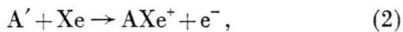


nahme des oben erwähnten Verhältnisses mit wachsender Ziehspannung beobachtet, was auf eine Ionen-Molekül-Reaktion schließen läßt: Der Wirkungsquerschnitt einer Ionen-Molekül-Reaktion nimmt mit wachsender Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner (d. h. aber mit wachsender Ziehspannung) ab.

Einen weiteren Hinweis auf die Natur des Bildungsprozesses liefert die Abhängigkeit des Sekundärionenstromes  $I_s$  von der Elektronen-Beschleunigungsspannung  $U_e$ :  $I_s(U_e)$  muß den gleichen Verlauf haben, wie die Anregungsfunktion des energietragenden primären Reaktionspartners. Die  $I_s(U_e)$ -Kurven der durch eine Neutral-Reaktion entstehenden Sekundärionen steigen nun wesentlich steiler zum Kurvenmaximum an als die unter gleichen Versuchsbedingungen aufgenommenen Ionisierungskurven von Primärionen. Dies ist aber gerade die wesentliche äußere Erscheinungsform von Anregungsfunktionen *neutral*er Zustände.

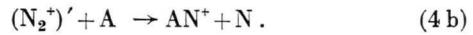
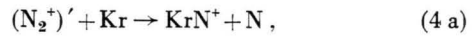
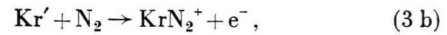
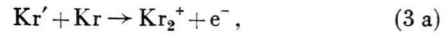
Aussagen über die Energiezustände der Reaktanten und der Reaktionsprodukte sind unter Umständen aus den Auftrittspotentialen zu gewinnen. Unsere vorläufigen Ergebnisse zeigen, daß bei  $\text{HeNe}^+$  und  $\text{AXe}^+$  die Auftrittspotentiale zwischen den jeweils untersten Ionisierungsgrenzen der beteiligten Stoßpartner liegen, wie dies auch schon für  $\text{NeA}^+$  und  $\text{AKr}^+$  gefunden wurde. Dies scheint auch für  $\text{KrXe}^+$  zuzutreffen, doch ist hier die Meßunsicherheit noch zu groß, um eine eindeutige Aussage zu ermöglichen. Die bislang plausibelste Erklärung wäre — z. B. im Falle des  $\text{AXe}^+$  — eine Reaktion der Form



d. h. der angeregte Reaktionspartner ist das Atom mit der höheren Ionisierungsenergie. In den bisher untersuchten Fällen, mit Ausnahme von  $\text{NeA}^+$ , läge dann der betreffende Anregungszustand wesentlich oberhalb

der bekannten metastabilen Atomzustände, wie dies ja von den homonuklearen Edelgasmolekülonen bereits bekannt ist<sup>4</sup>.

Bei den Ionen  $\text{Kr}_2^+$ ,  $\text{KrN}_2^+$ ,  $\text{KrN}^+$  und  $\text{AN}^+$  fällt auf (vgl. Abb. 1), daß die Auftrittspotentiale von  $\text{KrN}_2^+$  und  $\text{Kr}_2^+$  einerseits und von  $\text{KrN}^+$  und  $\text{AN}^+$  andererseits innerhalb der Meßgenauigkeit zusammenfallen, wie dies bereits bei  $\text{AN}_2^+$  und  $\text{A}_2^+$  beobachtet wurde<sup>2</sup>. Die Vermutung liegt nahe, daß es sich auch um jeweils gleiche angeregte Reaktanten handelt:



Während die Reaktion (3 b) wegen der Meßunsicherheit nur vermutet werden kann, sind die Reaktionen (4 a) und (4 b) allein auf Grund des Auftrittspotentials als bewiesen anzusehen, da die auf den Grundzustand (Dublett) folgenden ersten Anregungszustände  $(\text{A}^+)'$  und  $(\text{Kr}^+)'$  erst bei 29,2 bzw. 27,5 eV liegen<sup>6</sup>. Ob bei Reaktion (4 a) und (4 b) auch die Anregungszustände des Stickstoff-Molekülonen miteinander identisch sind, läßt sich wegen der Meßunsicherheit nicht entscheiden.

Wir danken Herrn Dr. E. ENGELHARD für die Überlassung einer Probe mit angereichertem  $^{84}\text{Kr}$ . Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat das Massenspektrometer zur Verfügung gestellt, wofür wir ebenfalls danken.

<sup>6</sup> E. MOORE, Atomic Energy Levels Vol. I, Superintendent of Documents U.S. Government Printing Office, Washington 1949.

## On the Calculation of Nuclear Magnetic Moments of $^2\text{S}_{1/2}$ -Atoms from Hyperfine Structure Data

By W. W. HOLLOWAY JR.

Institut für Experimentalphysik der Universität Kiel

(Z. Naturforschg. 17 a, 89—90 [1962]; eingegangen am 13. Dezember 1961)

The nuclear magnetic moments of  $^2\text{S}_{1/2}$ -atoms are determined from the hyperfine structure measurements (as in ref.<sup>1</sup>, for example) through the application of the FERMÍ-GOUDSMIT-SEGRE formula<sup>2</sup>:

$$\mu_I = \frac{3 m_p a_s n_a^3 I \mu_n}{8 m_e R_\infty \alpha^2 Z Z_a^2 [1 - (d\sigma/dn)] F_T(j, Z) (1 - \delta) (1 - \varepsilon)} \quad (1)$$

where  $a_s$  is the measured hyperfine structure constant,  $n_a$ ,  $Z Z_a^2$  and  $[1 - (d\sigma/dn)]$  are atomic constants which

may be determined from spectroscopic data for individual atoms,  $F_T(j, Z)$ ,  $(1 - \delta)$  and  $(1 - \varepsilon)$  are corrections originating from relativistic considerations, distribution of nuclear charge and distribution of nuclear magnetism, respectively, and  $I$ ,  $\mu_n$ ,  $m_p$ ,  $m_e$ ,  $R_\infty$  and  $\alpha$  have their customary meanings.

Because the nuclear magnetic moments may be measured directly by nuclear magnetic resonance methods, a check for Eq. (1) is thus provided. The calculated nuclear magnetic moments are known to be systematically smaller<sup>2</sup> than the experimental values. For the heavier atoms, IONESCO-PALLAS<sup>3</sup> has shown that a more careful evaluation of the corrections for the distribution of nuclear charge and distribution of nuclear magnetism produces better agreement.

For the lighter atoms, however, the corrections in Eq. (1) do not give an appreciable contribution. In the

<sup>1</sup> E. RECKNAGEL, Z. Phys. 159, 19 [1960].

<sup>3</sup> N. J. IONESCO-PALLAS, Phys. Rev. 117, 505 [1960].

<sup>2</sup> H. KOPFERMANN, Nuclear Moments, Academic Press Inc., New York 1958.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

first row of Table 1, the ratio of the calculated to the measured values of the nuclear magnetic moments are indicated for Na<sup>23</sup> and K<sup>39</sup>. The differences are much larger than knowledge of the individual factors in Eq. (1) would justify. An explanation of the sign and magnitude of this discrepancy is provided by the polarization of the electronic core of the atom.

In the derivation of Eq. (1), the assumption is made that only the unpaired valence electron in the <sup>2</sup>S<sub>1/2</sub>-atom contributes to the hyperfine structure. This assumption occurs when one writes (cf. ref. <sup>2</sup>)

$$|\Psi_s(0)|^2 \sim \frac{Z Z_a^2}{n_a^3} \left(1 - \frac{d\sigma}{dn}\right) \quad (2)$$

where the *s* refers to the electron in question.

The unpaired valence electron can also contribute to the hyperfine structure constant indirectly through the exchange interaction with the electrons of the core. This interaction is different, i. e., larger, for electrons with parallel spins than for electrons with antiparallel spins. Through this mechanism, the radial wave functions are not the same for electrons which differ only in the magnetic projection quantum number *m<sub>s</sub>*. A term is therefore established for the core electron pair of the form:

$$\varrho_{ns} = |\Psi_{ns\uparrow}(0)|^2 - |\Psi_{ns\downarrow}(0)|^2 \neq 0. \quad (3)$$

Thus core electron pairs produce a FERMİ contact term in the hyperfine structure constant. The effect of the exchange interaction is referred to in the literature <sup>4, 5</sup> as core polarization or exchange polarization of the core electrons.

In the calculation of atomic structures, the HARTREE-FOCK (HF) method uses the radial wave function for core electrons which differ only in the magnetic projection quantum number *m<sub>s</sub>*, while the unrestricted HARTREE-FOCK (UHF) method discards this restriction. Thus the difference between a HF computation and a UHF computation should be an indication of the magnitude of the core polarization. The recent calculations of GOODING <sup>4</sup> include the results of HF and UHF methods for the atoms of interest in the present discussion. The pertinent results are included in Table 1, as well as the effect on the nuclear magnetic moment determination by Eq. (1).

The comparison of the nuclear magnetic moment calculations from hfs data (including core polarization) with experimental data is shown in Row 3 of Table 1. The value for sodium is correct within the quoted errors as indicated by the significant figures, while potassium has a slightly larger error than before and in the

|                 |                               | Li <sup>7</sup> | Na <sup>23</sup> | K <sup>39</sup> |
|-----------------|-------------------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| $\mu_I$ (cal.)  | (ref. 2)                      | —               | 0.883            | 0.928           |
| $\mu_I$ (exp.)  |                               |                 |                  |                 |
| <i>a</i> (HF)   | (ref. 4)                      | —               | 0.88             | 0.81            |
| <i>a</i> (UHF)  |                               |                 |                  |                 |
| $\mu_I$ (cal.)  | (including core polarization) | —               | 1.00             | 1.14            |
| $\mu_I$ (exp.)  |                               |                 |                  |                 |
| <i>a</i> (UHF)  | (ref. 4)                      | 0.97            | 0.87             | 0.77            |
| <i>a</i> (exp.) |                               |                 |                  |                 |

Table 1. The effect of including core polarization in the calculation of  $\mu_I$  from hfs data for <sup>2</sup>S<sub>1/2</sub>-atoms. This is equivalent to using an UHF calculation instead of a HF calculation of the hyperfine structure.

direction of being too large. The reason for this disappointing result is seen by inspection of Row 4 in Table 1. These values indicate the accuracy of the atomic structure determinations by comparing computed hfs constants with the same constants found by experiment. It is seen from these figures that the quoted accuracies of the calculations, as indicated by the significant figures, are misleading, and the errors are in fact much larger. Also, as one expects, the disagreement between theory and experiment increases as the atomic structures becomes more complicated. (The lithium ratio is included to demonstrate this more clearly.) Thus the potassium result is not inconsistent and the sodium result is probably fortuitous.

(The question naturally arises as to be applicability of approximate methods to determine the core polarization. GOODING <sup>4</sup> has pointed out why perturbation methods may yield erroneous results. The statistical or FERMİ-THOMAS atomic method is also inappropriate because the region of greatest inaccuracy, i. e., near the nucleus, is also the region of interest in the present problem.)

In conclusion, the effect of core polarization in the light <sup>2</sup>S<sub>1/2</sub>-atoms is of the correct sign and order of magnitude to explain the failure of the FERMİ-GOUDSMIT-SEGRÈ formula. A thorough examination is not possible at the present time because of the difficulties in both the detailed atomic structure calculations and the approximate methods.

The author wishes to thank Professors W. LOCHTE-HOLTGREVEN and E. LÜSCHER for their interest and helpful discussions. He gratefully acknowledges the support of a stipendium from the German Government.

<sup>4</sup> D. A. GOODING, Phys. Rev. **123**, 1706 [1961].

<sup>5</sup> N. BESSIS, H. LEFEBVRE-BRION and C. M. MOSER, to be published in Phys. Rev.