrupolaufspaltung können wir die inneren elektrischen Felder in einem Kristall ausmessen, die von Ladungen erzeugt werden, die ihren Sitz sowohl in dem Atom selbst, dessen Kernresonanz studiert wird, als auch in allen übrigen Atomen haben.

Aus einem solchen Spektrum lassen sich oft direkt Informationen über die Kristallstruktur gewinnen. Figur 2 zeigt das Aluminium-Spektrum des Anorthits, des Kalzium-Feldspats. Eine Analyse ergab, dass das Spektrum aus einer Überlagerung von $40 = 5 \times 8$ Linien besteht, das heisst dass also 8 Einzelaufspaltungen von je 5 Linien ($I = \frac{5}{2}$) vorhanden sind⁵. Also muss es in der Anorthit-Einheitszelle 8 Aluminium-Punktlagen geben, die sich in ihrer elektrischen Umgebung unterscheiden. Die Feldgradienten in diesen 8 Lagen sind also sowohl dem Betrage nach als auch in der Richtung der Hauptachsen verschieden. Solche Punktlagen nennt man nichtgleichwertig.

Aus dem Anorthit-Spektrum lässt sich aber noch eine weitere Eigenschaft des Kristalls ablesen, nämlich, dass die Verteilung der Aluminium- und Silizium-Ionen, die in Feldspäten die Rolle von Gerüstionen spielen, geordnet sein muss. Unter vollkommener Ordnung der Al-Si-Verteilung würde man verstehen, dass eine bestimmte Punktlage der Einheitszelle zum Beispiel nur von Al besetzt wird, dass also Si von dieser Lage ausgeschlossen wäre. Auf Grund der Symmetrien der Feldspäte ist solch vollkommene Ordnung nur in den triklinen Feldspäten Albit, Mikroklin und Anorthit möglich. Jede Einheitszelle gibt das gleiche Aluminium-Spektrum, das resultierende Spektrum, das vom ganzen Kristall erhalten wird, ist also einfach eine Addition dieser Einzelspektren. Man erhält somit einzelne, scharfe Linien.

Hingegen ist bei monokliner Symmetrie, also bei den Feldspäten Sanidin und Analbit, nur eine minimale Unordnung, nicht aber vollkommene Ordnung möglich. Die Wahrscheinlichkeit, an einem Gitterplatz ein Al anzutreffen, kann Null sein, doch ist die entsprechende Wahrscheinlichkeit für einen topologisch verschiedenen Gitterplatz nicht 1, sondern nur $\frac{1}{2}$; hier kann, aber muss nicht ein Al erscheinen. Eine be-

⁵ D. BRINKMANN und J. L. STAELI, Helv. phys. Acta 41, 274 (1968).

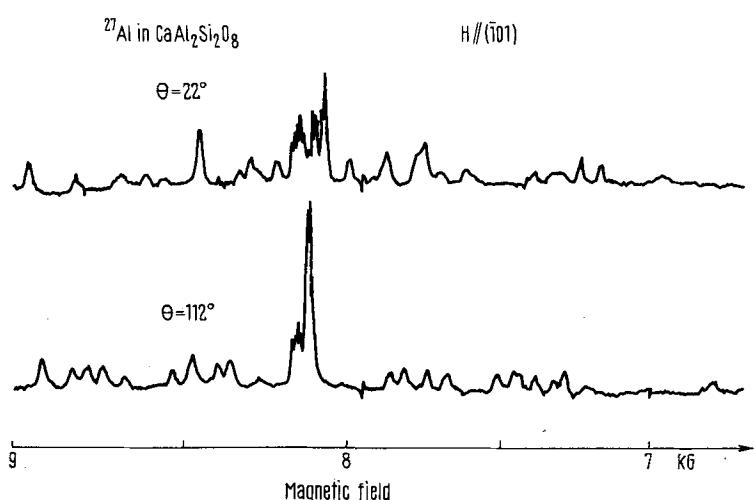


Fig. 2. Kernresonanzspektrum von Aluminium im Anorthit für zwei verschiedene Orientierungen des Kristalls im Magnetfeld.

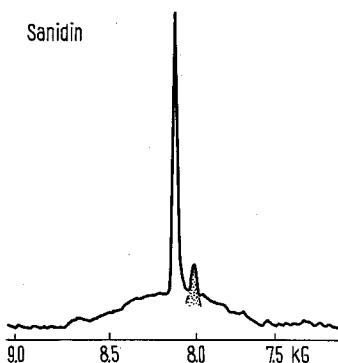


Fig. 3. Aluminium- und Natriumsignal (schraffiert) des Sanidin, KAlSi_3O_8 .

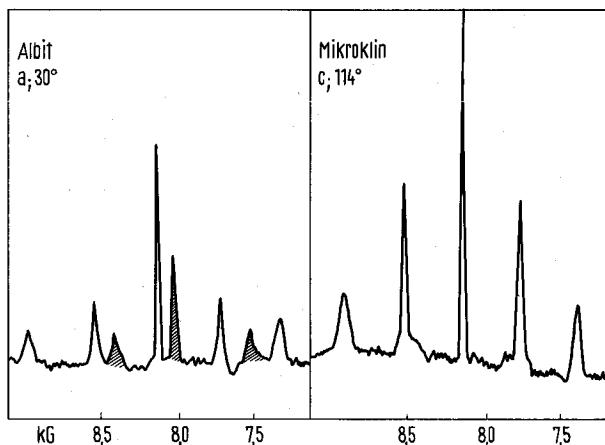


Fig. 4. Aluminium- und Natriumsignale (schraffiert) im Albit, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, und Mikroklin, KAlSi_3O_8 .

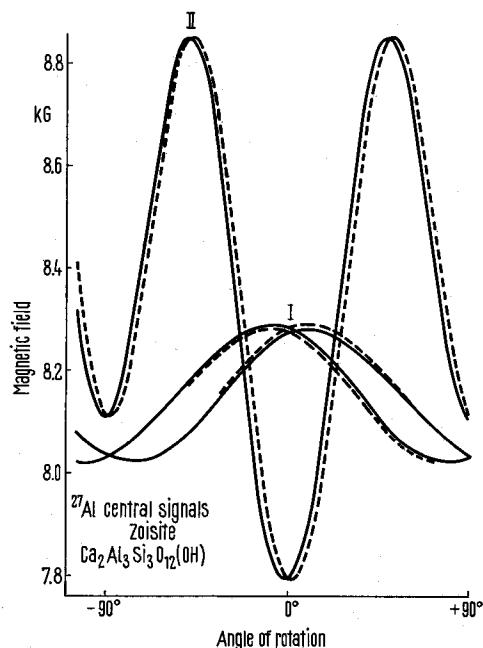


Fig. 5. Aluminium-Zentralsignale im Zoisit: Winkelabhängigkeit der beiden Gruppen I und II.

trächtliche Anzahl Al-Atome kann also in nichtgleichwertigen Si-Lagen erscheinen, wo die Al-Kerne eine andere elektrische Umgebung «sehen» und somit auch eine andere Quadrupolaufspaltung ergeben. Das resultierende Spektrum besteht dann aus einer Überlagerung von praktisch unendlich vielen Einzelaufspaltungen, die sich alle geringfügig unterscheiden.

Figur 3 zeigt ein solches «verschmiertes» Aluminium-Spektrum vom Sanidin⁶. Die schraffierte Linie stellt das Natrium-Signal dar. Zum Kontrast sind in Figur 4 die Al- und Na-Linien vom Albit und Mikroklin wiedergegeben. Die scharfen Linien bezeugen die Al-Si-Ordnung. Diese Experimente wurden als einen durch die Kernresonanz erbrachten Beweis für die These angesehen, dass die Vielzahl der metastabilen Feldspatmodifikationen weitgehend durch die unterschiedliche Al-Si-Verteilung bedingt ist.

Wie empfindlich die Quadrupolaufspaltung von der Anordnung der Ionen in der Nachbarschaft eines betreffenden Kerns abhängig ist, sei an der Orientierungsabhängigkeit der Aluminium-Zentralsignale im Zoisit demonstriert⁷ (Figur 5). Dieser Kristall, $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$, enthält Ketten von Aluminium-Sauerstoff-Oktaedern, die zu den am meisten verzerrten Oktaedern in den bekannten Aluminiumsilikaten gehören. Es existieren zwei Gruppen von nichtgleichwertigen Punktlagen.

Gruppe I hat eine mittlere Aluminium-Sauerstoff-Bindungslänge von 1,888 Å mit einer Differenz von 0,124 Å zwischen dem kleinsten und grössten Wert. Für Gruppe II lauten die entsprechenden Werte 1,977 Å und 0,349 Å. Der durch die Kernresonanz gemessene Feldgradient am Ort der Aluminiumkerne von Gruppe II ist mehr als doppelt so gross wie jener für die Gruppe I. Das drückt sich in der sehr starken Winkelabhängigkeit der Signale der Gruppe II aus; es ist die bislang grösste gemessene Quadrupolaufspaltung eines Aluminiumkerns. In einer extrem verzerrten Umgebung liefern offenbar die nächsten Nachbarn den entscheidenden Beitrag zum Feldgradienten.

Natur der Bindung

Eines der Hauptprobleme der Festkörperphysik ist die Frage nach der Natur der Bindung in einem bestimmten Kristall. Sind zum Beispiel die Alkali-halogenide wie das NaCl wirklich klassische Vertreter der reinen Ionenbindung? Wieweit sind kovalente Anteile bei der Bindung vorhanden und wieweit überlappen sich die Ionen? Durch Messung der chemischen Verschiebung und der Relaxationszeit T_1 in diesen Kristallen konnte die Kernresonanz zur Klärung dieser Fragen beitragen.

⁶ E. BRUN, P. HARTMANN, H. H. STAUB, ST. HAFNER und F. LAVES, Z. Kristall. 173, 65 (1960).

⁷ D. BRINKMANN, J. L. STAELI und S. GHOSE, Helv. phys. Acta 42, 584 (1969).

Die Relaxationszeit T_1 ist ein Mass dafür, wie schnell ein System von Dipolmomenten in thermisches Gleichgewicht mit den übrigen Freiheitsgraden der Probe kommt, zum Beispiel mit den Gitterschwingungen im Kristall. Diese Schwingungen erzeugen zeitlich veränderliche elektrische Feldgradienten, die mit dem Quadrupolmoment des Kerns eine zeitlich veränderliche Quadrupolwechselwirkung ergeben. Ist diese Wechselwirkung stark genug, dann kann sie rasch eine Gleichgewichtsmagnetisierung aufbauen, und T_1 ist dann kurz.

VAN KRAENENDONK⁸ hat die Relaxationszeit T_1 in Ionen-Kristallen berechnet, indem er nur nächste Nachbarn berücksichtigte und diese als ideale Punktladungen ansah. Der Feldgradient am Kernort röhrt sowohl von Ladungen ausserhalb des betrachteten Atoms als auch von einer Deformation der Elektronenhülle des Atoms selbst her. Den wahren Feldgradienten $-V_{zz}$ kann man für Ionenkristalle in guter Näherung durch

$$-V_{zz} = -V_{zz}^0 (1 - \gamma_\infty)$$

ausdrücken. Hier ist $-V_{zz}^0$ der von den äusseren Ladungen allein verursachte Feldgradient. γ_∞ ist der Sternheimer-Faktor, der unter Umständen mit Wellenfunktionen berechnet werden kann, und der Werte in der Grössenordnung von 1 bis 100 haben kann.

Mit einem noch vernünftigen Wert von etwa 100 für den Sternheimer Faktor waren die berechneten Relaxationszeiten für zum Beispiel ^{79}Br in LiBr um einen Faktor 100 zu lang gegenüber den experimentellen Werten. Die angenommene Wechselwirkung ist also zu schwach.

Man kann nun umgekehrt die Relaxationszeit unter der Annahme berechnen, dass nur kovalente Bindungseffekte für den Feldgradienten massgebend sind. Das Valenzelektron im Cl^- des NaCl-Moleküls hat dann eine gewisse endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am benachbarten Na^+ , wodurch beim Cl^- selbst ein Loch in der ϕ -Elektronenschale entsteht, das zu einem Feldgradienten führt. YOSIDA und MORIYA⁹ erhielten mit diesem Modell Werte, die nur noch etwa 3-10 mal grösser als die gemessenen Werte sind, also eine wesentliche Verbesserung!

Jetzt bleibt nur noch zu klären, ob diese bessere Übereinstimmung von einer Kovalenz, einer Ionenüberlappung oder beidem herröhrt. Hier kann man nun die schon erwähnte chemische Verschiebung heranziehen. Sie ist, ähnlich wie die Resonanzverschiebung in den Edelgaskristallen, druckabhängig. Diese Druckabhängigkeit liess sich in der Tat durch eine teilweise Überlappung der Ionen vollständig erklären, ohne dass ein kovalenter Bindungsanteil angenommen werden musste. Damit konnte gezeigt werden, dass die von Pauling geschätzten kovalenten Anteile von etwa 1% für jede Bindung offenbar zu gross sind.

Phasenübergänge

Bislang haben wir uns nur mit Problemen befasst, bei denen die Kristallstruktur unveränderlich war. Da Phasenübergänge in der Struktur mit einer Symmetrieveränderung verbunden sind und somit sich vermutlich auch die elektrischen Feldgradienten im Kristall ändern, sollte die Quadrupolaufspaltung eines Kernresonanzspektrums ein Hilfsmittel sein, Phasenübergänge zu entdecken beziehungsweise zu studieren. Eine der ersten Arbeiten war die Untersuchung der Phasenübergänge im ferroelektrischen Kaliumniobat, KNbO_3 , durch COTTS, HEWITT und KNIGHT¹⁰, dem Entdecker der erwähnten Knight-Verschiebung.

Kaliumniobat gehört zu der Gruppe von Kristallen mit Perowskit-Struktur. Oberhalb der Umwandlungs temperatur von 430°C besetzen die Kaliumatome die Ecken einer einfachen kubischen Zelle, die Sauerstoffe sitzen in den Flächenmittelpunkten und das Niob bildet das Zentrum (Figur 6). Unterhalb der Curie-Temperatur von 430°C wird das Niobat ferroelektrisch, das heisst auch ohne äusseres elektrisches Feld besitzt dieser Kristall ein elektrisches Dipolmoment. Durch eine Verlängerung der Einheitszelle längs einer Würfelkante werden Kalium- und Niobionen relativ zu den Sauerstoffionen verschoben und rufen dadurch eine elektrische Polarisation hervor. Bei tieferen Temperaturen finden 2 weitere Phasenumwandlungen statt: bei 220°C der Übergang in die orthorhombische und bei -50°C die Umwandlung in die rhomboedrische Phase. All diese Transformationen sind durch nur kleine Verschiebungen der Ionen hervorgerufen.

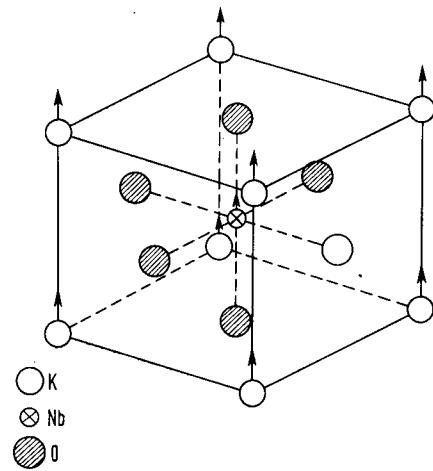


Fig. 6. Einheitszelle des Kaliumniobats. Die Verschiebungen der Ionen beim Übergang in die ferroelektrische Phase sind durch Pfeile angedeutet.

⁸ J. VAN KRAENENDONK, Physica 20, 781 (1954).

⁹ K. YOSIDA und T. MORIYA, J. phys. Soc. Japan 11, 33 (1956).

¹⁰ R. M. COTTS und W. D. KNIGHT, Phys. Rev. 96, 1285 (1954).

– R. R. HEWITT, Phys. Rev. 121, 45 (1961).

Oberhalb der Curie-Temperatur wurde wegen der kubischen Symmetrie nur eine einzelne unverschobene Niob-Resonanzlinie beobachtet. Beim Übergang zur ferroelektrischen Phase wurde eine abrupte Aufspaltung dieser Linie festgestellt, was auf eine Diskontinuität im Feldgradienten hinweist und damit auf eine Phasenänderung erster Ordnung. An den übrigen Umwandlungspunkten erstreckte sich der Übergang über einen grösseren Temperaturbereich, was auf den Einfluss von Verunreinigungen zurückgeführt wurde.

Die Stärke der Wechselwirkung zwischen Quadrupolmoment eQ und dem maximalen Wert $-V_{zz}$ des Feldgradiententensors wird durch die Quadrupolkopplungskonstante eQV_{zz}/\hbar erfasst. Die Temperaturabhängigkeit der Niobkopplungskonstanten (Figur 7) in den verschiedenen Phasen zeigt zweierlei. Erstens nimmt die Konstante innerhalb jeder Phase mit zunehmender Temperatur ab, da die thermischen Schwingungen der Atome die Feldgradienten ausschütteln und durch die thermische Ausdehnung des Gitters die Gradienten selbst kleiner werden. Zweitens zeigen die Kopplungskonstanten an den Übergangstemperaturen drastische Sprünge. Hier zeigt sich der Einfluss irgendeiner Änderung der Symmetrie – auch wenn sie nur mit kleinen Verrückungen der atomaren Anordnung verbunden ist – auf den Feldgradienten. Die Kernresonanzmethode demonstriert hier ihren Vorteil gegenüber konventionellen Techniken, insbesondere ist ja der Feldgradient die physikalische Grösse, die ein Ferroelektrikum charakterisiert.

HEWITT versuchte, für die tetragonale Phase mit Hilfe eines Ionenmodells den Feldgradienten zu berechnen. Die Abhängigkeit von der Temperatur ist im Einklang mit den gemessenen Werten. Der absolute Wert des berechneten Gradienten ist jedoch relativ unsicher, so dass es noch schwierig ist, zu entscheiden, ob man auch teilweise kovalente Bindung zwischen den Niob-Ionen und ihren Sauerstoff-Nachbarn annehmen muss. Diese Kovalenz wäre dann ebenfalls für die Entstehung der spontanen Polarisierung verantwortlich.

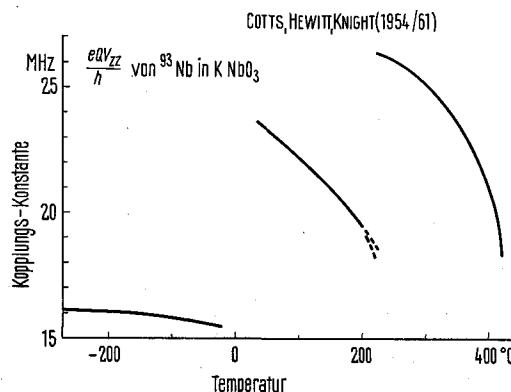


Fig. 7. Die Quadrupolkopplungskonstante von ^{93}Nb im Kaliumniobat in Funktion der Temperatur.

Ferromagnete und Supraleiter

Die Zahl der interessanten Anwendungen der Kernresonanz in der Festkörperphysik liesse sich noch um manches vermehren. So wurden mit Erfolg die Kernresonanzsignale der Isotope ^{57}Fe , ^{59}Co und ^{61}Ni in den entsprechenden ferromagnetischen Metallen Eisen, Kobalt und Nickel gefunden. Da in diesen Stoffen die inneren Magnetfelder weit grösser als die äusseren sind, kann man die Messungen ohne äusseres Feld ausführen. Aus der gemessenen Resonanzfrequenz und dem bekannten gyromagnetischen Verhältnis erhält man dann die Grösse des inneren Magnetfeldes im Ferromagnet. Für kubisch-flächenzentriertes Kobalt ergab sich so ein Hyperfeinfeld von 217500 Gauss¹¹.

Während beim ferromagnetischen Kobalt die Kernresonanz vermutlich nur von solchen Kernen erzeugt wird, die sich in einer Blochwand befinden, wurde andererseits durch Kernresonanz ein direkter Beweis erbracht, dass im antiferromagnetischen Stoff wie MnF_2 Domänenwände nicht existieren, da sie thermodynamisch instabil wären¹².

Auch in supraleitenden Metallen wurde die Kernresonanz erfolgreich angewandt. Wegen des Meissner-Ochsenfeld-Effektes muss man mit kleinen Partikeln oder dünnen Schichten arbeiten. Eine andere Möglichkeit besteht darin, zunächst thermisches Gleichgewicht der Kernspins in einem Magnetfeld zu erreichen, das stärker als das kritische Feld ist. Wird dieses Feld dann abgeschaltet, so wird die Probe in den supraleitenden Zustand versetzt. Durch anschliessendes langsames Einschalten des Magnetfeldes kann dann die Resonanz beobachtet werden. So wurde unter anderem die Relaxation der Aluminiumkerne im supraleitenden und im normaleitenden Zustand gemessen. Die Ergebnisse bestätigen die Voraussagen der Bardeen-Cooper-Schrieffer-Theorie der Supraleitung¹³.

Hiermit müssen wir in der Aufzählung der verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten der Kernresonanz in der Festkörperphysik abbrechen, obwohl noch von so wichtigen Untersuchungen wie zum Beispiel denen an Halbleitern, Legierungen, oder bei extrem hohen Drücken zu reden wäre. Die Fruchtbarkeit dieser Anwendungen mag darin begründet sein, dass die Kernresonanz – wie A. ABRAGAM¹⁴ einmal feststellte – «wenig Raum lässt für eine Theorie, die nicht durch ein passendes Experiment geprüft werden könnte, oder für ein Experiment, das nicht eine wohldefinierte theoretische Interpretation zulässt».

¹¹ A. M. PORTIS und A. C. GOSSARD, J. appl. Phys. Suppl. 31, 205 (1960).

¹² P. S. PERSHAN, Phys. Rev. Letters 7, 280 (1961).

¹³ L. C. HEBEL und C. P. SLICHTER, Phys. Rev. 107, 901 (1957).

– L. C. HEBEL und C. P. SLICHTER, Phys. Rev. 113, 1504 (1959).

¹⁴ A. ABRAGAM, *The Principles of Nuclear Magnetism* (Clarendon Press, Oxford 1961). Auf dieses Buch sei an Stelle von weiteren Literaturangaben verwiesen.

Summary

Nuclear magnetic resonance (NMR) deals with isotopes possessing a nuclear magnetic dipole moment. The nuclei are used as probes to explore the internal magnetic fields in solids. Thus NMR has become a new tool in solid-state physics. Some typical examples of the application of NMR to solid-state problems are discussed.

The location and orientation of water molecules in crystals are determined by NMR with relative ease. The second moment of an NMR line shape yields information on the structure as well as on the mobility of the atoms. The various types of resonance frequency shifts may be used for the understanding of the inter-

actions and bonds in the solid and the dynamics of the crystal lattice.

Very important are nuclei possessing both a magnetic dipole and an electric quadrupole moment. They serve as very sensitive detectors of the internal electric fields prevailing in solids. Apart from further structural information, NMR spectra influenced by electric quadrupole interaction may be used for studying such topics as aluminium-silicon ordering in feldspars or phase transitions in ferroelectrics.

The utility of NMR in treating problems of the bonding is exemplified by showing that the covalent effects in the alkali halides are very small.

Some investigations of ferromagnetism, antiferromagnetism and superconductivity are mentioned.

SPECIALIA

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces brèves communications. — Für die Kurzmitteilungen ist ausschliesslich der Autor verantwortlich. — Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. — The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed in the authors' brief reports. — Ответственность за короткие сообщения несёт исключительно автор. — El responsable de los informes reducidos, está el autor.

Acetyl Pyrroles and Boron Trifluoride Adducts

Acetoacetyl pyrroles react with $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ to give the 6 member chelate. The identity of these products has been established by infrared, nuclear magnetic resonance and degradative studies¹. In the present communication the reaction of acetyl and benzoyl pyrroles with $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ have been studied in order to check if similar boron complexes are formed with the nitrogen of the pyrrole to form 5 member chelate^{2,3}.

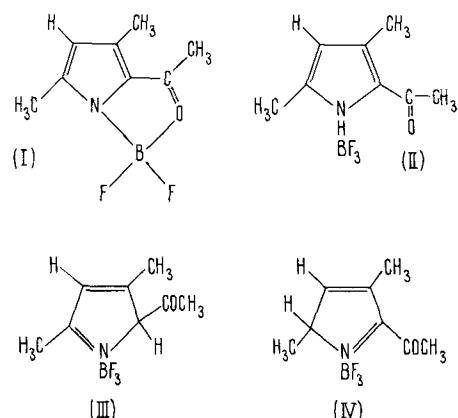
2,4-Dimethyl 5-acetyl pyrrole⁴ on treatment with $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in benzene gave a compound which was crystallized from ether/petroleum ether, mp 146–148°. The IR-spectra showed absorption in the regions 3334 cm^{-1} and 1640 cm^{-1} which are attributed to N–H and C=O stretching frequencies. The nuclear magnetic resonance spectra showed signals at 2.25, 2.36, 2.4 (singlets, $-\text{COCH}_3$, β - and α - CH_3), 5.8 (doublet, β -H, probably due to the coupling with the N–H proton) and 9.75 ppm (broad, N–H) in relative intensities 3:3:3:1:1. The ^{19}F nuclear magnetic resonance spectrum was also recorded. The ^{19}F chemical shift with CF_3COOH as external reference and B–F coupling constant for this compound are:

$$\delta_{\text{BF}_3} = 4074.5 \text{ cps.}$$

$$\delta_{\text{B}-\text{F}} = 2.4 \text{ cps.}$$

There may be little error in the measurement of B–F coupling constant due to the quadrupole broadening in ^{19}F spectrum. ^{19}F chemical shift of BF_3 group in other compounds have been reported elsewhere^{5,6}. The elemental analysis are as follows: found C, 47.32; H, 6.01; N, 7.17. Molecular weight was found to be 210.8. Heating with dilute alkali gave the parent compound. Comparison of this with the original compound which has bands at 3320 cm^{-1} N–H and 1630 cm^{-1} C=O in IR-spectra, the

nuclear magnetic resonance spectra exhibit signals at 2.25, 2.3, 2.4 (singlets 3H each, $-\text{COCH}_3$, β - and α - CH_3),



¹ M. W. ROOMI, Can. J. Chem. 47, 1099 (1969).

² K. NIEDENZU and J. W. BAWSON, *Boron-Nitrogen Compounds* (Academic Press Inc., New York 1965).

³ H. STEINBERG, *Organoboron Chemistry* (John Wiley and Sons Inc., New York 1964), vol. 1. — H. STEINBERG and R. J. BROTHERTON, *Boron-Nitrogen and Boron-Phosphorus Compounds* (John Wiley and Sons Inc., New York 1965), vol. 2.

⁴ H. FISCHER and H. ORTH, *Die Chemie des Pyrrols* (Akademischer Verlag, Leipzig 1934), vol. 1, p. 186.

⁵ T. D. COYLE, S. L. STAFFORD and F. G. A. STONE, J. chem. Soc. (1967), 3103.

⁶ T. C. FARRAR and T. D. COYLE, J. chem. Phys. 41, 2612 (1964).