

Das Resonanzspektrum des Kernspins von Na^{23} in Einkristallen von Natriumnitrit, NaNO_2

Von ALARICH WEISS

Aus dem Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt
(Z. Naturforsch. 15 a, 536–542 [1960]; eingegangen am 30. März 1960)

An Einkristallen von NaNO_2 wurde bei Zimmertemperatur die Quadrupolkopplungskonstante bestimmt.

Es wird $|e^2 q Q/h| = 1100,3 \pm 0,8 \text{ kHz}$ erhalten. Der Asymmetrieparameter $\eta = (\varphi_{xx} - \varphi_{yy})/\varphi_{zz}$ ist $0,1092 \pm 0,0009$. Die Hauptachsen des Quadrupolkopplungstensors fallen mit den orthorhombischen Kristallachsen zusammen, wobei der maximale Feldgradient parallel zur polaren Achse (c-Achse) verläuft. Es besteht ein Zusammenhang zwischen der Mosaikstruktur des Kristalls und der Linienbreite der Kernresonanz, welcher vom Winkel zwischen dem magnetischen Feld H_0 und den Hauptachsen des Quadrupolkopplungstensors abhängt.

Seit der Entdeckung der elektrischen Quadrupolaufspaltung von magnetischen Kernresonanzlinien in Einkristallen durch POUND¹ wurden eine Reihe von Kernen in verschiedenen Kristallen nach dieser Methode untersucht². Durch eine derartige Untersuchung erhält man Größen, die den Komponenten des elektrischen Feldgradiententensors proportional sind. Das Vorzeichen bleibt dabei außer acht. Einkristalluntersuchungen an Na^{23} wurden bis jetzt für NaNO_3 (s. Anm.¹), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (s. Anm.³) sowie NaClO_3 und NaBrO_3 (s. Anm.⁴) durchgeführt. Wir haben für unsere Untersuchung NaNO_2 gewählt, da die Kristallstruktur dieser Substanz recht eingehend untersucht worden ist⁵ und neuerdings auch Neutronenbeugungsmessungen an NaNO_2 durchgeführt worden sind⁶. Außerdem zeigt NaNO_2 Ferroelektrizität⁷ und besitzt einen Umwandlungspunkt oberhalb 160°C , bei dem der Kristall zentrosymmetrisch wird. Es ist zu hoffen, daß bei Kenntnis einer größeren Anzahl von Quadrupolkopplungskonstanten und deren Richtungsabhängigkeit in Kristallen Zusammenhänge zwischen dem elektrischen Feldgradiententensor und der Kristallstruktur aufgefunden werden können.

Experimentelle Anordnung

Die Meßanordnung ist im Blockschaltbild in Abb. 1 skizziert. Als Sender und HF-Verstärker wurde ein POUND–WATKINS-Spektrometer verwendet⁸. Die Frequenz-

messung erfolgte über einen quarzgesteuerten Spektrumsgenerator, der mit dem Sender des POUND–WATKINS-Spektrometers überlagert wurde und auf dem Schreiber Frequenzmarken in Abständen von 10 kHz bzw. 50 kHz aufzeichnete. Die Interpolation zwischen den Eichmarken

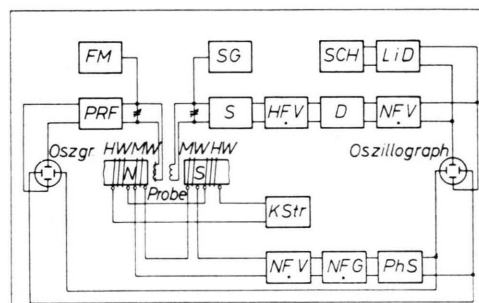


Abb. 1. Blockdiagramm der Meßanordnung. FM Frequenzmesser, SG Spektrumsgenerator, SCH Schreiber, PRF Protonen-Resonanz-Feldmeter, D Demodulator, KStr Konstant-Stromquelle, PhS Phasen-Schieber, HW Hauptwicklung, MW Modulationswicklung, S Sender, HFV Hochfrequenzverstärker, NFV Niederfrequenzverstärker, NEG Niederfrequenzgenerator, LiD Lock-in-Detektor.

wurde linear durchgeführt. Zur Erzeugung des Magnetfeldes stand ein Varianmagnet mit 12 inch Poldurchmesser zur Verfügung. Das Magnetfeld wurde mit einem Protonenresonanzmeter und einem Frequenzmeter BC 221 überwacht.

Die Kristallhalterung ist in Abb. 2 dargestellt.

Der Kristall wird auf einen Goniometerkopf montiert und am optischen Zweikreisgoniometer justiert und vermessen. Das in Abb. 2 dargestellte Einkreisgoniometer

¹ R. V. POUND, Phys. Rev. **79**, 123 [1950].

² Siehe den zusammenfassenden Artikel von M. H. COHEN u. F. REIF, in: Solid State Physics, Vol. 5, Academic Press, New York 1957.

³ J. ITOH, R. KUSAKA u. Y. YAMAGATA, J. Phys. Soc., Japan **9**, 209 [1954].

⁴ J. ITOH u. R. KUSAKA, J. Phys. Soc., Japan **9**, 434 [1954].

⁵ G. B. CARPENTER, Acta Cryst. **5**, 132 [1952]; **8**, 852 [1955].

⁶ M. I. KAY, R. UEDA u. B. C. FRAZER, Abstracts American Crystallographic Association 1959. Herr Prof. CARPENTER hat uns freundlicherweise auf diese Arbeit aufmerksam gemacht.

⁷ S. SAWADA, S. NOMURA, S. FUJII u. I. YOSHIDA, Phys. Rev., Letters **1**, 320 [1958].

⁸ R. V. POUND, in: Progr. Nucl. Phys., Vol. 2, Pergamon Press, London 1952.



erlaubt eine Genauigkeit der Winkleinstellung zwischen Kristallachse und Magnetfeld von $\pm 0,1$ Grad. Die Übertragung des Goniometerkopfes mit Kristall vom optischen Zweikreisgoniometer auf das Einkreisgoniometer ist mit einem Fehler von $\pm 0,2$ Grad behaftet. Insgesamt

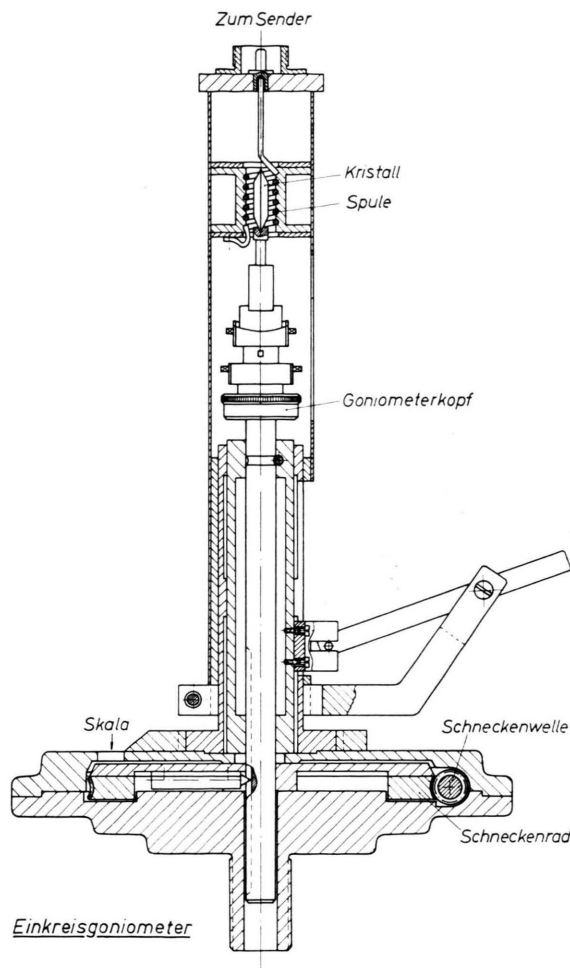


Abb. 2. Einkreisgoniometer mit Goniometerkopf und Senderspule.

kann die Messung des Winkels zwischen den Kristallachsen und dem magnetischen Feld H_0 auf $\pm 0,3$ Grad durchgeführt werden. Alle Teile des am Magneten montierten Einkreisgoniometers sind aus Messing bzw. Phosphorbronze gefertigt. Der Spulenträger kann leicht gegen einen Heizofen mit eingebauter Senderspule ausgetauscht werden, so daß die Anordnung auch für Messungen bei erhöhten Temperaturen brauchbar ist.

NaNO_2 -Einkristalle wurden aus der Schmelze nach zwei verschiedenen Verfahren gewonnen. Einmal wurde nach STOCKBARGER⁹ ein zweiteiliger Aluminiumblockofen benutzt und die Schmelze von NaNO_2 in einem spitz zulaufenden Glasgefäß durch eine räumlich stark begrenzte Erstarrungszone mit sehr kleiner Geschwindig-

keit gesenkt. Im zweiten Verfahren¹⁰ wurde der Kristall aus der Schmelze gezogen, wobei das Gefäß mit der Schmelze von NaNO_2 langsam rotierte. Nach beiden Verfahren konnten Einkristalle von mehreren cm Kantenlänge gezogen werden. Die Kristalle waren klar und frei von Rissen. Alle unsere Kristalle zeigten Mosaikstruktur (siehe unten).

Aus dem Zuchtkörper wurden geeignete Stücke gespalten und auf näherungsweise zylindrische Meßkörper mit 1–2 cm Durchmesser und 2–3 cm Länge zugefeilt. Zur Justierung der Meßkörper wurden Spaltflächen angebracht. Die Spaltbarkeit des NaNO_2 ist parallel zu den Flächen (110) ausgezeichnet, parallel zur (001)-Fläche mäßig. Nach der optischen Justierung wurden die Kristalle mit Zaponlack überzogen, da NaNO_2 nur an trockener Luft beständig ist, bei hoher Luftfeuchtigkeit dagegen zerfließt. Die Messungen des Resonanzspektrums des Na^{23} wurden bei Zimmertemperatur, d. h. $20^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ durchgeführt.

Messungen und Meßergebnisse

Es sollen hier zuerst die zur Auswertung der Meßergebnisse nötigen Grundlagen kurz dargestellt werden¹¹. Ein Kern mit dem Spin I und dem magnetischen Moment μ hat im homogenen magnetischen Feld H_0 insgesamt $2I + 1$ ZEEMAN-Niveaus mit der Energiedifferenz

$$\Delta E = h \nu_0 = \mu H_0 / I. \quad (1)$$

Die Übergänge $\Delta m = \pm 1$ unter dem Einfluß eines magnetischen Wechselfeldes $H_1 \perp H_0$ der Frequenz ν_0 ergeben eine einzige Resonanzlinie. Ist der Spin $I > \frac{1}{2}$ und ein endliches elektrisches Quadrupolmoment des Kernes von der Größe eQ vorhanden, so wird die Entartung der ZEEMAN-Niveaus aufgehoben, falls der Kern sich in einem elektrischen Feld befindet, dessen Gradient am Ort des betrachteten Kernes von Null verschieden ist. Die Resonanzfrequenz spaltet in $2I$ Komponenten auf¹. Falls die Bedingung $0 < eQ \varphi_{zz} / \mu H_0 \ll 1$ erfüllt ist, läßt sich diese Aufspaltung in erster Näherung durch

$$\nu(m \longleftrightarrow m-1) = \nu_0 \pm K(\nabla E)_0' = \nu_0 \pm \frac{1}{2} K \varphi_{z'z'} \quad (2)$$

darstellen, wobei $\varphi_{z'z'}$ die zweite Ableitung des elektrostatischen Potentials am Ort des betrachteten Kernes nach z' ist und z' parallel zum magnetischen Feld H_0 verläuft. Die Konstante K enthält das Kern-

⁹ D. C. STOCKBARGER, Disc. Faraday Soc. **5**, 299 [1949].

¹⁰ S. KYROPOULOS, Z. anorg. allg. Chem. **154**, 308 [1926].

¹¹ Die Darstellung schließt sich eng an die von VOLKOFF an: G. M. VOLKOFF, H. E. PETCH u. D. W. L. SMELLIE, Can. J. Phys. **30**, 270 [1952]. — G. M. VOLKOFF, Can. J. Phys. **31**, 820 [1953].

quadrupolmoment eQ , den Spin I , die magnetische Quantenzahl m und die PLANCKSche Konstante h .

$$\text{Es gilt } K \varphi_{z'z'} = \frac{3(2m-1)}{2I(I-1)} \cdot \frac{e^2 q Q}{h} \cdot \frac{\varphi_{z'z'}}{e q} \quad (3)$$

Wir bezeichnen hier mit x', y', z' ein im Laboratoriumssystem fixiertes rechtwinkliges Koordinatensystem mit $z' \parallel H_0$, mit x, y, z das mit den Hauptachsen des elektrischen Feldgradiententensors zusammenfallende Koordinatensystem und mit X, Y, Z das mit den Kristallachsen a, b, c zusammenfallende Koordinatensystem. Abb. 3 erläutert die Beziehungen zwischen den 3 Koordinatensystemen.

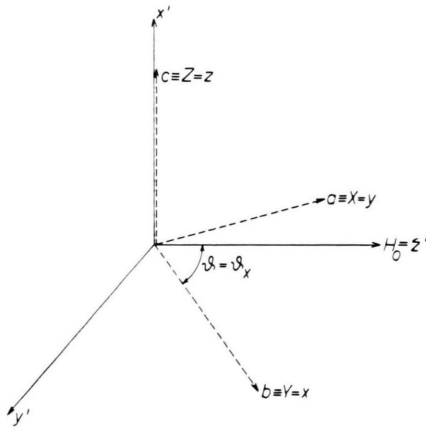


Abb. 3. Die Stellung des raumfesten Koordinatensystems zum Achsensystem des Kristalls bzw. des Feldgradiententensors.

Die Übergänge

$$m \longleftrightarrow m-1 \quad \text{und} \quad -(m-1) \longleftrightarrow -m$$

haben in dieser Näherung denselben Abstand zur ungestörten ZEEMAN-Frequenz ν_0 ; man kann daher schreiben:

$$2 \Delta\nu = 2K(\nabla E)_0' = K \varphi_{z'z'}. \quad (4)$$

Die Aufspaltung ist daher unabhängig von ν_0 und damit auch von H_0 . Der Tensor $(\nabla E)_0'$ hat 5 irreduzible Komponenten. Transformiert man ihn auf Hauptachsen und berücksichtigt die LAPLACESche Gleichung $\varphi_{xx} + \varphi_{yy} + \varphi_{zz} = 0$, so erhält man

$$\begin{pmatrix} \varphi_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varphi_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varphi_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{eq}{2}(1-\eta) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}eq(1+\eta) & 0 \\ 0 & 0 & eq \end{pmatrix} \quad (5)$$

$$\text{mit } 0 \leq \eta = (\varphi_{xx} - \varphi_{yy})/\varphi_{zz} \leq 1; \quad \varphi_{zz} = eq. \quad (6)$$

η ist der sogenannte Asymmetrieparameter. Durch Übersichtsmessungen hatten wir festgestellt, daß im

NaNO_2 die Hauptachsen des Feldgradiententensors mit den Kristallachsen zusammenfallen, und zwar gilt: z parallel c , y parallel a und x parallel zu b (s. Abb. 3). In diesem Falle lassen sich die Spektren als Funktion des Drehwinkels ϑ zwischen H_0 und

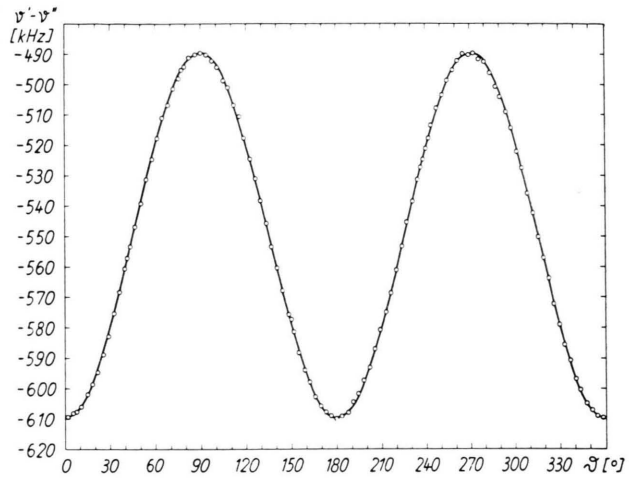


Abb. 4. $\nu' - \nu'' = (2 \Delta\nu)_z = (2 \Delta\nu)_z$ als Funktion des Winkels ϑ_z zwischen der kristallographischen b -Achse und H_0 ($\vartheta_z = 0$ für $H_0 \parallel y$); die c -Achse ist die Drehachse. Die ausgezogene Kurve wird durch die Gl.: $(2 \Delta\nu)_z = -549,8 - 60,1 \cos 2 \vartheta_z$ wiedergegeben.

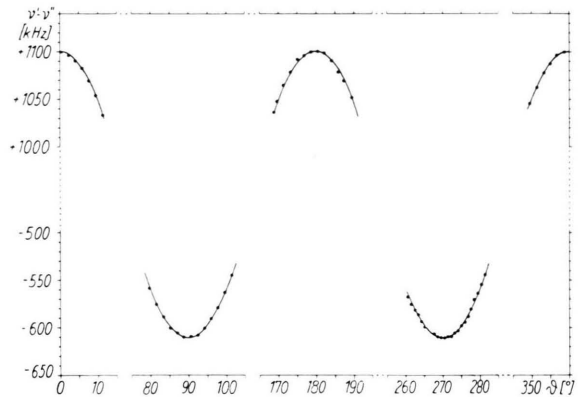


Abb. 5. $\nu' - \nu'' = (2 \Delta\nu)_y = (2 \Delta\nu)_x$ als Funktion des Winkels ϑ_x zwischen der kristallographischen c -Achse und H_0 ($\vartheta_x = 0$ für $H_0 \parallel z$); die ausgezogene Kurve stellt die Gleichung $(2 \Delta\nu)_x = 305,3 + 795,5 \cos 2 \vartheta_x$ dar. Die Drehachse ist die kristallographische b -Achse.

den Kristallachsen besonders einfach darstellen. Die Drehachse, die senkrecht zum Feld H_0 steht, ist zugleich kristallographische Achse und Tensorhauptachse. Wir erhalten dann für die Frequenzaufspaltung:

$$(2 \Delta\nu)_x = A_x + B_x \cos 2 \vartheta_x$$

mit

$$A_x = \frac{1}{2} K (\varphi_{yy} + \varphi_{zz}) = -\frac{1}{2} K \varphi_{xx}, \quad (7)$$

$$B_x = \frac{1}{2} K (\varphi_{yy} - \varphi_{zz}).$$

Der Index x gibt die Drehachse an. Die entsprechenden Gleichungen für die y - und z -Achse erhält man durch zyklische Permutation der Indizes. In den Abb. 4 bis 6 sind die Ergebnisse bei Rotation um die drei Hauptachsen bzw. Kristallachsen dargestellt. Bei der Drehung um $z=Z$ wurden 100 Meßpunkte aufgenommen. Bei der Drehung um $y=X$ wurden 200 verschiedene Winkel vermessen. Bei der Drehung um $x=Y$ wurden 61 verschiedene Winkeleinstellungen vermessen. Diese liegen alle in der Nähe des Zusammenfallens der Achse z , bzw. y mit H_0 . Der Grund dafür lag in der großen Mosaikbreite des verwendeten Kristalls.

Um für die weitere Betrachtung Übereinstimmung mit der Methode von VOLKOFF¹¹ zu erhalten, nehmen

$$\begin{aligned} (2 \Delta \nu)_x &= (2 \Delta \nu)_Y : \vartheta_x = 0 \\ (2 \Delta \nu)_y &= (2 \Delta \nu)_X : \vartheta_y = 0 \text{ für } \\ (2 \Delta \nu)_z &= (2 \Delta \nu)_Z : \vartheta_z = 0 \end{aligned} \quad \begin{aligned} y \parallel H_0, & \quad X \parallel H_0 & a \parallel H_0, \\ z \parallel H_0, & \text{ d. h. } Z \parallel H_0 & \text{ bzw. } c \parallel H_0, \\ x \parallel H_0, & \quad Y \parallel H_0 & b \parallel H_0. \end{aligned}$$

Wir erhalten dann die drei Gleichungen

$$\begin{aligned} (2 \Delta \nu)_x &= 245,0 - 855,5 \cos 2 \vartheta_x, \\ (2 \Delta \nu)_y &= 305,3 + 795,5 \cos 2 \vartheta_y, \\ (2 \Delta \nu)_z &= -549,8 + 60,1 \cos 2 \vartheta_z. \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} -2 A_x &= -490,0, & -2 A_y &= -610,6, & -2 A_z &= 1099,6, \\ A_y - B_y &= -490,2, & A_z - B_z &= -609,9, & A_x - B_x &= 1100,5, \\ A_z + B_z &= -489,7, & A_x + B_x &= -610,5, & A_y + B_y &= 1100,8. \end{aligned} \quad (9)$$

Ebenso sind die geforderten Identitäten:

$$\begin{aligned} A_x + A_y + A_z &= 0 \text{ mit einem Fehler von } 0,5, \\ B_x + B_y + B_z &= 0 \text{ mit einem Fehler von } 0,1 \end{aligned}$$

experimentell nahezu erfüllt. Als Mittelwerte erhalten wir aus (9)

$$\begin{aligned} K \varphi_{xx} &= -490,0 \pm 0,5; \\ K \varphi_{yy} &= -610,3 \pm 0,5; \\ K \varphi_{zz} &= 1100,3 \pm 0,8 \end{aligned}$$

und für den Asymmetrieparameter

$$\eta = \frac{\varphi_{xx} - \varphi_{yy}}{\varphi_{zz}} = 0,1092 \pm 0,0009.$$

$$= \frac{1}{96 \nu_0} (18 A x^2 - 7 B x^2) + \frac{1}{8 \nu_0} (-A_x B_x) \cos 2 \vartheta_x + \frac{3}{32 \nu_0} B_x^2 \cos 4 \vartheta_x. \quad (10)$$

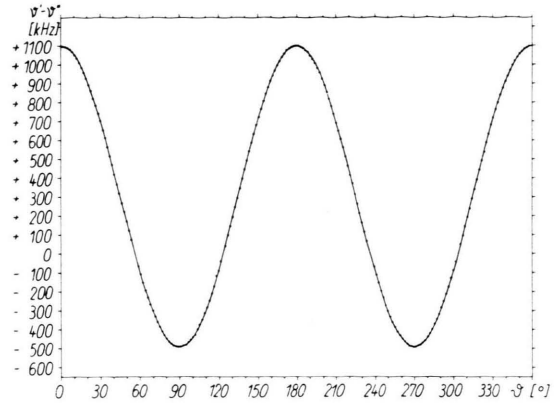


Abb. 6. $v' - v'' = (2 \Delta \nu)_X = (2 \Delta \nu)_Y$ als Funktion des Winkels ϑ_y zwischen der kristallographischen c -Achse und H_0 ($\vartheta_y = 0$ für $H_0 \parallel z$). Die ausgezogene Kurve wird beschrieben durch $(2 \Delta \nu)_Y = 245,0 + 855,5 \cos 2 \vartheta_y$. Die kristallographische a -Achse ist die Drehachse.

wir noch eine Phasenverschiebung in ϑ vor, so daß gegenüber den in Abb. 4–6 dargestellten Kurven gilt:

Zusammen mit den Gln. (7) können wir nun folgende Beziehungen zwischen den Konstanten von Gl. (8) aufstellen:

Das Ergebnis unserer Untersuchung ist also:

$$\left| \frac{e^2 q Q}{h} \right| = 1100,3 \pm 0,8 \text{ kHz}$$

$$\text{und} \quad \eta = 0,1092 \pm 0,0009.$$

Führt man die Theorie bis zur zweiten Näherung durch¹¹, so zeigt sich, daß die Zentralfrequenz nicht mehr konstant und gleich der LAMOR-Frequenz bleibt, sondern ebenfalls eine Funktion des Winkels ϑ zwischen H_0 und z ist. Man erhält für die Verschiebung der Zentralfrequenz ν_c gegenüber der LAMOR-Frequenz:

$$(\nu_c - \nu_0)_x = a_x + b_x \cos 2 \vartheta_x + c_x \cos 4 \vartheta_x$$

Die A_x und B_x haben hier dieselbe Bedeutung wie in Gl. (7). Entsprechende Formeln ergeben sich wieder durch zyklische Vertauschung der Indizes. Auch in Gl. (10) ist wieder vorausgesetzt, daß um die drei Hauptachsen des Feldgradiententensors gedreht wird und daß für die Winkelstellung $\vartheta_x = 0$ das Feld H_0 mit einer der Hauptachsenrichtungen zusammenfällt. Ebenso ist ersichtlich, daß der Effekt umgekehrt proportional zur Stärke des magnetischen Feldes H_0 ist.

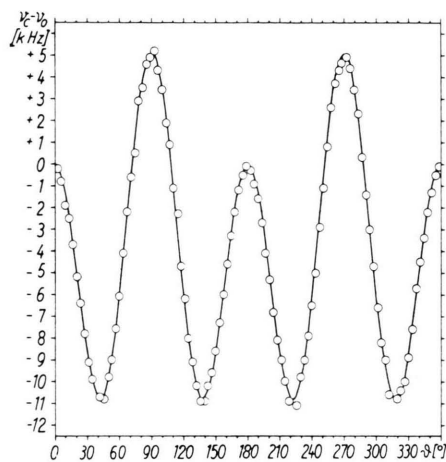


Abb. 7. $(\nu_c - \nu_0)_y = (\nu_c - \nu_0)_x$ als Funktion des Winkels ϑ_x zwischen der kristallographischen c -Achse und H_0 ($\vartheta_x = 0$ für $H_0 \parallel z$); die ausgezogene Kurve wird durch die Gleichung $(\nu_c - \nu_0)_x = -4,06 - 2,5 \cos 2 \vartheta_x + 6,6 \cos 4 \vartheta_x$ dargestellt. Drehachse ist die kristallographische b -Achse.

In Abb. 7 und Abb. 8 sind die experimentellen Untersuchungen für die Rotation um die kristallographischen Achsen a und b dargestellt.

Auch hier wird wieder zweckmäßigerweise eine Phasenverschiebung vorgenommen, so daß die Achsenwahl mit der in Gl. (8) übereinstimmt.

Wir erhalten dann die Gln. (11):

$$\begin{aligned} (\nu_c - \nu_0)_x &= -4,1 + 2,5 \cos 2 \vartheta_x + 6,6 \cos 4 \vartheta_x, \\ (\nu_c - \nu_0)_y &= -2,8 - 2,9 \cos 2 \vartheta_y + 5,7 \cos 4 \vartheta_y. \end{aligned} \quad (11)$$

Die LAMOR-Frequenz ν_0 ist 10 386 kHz, was einem magnetischen Feld von 9222 Oerstedt entspricht. Die mögliche chemische Verschiebung haben wir nicht berücksichtigt. Die Gln. (10) lassen sich auch aus den Konstanten von (8) berechnen; dabei erhält man

$$\begin{aligned} (\nu_c - \nu_0)_x &= -4,055 + 2,523 \cos 2 \vartheta_x + 6,606 \cos 4 \vartheta_x \\ \text{und} \\ (\nu_c - \nu_0)_y &= -2,757 - 2,922 \cos 2 \vartheta_y + 5,708 \cos 4 \vartheta_y. \end{aligned} \quad (11a)$$

Die Übereinstimmung der Werte von (11) und (11a) ist sehr gut. Wie man aus Gl. (10) ersieht, ist die Genauigkeit der Bestimmung der Quadrupolkopplungskonstanten und des Asymmetrieparameters aus der Verschiebung der Zentralfrequenz geringer als die Auswertung der Aufspaltung ($2 \Delta \nu$). Die Näherung zweiter Ordnung bleibt ohne Einfluß auf die Aufspaltung der Satelliten ($2 \Delta \nu = \nu' - \nu''$). In der dritten Näherung tritt jedoch dafür noch ein

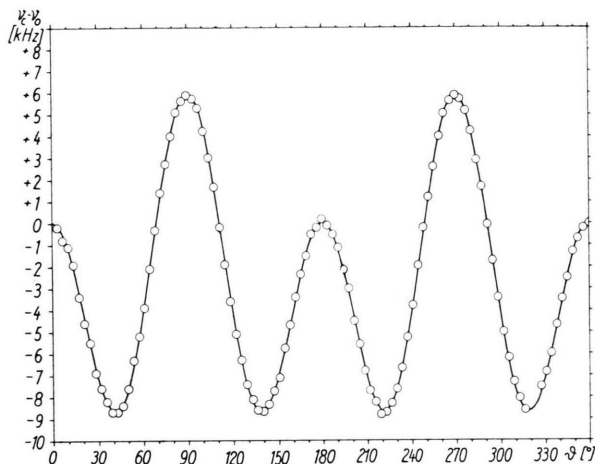


Abb. 8. $(\nu_c - \nu_0)_x = (\nu_c - \nu_0)_y$ als Funktion des Winkels ϑ_y zwischen der kristallographischen c -Achse und H_0 ($\vartheta_y = 0$ für $H_0 \parallel z$); die ausgezogene Kurve ergibt die Gleichung: $(\nu_c - \nu_0)_y = -2,76 - 2,9 \cos 2 \vartheta_y + 5,7 \cos 4 \vartheta_y$; die a -Achse ist die Drehachse.

weiteres, von der Zentralfrequenz abhängiges Glied auf. Eine Abschätzung zeigt, daß die dadurch hervorgerufenen Verschiebungen in der Größenordnung von 0,5 kHz liegen. Wir haben sie deshalb vernachlässigt.

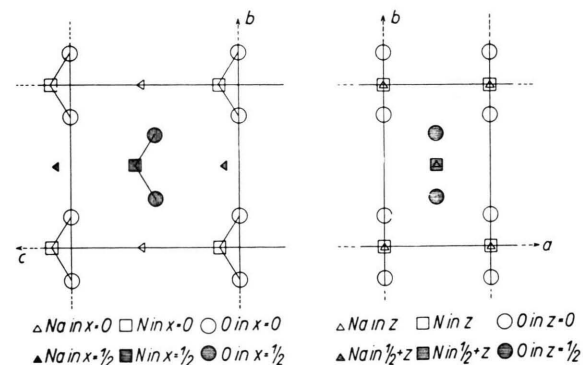


Abb. 9. Projektion der Elementarzelle von NaNO_2 auf die (ab) -Ebene bzw. (bc) -Ebene.

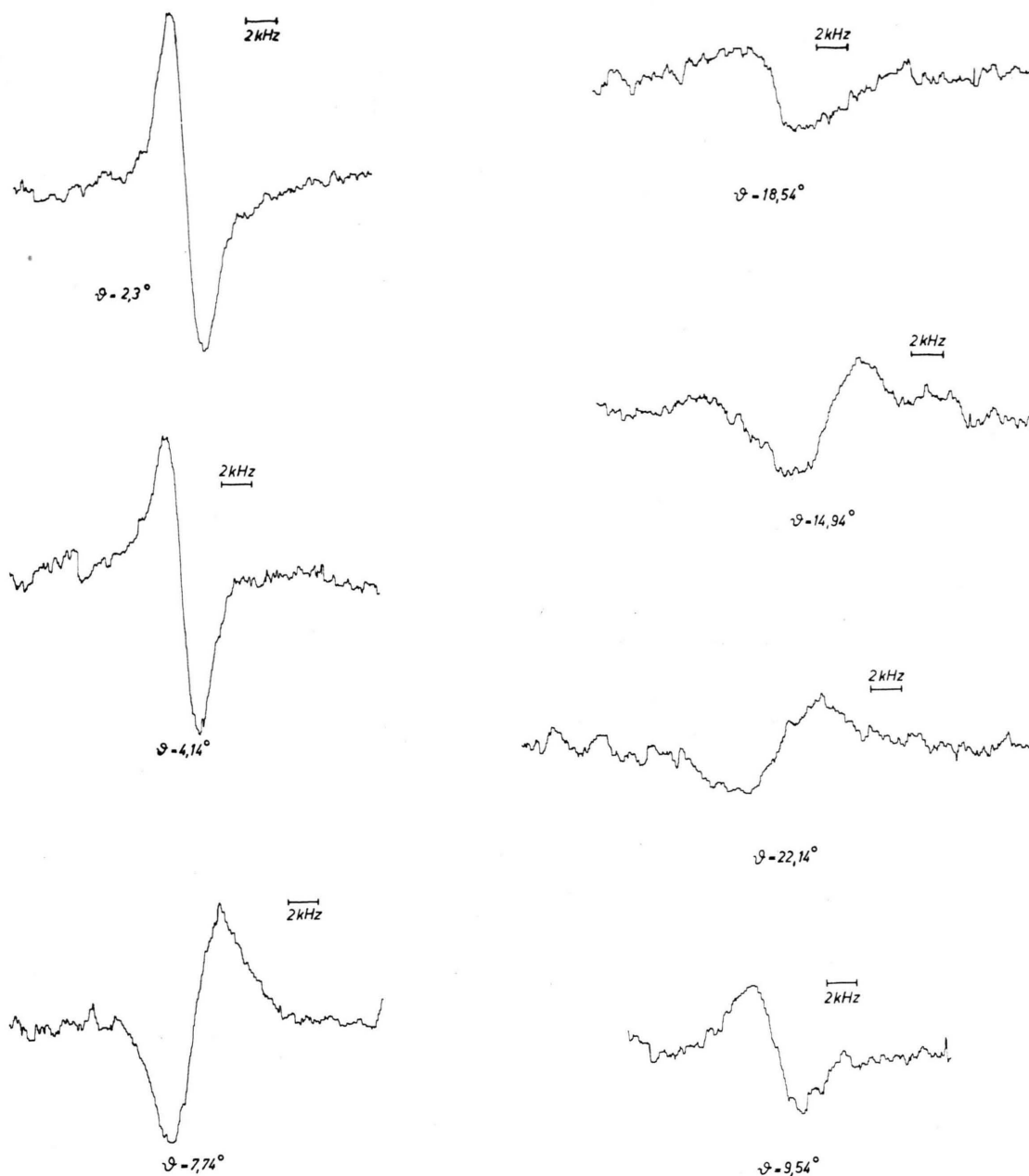


Abb. 10. Registrierkurven des Satelliten ν' bei Drehung um die a -Achse. ϑ ist der Winkel zwischen z und H_0 . Die HF-Spannung ist für alle Kurven dieselbe.

Meßergebnisse und Kristallstruktur

In Abb. 2 ist eine Projektion des Kristallmodells auf die ab -Ebene bzw. bc -Ebene gegeben.

NaNO_2 kristallisiert bei Raumtemperatur orthorhombisch in der Raumgruppe C_{2v}^{20} — Imm 2 mit zwei

Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die beiden Na-Ionen liegen auf einer zweizähligen Punktlage. In Übereinstimmung damit finden wir unter Berücksichtigung von $I = \frac{3}{2}$ eine einfache Aufspaltung für das Na^{23} . Der maximale Feldgradient fällt in Richtung der c -Achse. Diese ist zugleich polare Achse des

Kristalls. Es scheint, wie ein Vergleich mit der o. a. Zusammenstellung² zeigt, eine allgemeine Eigenschaft des Feldgradiententensors zu sein, daß bei polaren Kristallen seine größte Achse mit der polaren Achse des Kristallsystems zusammenfällt.

Mosaikstruktur und Linienbreite

Bei der optischen Untersuchung des für die Rotation um die b -Achse benutzten Kristalls hatte sich gezeigt, daß die Winkel zwischen den Kristallflächen um ± 20 min von den aus den Gitterkonstanten berechneten Werten abwichen. Bei der Aufnahme des Kernresonanzspektrums zeigte sich dann, daß nur Satelliten für Winkel, die in der Nähe des Zusammenfallens einer Achse mit der Richtung von H_0 lagen, mit einem genügenden Verhältnis von Signal zu Rauschen vermessen werden konnten (Abb. 5). Wir haben diesen Effekt an einem um die a -Achse gedrehten Kristall etwas näher studiert (Abb. 6). Der Kristall war vor dem Einbau ins Einkreisgoniometer über 48 Stunden 5 Grad unterhalb des Schmelzpunktes (279°C) getempert und dann mit einer Geschwindigkeit von 2 Grad pro Stunde bis unterhalb des Umwandlungspunktes abgekühlt worden. Dadurch sollte erreicht werden, Spannungen, deren Einfluß auf die Satelliten bekannt ist², auf ein Minimum zu reduzieren. In Abb. 10 sind mehrere Resonanzkurven, wie sie vom Schreiber aufgezeichnet worden sind, dargestellt. Die Modulation des Magnetfeldes ist für alle Kurven die gleiche und beträgt 0.8 Oersted. Die Kurven sind mit einer Zeitkonstanten von $\frac{1}{2}$ sec bzw. 1 sec registriert.

Aus Abb. 10 ist eine Zunahme der Halbwertsbreite mit zunehmendem Winkel ϑ zu erkennen. In Abb. 11 haben wir die gemessenen Halbwertsbreiten Δ als Funktion von $\sin \vartheta \cdot \cos \vartheta$ aufgetragen. Der Parameter $\sin \vartheta \cdot \cos \vartheta$ ist dem Differentialquotienten

$$\begin{aligned} \frac{2 \Delta \nu}{d\vartheta} &= \frac{d}{d\vartheta} (A + B \cos 2\vartheta) \\ &= -2B \sin 2\vartheta = -4B \sin \vartheta \cos \vartheta \end{aligned} \quad (12)$$

proportional.

Dieses Verhalten läßt sich erklären, wenn man die Mosaikstruktur des Kristalls berücksichtigt. Aus röntgenographischen Untersuchungen an Einkristal-

len ist bekannt, daß bei den meisten Kristallen der Einkristall aus zahlreichen Blöcken aufgebaut ist. Unter Annahme einer GAUSSschen Verteilung treten dabei Halbwertsbreiten von mehreren Minuten, bezogen auf eine als Mittelwert angenommene Normale zu einer Bezugsfläche, auf. Im Gegensatz zu Spannungen im Kristall oder lokalen Baufehlern, wie z. B. bei Mischkristallen, wirkt sich die Mosaikstruktur bei der Quadrupolaufspaltung von Kernresonanzlinien nach Gl. (11) als stark winkelabhängige Größe aus.

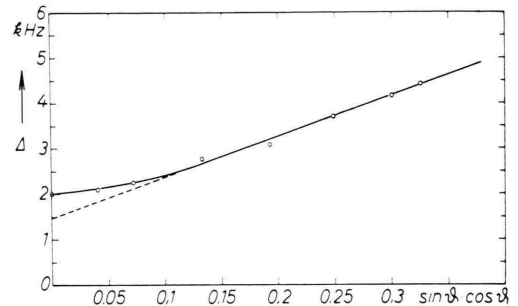


Abb. 11. Halbwertsbreite Δ des Satelliten ν' als Funktion von $\sin \vartheta \cdot \cos \vartheta$.

In dem von uns untersuchten Beispiel wird die Änderung

$$\left(\frac{2 \Delta \nu}{d\vartheta} \right) = -59,72 \sin \vartheta \cdot \cos \vartheta$$

oder für die einzelne Linie

$$\left(\frac{\Delta \nu}{d\vartheta} \right) = -29,86 \sin \vartheta \cdot \cos \vartheta.$$

Damit erhalten wir aus Abb. 11 für Mosaikbreite etwa $0,3^\circ$ unter der Voraussetzung, daß sowohl die Kernresonanzlinie als auch die Mosaikstruktur durch GAUSSsche Kurven darstellbar sind.

Dieser Einfluß der Mosaikstruktur auf die Halbwertsbreite der Satelliten kann besonders bei Kristallen mit großen Quadrupolkopplungskonstanten sehr störend sein. Der Einfluß der Mosaikstruktur auf die Zentralresonanzlinie wurde nicht untersucht.

Herrn Professor Dr. H. WITTE bin ich für sein Interesse an der Arbeit und für viele Diskussionen dankbar. Die Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise durch die großzügige finanzielle Unterstützung des Bundesministeriums für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft ermöglicht.