

NOTIZEN

**Wirkungsquerschnitte für Gleichverteilung
der $6^2P_{3/2}$ -Zustände von Cäsium durch Stoße
mit gesättigten Kohlenwasserstoffen**

N. FRONIMOS, J. FRICKE und J. HAAS

Physik-Department der Technischen Hochschule München
(Z. Naturforsch. **24 a**, 1030—1031 [1969]; eingegangen am 4. Mai 1969)

Additional cross sections for collisionally induced mixing of the Cs- $6^2P_{3/2}$ sublevels have been measured from optical pumping with σ^+ D₂-light. Using the model of a random re-orientation of the electronic angular momentum during the collision the derived cross sections are:

$$\begin{aligned} \text{Cs—CH}_4 & (206 \pm 40) \text{ Å}^2, & \text{Cs—C}_2\text{H}_6 & (303 \pm 60) \text{ Å}^2, \\ & & \text{Cs—C}_3\text{H}_8 & (370 \pm 70) \text{ Å}^2. \end{aligned}$$

The existence of a selection rule $m_J \rightarrow -m_J$ would increase these values by a factor of 1.5.

Index headings: Atomic physics, optical pumping.

Beim Optischen Pumpen mit zirkular-polarisiertem D₂-Licht zeigt die Spinpolarisation $\langle S_z \rangle$ von $2^2S_{1/2}$ -Grundzuständen eine starke Abhängigkeit vom Druck des zugesetzten Puffergases, insbesondere verschwindet $\langle S_z \rangle$ bei einem charakteristischen Druckwert¹. Die Druckabhängigkeit, also auch der Nulldurchgang wird durch Gleichverteilungsstoße im $2^2P_{3/2}$ -Zustand verursacht und läßt somit eine Bestimmung des Mixing-Wirkungsquerschnittes σ_M zu^{2,3}. Einerseits hängt die Stoßfrequenz ν in diesem Zustand mit σ_M über $\nu = N \bar{\nu}_{\text{Rel}} \sigma_M$ zusammen (wobei N = Puffergasdichte und $\bar{\nu}_{\text{Rel}}$ = mittlere Relativ-Geschwindigkeit der Stoßpartner), andererseits kann gerade jenes $\nu = \nu_z$ mit Hilfe eines Elektronenrechners unter Benützung des üblichen Matrixformalismus⁴ bestimmt werden, bei dem $\langle S_z \rangle$ verschwindet². Es gilt $\nu_z = 1,82/\tau$, wenn τ die natürliche Lebensdauer des untersuchten $P_{3/2}$ -Zustandes ist (für Cs $6^2P_{3/2}$ ist $\tau = 3,05 \cdot 10^{-8}$ sec⁵) und wenn der Hüllendrehimpuls \mathbf{J} bei jedem Stoß von \mathbf{I} losgelöst wird und eine statistische Orientierung erhält (Modell: m_J -randomization). Zu dem berechneten ν_z gehört dann genau ein zu messender Druckwert $p = p_z$ eines jeden Puffergases, bei welchem $\langle S_z \rangle$ verschwindet, woraus sich die Dichte N_z und somit der Wirkungsquerschnitt σ_M für m_J -randomization bestimmen läßt.

¹ J. FRICKE u. J. HAAS, Z. Naturforsch. **21 a**, 1319 [1966]. — F. A. FRANZ, Colloq. Intern. Centre Nat. Rech. Sci. 162 [1967].

² J. FRICKE, J. HAAS, E. LÜSCHER u. F. A. FRANZ, Phys. Rev. **163**, 45 [1967].

³ M. ELBEL u. F. NAUMANN, Z. Physik **204**, 501 [1967] und Erratum Z. Physik **208**, 104 [1968].

⁴ F. A. FRANZ u. J. R. FRANZ, Phys. Rev. **148**, 82 [1966].

⁵ J. K. LINK, J. Opt. Soc. Amer. **56**, 1195 [1966].

⁶ M. A. BOUCHAT, Publ. Sci. Techn. du Ministère de l'Air, Nr. N.T. 146 [1965].

Bei der Berechnung des Pumpvorganges wird vorausgesetzt, daß das Pumplicht gleiche Intensitäten in den beiden Hyperfeinstruktur-Komponenten besitzt und flach (also ohne Selbstumkehr) über den Absorptionsbereich ist⁶. Ebenfalls wichtige Bedingungen für die Gültigkeit des beschriebenen Verfahrens sind, daß keine Lösung der Resonanzfluoreszenz auftritt und keine Übergänge zum benachbarten $P_{1/2}$ -Niveau stattfinden. Die Wirkungsquerschnitte sind für das jeweils angenommene Stoßmodell im $2^2P_{3/2}$ -Zustand definiert und bei Änderung derselben zu korrigieren. Insbesondere die beiden ersten Voraussetzungen sind für das hier verwendete Alkalimetall Cäsium mit einer Feinstrukturaufspaltung von 554 cm^{-1} bei Edelgasstoßpartnern gut erfüllt: Übergänge zwischen den beiden P-Niveaus treten mit Wirkungsquerschnitten⁷ von $< 10^{-19} \text{ cm}^2$, Quenchingprozesse mit solchen⁸ von $< 10^{-16} \text{ cm}^2$ auf.

Ersetzt man den einatomigen Stoßpartner durch Moleküle, so ändert sich die Situation besonders in den Fällen von H₂ und N₂ ganz extrem: Quenching und sensibilisierte Fluoreszenz treten mit Querschnitten⁹ auf, die nahe an die Größenordnung der zu bestimmenden Mixing-Werte heranreichen. Weit günstiger liegen die Verhältnisse für die hier verwendeten Kohlenwasserstoffe CH₄, C₂H₆ und C₃H₈. Insbesondere die Löschquerschnitte liegen hier nach neuesten Messungen an Natrium¹⁰ unterhalb 10^{-16} cm^2 , so daß solche Prozesse bei der Bestimmung der Mixing-Querschnitte unberücksichtigt bleiben können.

Die Diskussion um Stoß-Modelle bei der Vermischung der Niveaus des $2^2P_{3/2}$ -Zustandes hat mit den Arbeiten von GALLAGHER¹¹ und FRANZ¹² zu der Aufstellung der Auswahlregel $m_J \rightarrow -m_J$ geführt, sofern \mathbf{J} beim Stoß erhalten bleibt, was insbesondere für Cs (ausgenommen für Stoßpartner wie etwa H₂ und N₂) gut erfüllt ist. Eine Einschränkung dieser Regel wurde von ELBEL¹³ gegeben: $m_J \rightarrow -m_J$ gilt in $2^2P_{3/2}$ -Niveaus zwar für „schwache“, nicht jedoch für „starke“ Stoße. Demnach wäre eine Wichtung zwischen Stoßprozessen mit und ohne Gültigkeit dieser Auswahlregeln durchzuführen, was die genaue Kenntnis der Potentialverhältnisse bei der Wechselwirkung, also von Größen wie Wellenfunktionen und Polarisierbarkeiten voraussetzen würde. Eine experimentelle Klärung der Auswahlregeln wäre beispielsweise über die Messung von $\langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \rangle$ oder

⁷ L. KRAUSE, Appl. Optics **5**, 1375 [1966].

⁸ D. R. JENKINS, Proc. Roy. Soc. London A **303**, 453 [1968].

⁹ D. A. MCGILLIS u. L. KRAUSE, Phys. Rev. **153**, 44 [1967].

¹⁰ CHR. BÄSTLEIN, G. BAUMGARTNER u. B. BROSA, Z. Phys. **218**, 319 [1969].

¹¹ A. GALLAGHER, Phys. Rev. **157**, 68 [1967].

¹² F. A. FRANZ, G. LEUTERT u. R. T. SHUEY, Helv. Phys. Acta **40**, 778 [1967].

¹³ M. ELBEL, Phys. Letters **28 A**, 4 [1968].



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 digitized 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.

$\langle I_z \rangle$ ¹⁴ sowie über Nulldurchgangs-Verschiebungen von $\langle S_z \rangle$ bei Verwendung von gemischemtem σ^+ , σ^- D₂-Pumplicht¹⁵ möglich.

Der Einfluß der Grundzustands-Relaxation wurde durch Extrapolation des Nulldurchganges gegen hohe Pumplichtintensitäten ausgeschaltet.

Ebenso wurde der Cs-Dampfdruck in der Absorptionszelle durch Temperaturabsenkung bis zu verschwindenden Signalen (d. h. bis unter 0 °C) verringert, um eine Beeinflussung der Nulldurchgänge über eine Linioprofiländerung des Pumplichtes auf seinem Weg durch eine optisch nicht dünne Zelle zu vermeiden.

Das optische Pump- und Detektionssystem wurde schon an anderer Stelle beschrieben¹⁶.

Die letztlich bestimmten Nulldurchgänge p_z , sowie die daraus berechneten Wirkungsquerschnitte σ_M sind in nebenstehender Tabelle zusammengefaßt. Die angegebenen Fehler röhren von Ungenauigkeiten in der

¹⁴ J. FRICKE u. J. HAAS, Opals Conf., Warschau 1968.

¹⁵ J. HAAS, Dissertation, Technische Hochschule, München 1968 (unveröffentlicht).

¹⁶ J. HAAS, J. FRICKE u. E. LÜSCHER, Z. Phys. **206**, 1 [1967].

Lebensdauer τ , den Druckwerten p_z sowie der Möglichkeit einer geringen Selbstumkehr im Pumplichtprofil her.¹⁷

Prof. Dr. E. LÜSCHER sind wir für die ständige Förderung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. Dem Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung sowie dem Bayerischen Staatsministerium für Unterricht und Kultus danken wir für die Gewährung von Personalmitteln (J. F. und J. H.) bzw. eines Stipendiums (N. F.).

Puffergas	CH ₄	C ₆ H ₆	C ₃ H ₈
p_z (Torr)	1,3	1,15	1,1
σ_M (Å ²)	206 ± 40	303 ± 60	370 ± 70

Tab. 1. Gemessene Nulldurchgänge und Mixing-Wirkungsquerschnitte σ_M (Modell m_J -randomization).

¹⁷ Anm. b. d. Korr.: D. A. MCGILLIS und L. KRAUSE veröffentlichten soeben in Can. J. Phys. **47**, 474 [1969] Wirkungsquerschnitte für Quenching ($\sigma < 2$ Å²) und für 6²P_{1/2} ↔ 6²P_{3/2}-Übergänge ($\sigma \approx 19 - 25$ Å²) an Cs—CH₄-Systemen, die somit etwa zwei bzw. eine Größenordnung kleiner als die vorliegenden Mixingquerschnitte sind.

Zur Pulsationsdiffusion

A. KLEMM und K. P. MÜLLER

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz (Z. Naturforsch. **24 a**, 1031—1032 [1969]; eingegangen am 15. Mai 1969)

Diffusional transport through a capillary is greatly enhanced if the fluid is forced to oscillate. A rough calculation of the process agrees with experiments published recently by Dreyer, Kahrig, Kirstein, Erpenbeck and Lange.

Vor kurzem ist ein neues Verfahren zur Messung von Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten angegeben worden¹, das die Autoren „Pulsationsdiffusion“ nennen:

Zwei Gefäße mit Lösung verschiedener Konzentration sind durch eine Kapillare von z. B. 18 cm Länge und 0,5 cm Durchmesser verbunden. Die Flüssigkeit wird hin und her bewegt, wobei die maximale Amplitude nahezu gleich der halben Kapillarenlänge ist. Bei genügend hoher, aber nicht zu hoher Frequenz ($\nu \approx 1$ s⁻¹) ist dann der Transport an Gelöstem im stationären Zustand von der Frequenz unabhängig und proportional zum Diffusionskoeffizienten D , so daß man D -Verhältnisse messen kann. Der Vorteil des Verfahrens liegt in der Kürze der Meßzeiten.

In der vorliegenden Notiz soll versucht werden, die Vorgänge bei der Pulsationsdiffusion etwas eingehender rechnerisch zu erfassen, als dies in¹ geschehen ist.

Trägheitskräfte können vernachlässigt werden, und man hat in der Kapillare eine vom Achsenabstand r und der Zeit t abhängige longitudinale Geschwindigkeit vom Betrag

$$v = A \omega (1 - r^2/R^2) \sin(\omega t), \quad (1)$$

wo A die maximale Amplitude und R der Kapillarenradius ist. Für die Konzentration c der Lösung gilt, da die longitudinale Diffusion vernachlässigt werden kann,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c}{\partial r} \right) - v \frac{\partial c}{\partial z} \quad (2)$$

mit den Randbedingungen $\partial c / \partial r = 0$ für $r = 0, R$. Wenn die Kapillare lang im Vergleich zu A ist, dann ist im stationären Zustand im Mittelstück der Kapillare $\partial c / \partial z$ konstant, und c hat dort die Form

$$c = c(z) + k(r) \sin[\omega t + \varphi(r)]. \quad (3)$$

Die Bestimmung der Funktionen $k(r)$ und $\varphi(r)$ ist mathematisch schwierig. Deshalb ersetzen wir den wirklichen Vorgang durch einen leichter zu behandelnden Ersatzvorgang:

Das Rohrinnere wird in die zwei koaxialen Bereiche $1 (0 \leq r \leq r_1)$ und $2 (r_1 \leq r \leq R)$ unterteilt. In den Bereichen werden Geschwindigkeiten

$$v_1 = w \sin(\omega t), \quad v_2 = 0 \quad (4)$$

und mittlere Konzentrationen

$$c_{1,2} = c(z) + k_{1,2} \sin(\omega t + \varphi_{1,2}) \quad (5)$$

mit konstantem w , $k_{1,2}$ und $\varphi_{1,2}$ angenommen. Der Transport durch die Kapillare ist dann im zeitlichen Mittel

$$J = \frac{1}{2} r_1^2 \int_0^{2\pi} c_1 v_1 d(\omega t) = \frac{1}{2} \pi r_1^2 w k_1 \cos \varphi_1. \quad (6)$$

Weiter soll gelten

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_1}{\partial t} &= \tau^{-1} (c_2 - c_1) - v_1 \frac{\partial c}{\partial z}, \\ \frac{\partial c_2}{\partial t} &= \tau^{-1} (c_1 - c_2). \end{aligned} \quad (7)$$

¹ G. DREYER, E. KAHRIG, D. KIRSTEIN, J. ERPENBECK u. F. LANGE, Z. Naturforsch. **23 a**, 498 [1968]; **24 a**, 883 [1969].