

are not very probably the  $7^-$  state since a transfer with  $\Delta l = 7$  is not to be expected in low-energy (d,p) reactions.

The level at 2.733 MeV is given as  $2^+$  by Cohen et al. It is also observed in the double transfer reactions. If it is directly fed in the decay of the 4.45 min isomer this would indicate a higher spin for this level. We found in this work for the 229 keV transition a slightly smaller intensity than for the 1504 keV transition but no definite conclusion can be drawn.

The level at 2.78 MeV was suggested by Kantele and Karras to accommodate a very weak 1.55 MeV transition. There is also an indication for this transition in the present work, but it must be considered uncertain.

Levels at 2.81 MeV, 2.84 MeV and 2.86 MeV observed by Cohen et al. were not observed in other experiments. The level given by (d,p) at 2.89 MeV is also observed by IS and (t,p). It is not observed in the decay experiments. A possible level at 2.091

MeV is given by the (t,p) experiment. A level at 2.927 MeV was observed by (t,p) and (d,p).

The level at 2962.3 keV is the most populated in the decay of the 4.45 min isomer of  $^{118}\text{In}$ . It was also seen by IS and (t,p) reactions. We believe it is a  $4^+$  state.

Finally a 3.055 MeV level was identified by Bjerregaard et al. and Cohen et al. The same authors have found a level at 3.136 MeV given as  $0^+$  by the first group.

In Fig. 3 a level scheme of  $^{118}\text{Sn}$  is presented. Only levels given by at least two groups are shown. Clearly much more experimental work must be done before any definitive and meaningful conclusions could be drawn from the properties of the low energy levels of this nucleus.

It is a pleasure to thank Dr. A. MOREIRA and his collaborators for their kind cooperation during the irradiations. This work was sponsored by C. N. Pq., B. N. D. E. and C. N. E. N.

## Lebensdauern der Feinstrukturzustände $z^4F_{9/2}$ , $z^4F_{7/2}$ , $z^4G_{11/2}$ , $z^4G_{9/2}$ und $y^4G_{11/2}$ im Kobalt-I-Spektrum

M. V. HARTROTT

Institut für Kernphysik der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1202—1209 [1969]; eingegangen am 13. Mai 1969)

Atomic lifetimes of 5 excited states in the Co-I spectrum are determined by a zero field level-crossing experiment. Because of the complex spectrum of Co the radiation scattered by the atomic beam is carefully analysed to establish a correspondence of the observed signals to well defined finestructure levels. Since Co has only the one stable isotope  $^{59}\text{Co}$ , the influence of the hyperfine-structure splitting on the width of the depolarisation curves is estimated with special reference to the spectral distribution of the exciting radiation. The following values for lifetimes are deduced:

$$\begin{aligned} \tau(z^4F_{9/2}) &= 0.6 \times 10^{-7} \text{ s}, & \tau(z^4F_{7/2}) &= 0.8 \times 10^{-7} \text{ s}, \\ \tau(z^4G_{11/2}) &= 1.1 \times 10^{-7} \text{ s}, & \tau(z^4G_{9/2}) &= 1.3 \times 10^{-7} \text{ s}, \\ \tau(y^4G_{11/2}) &= 0.6 \times 10^{-8} \text{ s}. \end{aligned}$$

In dieser Arbeit wird eine Untersuchung der Winkelverteilung von Resonanzlicht freier Atome im schwachen Magnetfeld (HANLE-Effekt<sup>1</sup>, Nullfeld-level-crossing<sup>2</sup>) zur Bestimmung von Lebensdauern an dem linienreichen Spektrum von Kobalt — einem Element der Eisengruppe — beschrieben. Bei dem vorliegenden Experiment stehen dem Vorzug weit-

gehender Unabhängigkeit der aus der Messung resultierenden Lebensdauern von der Dichte der streuenden Atome Schwierigkeiten gegenüber im Zusammenhang mit der Beobachtung intensitätsschwacher Resonanzlichtsignale. Die zur Verfügung stehende Lichtintensität wird beschränkt durch die hohe spektrale Auflösung der Resonanzstrahlung, die erfor-

Sonderdruckanforderungen erbeten an M. v. Hartrott, Institut für Kernphysik der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 37, Rondellstr. 5.

<sup>1</sup> W. HANLE, Z. Phys. **30**, 93 [1924].

<sup>2</sup> F. D. COLEGROVE, P. A. FRANKEN, R. R. LEVIS u. R. H. SANDS, Phys. Rev. Letters **3**, 420 [1959].



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.

derlich ist, um die Zuordnung gemessener Strahlungsbreiten zu bestimmten Feinstrukturzuständen sicherstellen zu können.

In seiner stabilen Form enthält Kobalt als einziges Isotop  $^{59}\text{Co}$  mit dem Kernspin  $I = 7/2$ . Die Hyperfeinstruktur (HFS) ist bei der Auswertung der Messungen dann in Betracht zu ziehen, wenn die HFS-Aufspaltung des angeregten Zustands groß gegen die natürliche Strahlungsbreite ist und das gestreute Licht eine unabhängige Überlagerung mehrerer Emissionslinien vom Zerfall der Terme  $F$  des HFS-Multipletts enthält. Stimmt der Drehimpuls  $J$  des angeregten Zustands nicht mit dem Kernspin  $I$  überein, so spalten die Terme  $F$  wegen ihrer unterschiedlichen  $g_F$ -Faktoren im Magnetfeld in verschiedener Weise in Zeeman-Niveaus auf. Die beobachtete Signalförmigkeit wird dann durch den relativen Intensitätsbeitrag der einzelnen HFS-Terme beeinflusst und durch folgende Umstände mitbestimmt: 1. Die Möglichkeit den FS-Zustand, dessen Strahlungsbreite gemessen wird, von mehreren Grundzuständen aus anzuregen. 2. Die Möglichkeit einzelne Terme des HFS-Multipletts gemäß dem Spektrum des eingestrahlten Lichts verschieden stark anzuregen<sup>3</sup>.

Übergangswahrscheinlichkeiten wurden am Co I-Spektrum bisher vor allem in Form von Oszillatorenstärken gemessen, wobei die meisten Werte aus Intensitätsuntersuchungen an elektrischen Lichtbögen abgeleitet wurden<sup>4-6</sup>. Daneben sind Messungen der anomalen Dispersion zur genauen Bestimmung einer Reihe relativer Oszillatorenstärken durchgeführt worden<sup>7</sup> und aus der Gesamtabsorption wurden absolute  $f$ -Werte einiger Übergänge bestimmt<sup>8</sup>.

Oszillatorenstärken lassen sich aus Lebensdauern angeregter Zustände in einfachen Spektren berechnen, wenn für die untersuchten Zustände nur eine Zerfallsmöglichkeit in Frage kommt. Bei komplizierteren Spektren mit mehreren Zerfallsmöglichkeiten der angeregten Zustände kann aus der Lebensdauer zunächst nur eine obere Grenze für Zerfallswahrscheinlichkeiten angegeben werden. Da im Co-Spektrum bei einigen Zuständen der Zerfall mit überwiegender Intensität nur über einen einzigen Multiplettübergang erfolgt, läßt sich hier in guter Näherung

aus der Lebensdauer auf die Oszillatorenstärke des stärksten Übergangs schließen.

## I. Messung der Halbwertsbreite der Nullfeldsignale

Da die Intensitätsänderung durch Depolarisation im schwachen Magnetfeld bei Zuständen mit hohem Drehimpuls nur einige Prozent bezogen auf die Intensität des magnetfeldunabhängigen Resonanzlichts beträgt, sind der Messung vornehmlich solche Terme zugänglich, die mit nicht zu kleinen Übergangswahrscheinlichkeiten mit dem Grundzustand oder einem der tiefliegenden metastabilen Zustände verbunden sind. Daher konnten zunächst einige Terme der Quartettsysteme mit der Konfiguration  $3d^7 4s 4p$  ( $z^4L$ ) und  $3d^8 4p$  ( $y^4L$ ),  $L = (F, G)$  über ihre Zerfälle in die Multipletts  $a^4F$  und  $b^4F$  im Wellenlängenbereich zwischen 3400 und 3600 Å untersucht werden (siehe Spektrum in Abb. 1).

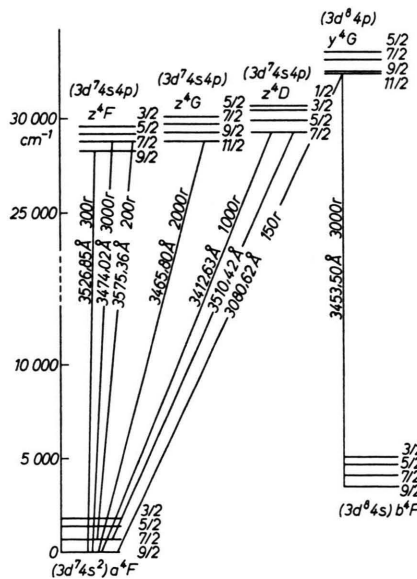


Abb. 1. Ausschnitt aus dem Feinstrukturspektrum von Co.

Als Nullfeld-level-crossing-Signal beobachtet man die Änderung der Winkelverteilung von Resonanzstrahlung bei Aufhebung der Entartung magneti-

<sup>3</sup> W. GAUGH u. G. W. SERIES, Proc. Phys. Soc. London A **85**, 469 [1965].

<sup>4</sup> C. H. CORLISS u. W. R. BOZMAN, Experimental Transition Probabilities for Spectral Lines of Seventy Elements, Nat. Bur. Stand. Monograph 53.

<sup>5</sup> N. P. MOROZOWA u. G. P. STARTSEV, Opt. Spectr. USSR **17**, 174 [1964].

<sup>6</sup> C. W. ALLEN, Astrophysical Quantities, 2nd Ed., Athlone Press, London 1963.

<sup>7</sup> YU. I. OSTROVSKII u. N. P. PENKIN, Opt. Spektroskopiya **5**, 345 [1959].

<sup>8</sup> G. M. LAWRENCE, J. LINK u. R. B. KING, Astrophys. J. **141**, 1, 293 [1964].

scher Unterniveaus eines angeregten Zustands in Magnetfeldern von der Größenordnung

$$H \approx \hbar / (\mu_0 g_J \tau),$$

wobei  $\tau$  die Lebensdauer und  $g_J$  der Landésche  $g$ -Faktor dieses Zustands mit dem Drehimpuls  $J$  ist;  $\hbar$  und  $\mu_0$  haben die übliche Bedeutung. Das vorliegende Experiment ist so angeordnet, daß nur der lorentzkurvenförmige Anteil des Depolarisationssignals simultan angeregter Zeeman-Niveaus  $m$  und  $m'$  mit  $\Delta m = 2$  zu beobachten ist. Nach der BREITschen Formel<sup>9</sup> ist das der Fall, wenn die Richtung des eingestrahlten und des gestreuten Lichts senkrecht aufeinander und senkrecht auf der Richtung des äußeren Magnetfeldes stehen und sich weder im Einstrahlungs- noch im Beobachtungsstrahlengang Polarisationsfilter befinden.

Wegen des geringen Dampfdrucks von Kobalt, der bei 1650 °C erst  $10^{-2}$  Torr beträgt, wird das zu beobachtende Licht an einem Atomstrahl gestreut, dessen Dichte im Resonanzraum etwa  $10^{11}$  Atome/cm<sup>3</sup> beträgt. Diese Dichte ist so klein, daß eine Verschmälerung der Signalkurven durch Vielfachstreuung wegen des hohen Kernspins außer Acht gelassen werden kann<sup>10</sup>.

Das eingestrahlte Spektrallicht wird von einer Gleichstromentladung emittiert, die unter zirkulierendem Neon auf eine Kobalthohlkathode brennt. Durch Abbildung der von der Entladung ausgesandten Strahlung in den Resonanzraum wird dort ein Photonenstrom für stärkere Übergänge des Kobaltspektrums von ungefähr  $5 \cdot 10^{13}$  Photonen/s·cm<sup>3</sup> erzeugt, wie aus dem Signal-Rauschverhältnis der beobachteten Signale abgeschätzt wurde.

Zur Trennung einzelner Linien in der Resonanzstrahlung, die in einem engen Wellenlängenbereich liegen, und zur Deutung der magnetfeldabhängigen Signale erweist sich an Stelle von Interferenzfiltern die Anwendung eines Spektralapparates als erforderlich. Das Auflösungsvermögen sollte durch Wahl einer kleinen Spaltbreite möglichst groß gehalten werden, ist aber durch die damit verbundenen Intensitätsverluste eingeschränkt. Bei den vorliegenden Messungen wurde mit einem Gittermonochromator gearbeitet, dessen Apparatebreite bei 0,5 mm Spaltöffnung ungefähr 6 Å beträgt.

Zum phasenempfindlichen Nachweis der Magnetfeldabhängigkeit des Resonanzlichts wird das statische Feld mit einem Zusatzfeld von 30 Hz moduliert. Die entstehenden Differenzsignale zeigen bei den beschriebenen Intensitätsverhältnissen je nach der Amplitude der Modulation ein Signal-Rauschverhältnis von 10 : 1 bis 5 : 1.

Die folgende Tabelle enthält die Meßwerte für Halbwertsbreiten  $H_{1/2}$  undifferenzierter, bei verschie-

denen Wellenlängen aufgenommener Signalkurven, die durch Extrapolation der Modulationsfeldstärke gegen 0 bestimmt wurden. Die Grenzen bei den Wellenlängenangaben beziehen sich auf die Apparatebreite des Monochromators bei der Messung.

a)	$H_{1/2}(3527 \pm 3 \text{ Å}) = 2,3 \pm 0,3 \text{ Gauß}$
b)	$H_{1/2}(3575 \pm 3 \text{ Å}) = 2,3 \pm 0,3 \text{ Gauß}$
c)	$H_{1/2}(3513 \pm 3 \text{ Å}) = 1,3 \pm 0,3 \text{ Gauß}$
d)	$H_{1/2}(3465 \pm 3 \text{ Å}) = 1,2 \pm 0,2 \text{ Gauß}$
e)	$H_{1/2}(3453 \pm 3 \text{ Å}) = 15,5 \pm 2 \text{ Gauß}$

Tab. 1. Halbwertsbreiten der Depolarisationssignale.

## II. Einfluß der Hyperfeinstruktur-Aufspaltung auf die Halbwertsbreite der Nullfeld-Signale

Zur Auswertung der level-crossing-Signale wird der Einfluß der Spektralverteilung  $I(\nu)$  des zur Resonanzstrahlung anregenden Lichts unter der im Experiment gegebenen Voraussetzung untersucht, daß die Frequenzabhängigkeit  $\Delta I / \Delta \nu \approx 0$  für Frequenzintervalle  $\Delta \nu$  von der Größe der natürlichen Strahlungsbreite  $\Gamma$  (des angeregten Zustands), aber  $\Delta I / \Delta \nu \neq 0$  in Bereichen von der Größenordnung der Energieabstände  $\Delta E$  der HFS-Komponenten (des angeregten Zustands). Die Verteilung  $I(\nu)$  ist durch den Aufbau und die Betriebsbedingungen der Lichtquelle vorgegeben.

Unter den oben angegebenen Einstrahlungs- und Beobachtungsbedingungen wird bei Streuung von Licht an einem Feinstrukturzustand ohne HFS-Aufspaltung die Intensitätsänderung durch Depolarisation im Magnetfeld  $H$  durch eine Lorentz-Kurve dargestellt, deren Halbwertsbreite vom Produkt aus der Lebensdauer  $\tau$  mit dem Landéschen  $g_J$ -Faktor des angeregten Zustands bestimmt ist. Bei Aufspaltung des angeregten Zustands in mehrere HFS-Terme  $F$ , deren Energieabstand  $\Delta E$  groß gegen  $\Gamma$  ist, andererseits aber so klein, daß die Wellenlängen aller Multiplett-komponenten des Übergangs zum Grundzustand innerhalb der Apparatebreite des Monochromators liegen, setzt sich das Signal aus einer Überlagerung von Lorentz-Kurven in folgender Form zusammen:

$$R_{\Delta m=2}(H) \sim \sum_F \frac{G(F)}{1 + (2 \mu_0 g_F H \tau / \hbar)^2}. \quad (1)$$

Da die  $g_F$ -Faktoren voneinander verschieden sind, wenn der Hüllendrehimpuls  $J$  des Feinstrukturzu-

<sup>9</sup> G. BREIT, Rev. Mod. Phys. **5**, 2, 91 [1932].

<sup>10</sup> G. P. BARRAT, J. Phys. Radium **20**, 541 [1959].

stands nicht mit dem Kernspin  $I$  übereinstimmt, bestehen im allgemeinen unterschiedliche Beziehungen zwischen der Lebensdauer  $\tau$  und den Halbwertsbreiten der einzelnen Beiträge zum Signal. Der Betrag der  $g_F$ -Faktoren bei  $I = 7/2$  liegt beispielsweise für Multiplettzustände mit dem Drehimpuls  $J = 9/2$  zwischen  $g_{\min} = 0,56 g_J$  und  $g_{\max} = 2,75 g_J$  oder für  $J = 11/2$  zwischen  $g_{\min} = 0,61 g_J$  und  $g_{\max} = 2,26 g_J$ , so daß es zur genaueren Ableitung von Lebensdauern darauf ankommt, die Beiträge der einzelnen HFS-Komponenten durch die Gewichtungsfaktoren  $G(F)$  in Gl. (1) zu berücksichtigen.

Die Größe von  $G(F)$  wird von den relativen Übergangswahrscheinlichkeiten innerhalb des HFS-Multipletts und von der Intensitätsverteilung  $I(\nu)$  des eingestrahlt Lichts im Wellenlängenbereich der HFS-Multiplettlinien von den Termen  $F'$  des Grundzustands zu den Termen  $F$  des angeregten Zustands bestimmt. Kann der angeregte Zustand durch Licht von mehreren metastabilen Grundzuständen aus besetzt werden, so sind außerdem die relativen Anteile dieser Anregungsmöglichkeiten von Bedeutung für die Gewichtungsfaktoren.

Um zu einer Abschätzung des Beitrags verschiedener FS-Übergänge zur Anregung zu gelangen, können die relativen Besetzungszahlen der metastabilen Grundzustände aus der Ofentemperatur bestimmt werden; relative Oszillatorenstärken lassen sich aus der Arbeit von OSTROVSKII und PENKIN<sup>7</sup> oder den Tabellen von CORLISS und BOZMAN<sup>4</sup> entnehmen und für die Intensitäten der Lichtquelle werden näherungsweise Werte angenommen, die mit einem hochauflösenden Gittermonochromator photoelektrisch gemessen werden. Wie sich zeigt, liegen die Bedingungen im Experiment so, daß die untersuchten FS-Zustände zum überwiegenden Teil nur aus einem Grundzustand angeregt werden und der Beitrag anderer Übergänge innerhalb der hier angestrebten Genauigkeit vernachlässigt werden kann.

Der Einfluß verschiedener Spektralverteilungen  $I(\nu)$  der Lichtquelle innerhalb eines einzigen für die Anregung ausschlaggebenden HFS-Multipletts sei am Beispiel des Übergangs vom angeregten Zustand  $z^4F_{9/2}$  zum Grundzustand  $a^4F_{9/2}$  betrachtet. Die aus drei verschiedenen Annahmen über das Linienprofil  $I(\nu)$  nach Gl. (1) resultierenden Signalformen sind auf gleiche Amplitude normiert in Abb. 2 dargestellt<sup>11</sup>. Hieran ist eine nur kleine Änderung der

Signalform ersichtlich, wenn an Stelle der Einstrahlung eines Kontinuums [ $I(\nu) = \text{const}$ , Signalkurve 1] Licht eingestrahlt wird, dessen Spektralverteilung  $I_D(\nu)$  durch relative Multiplettintensitäten und Dopp-

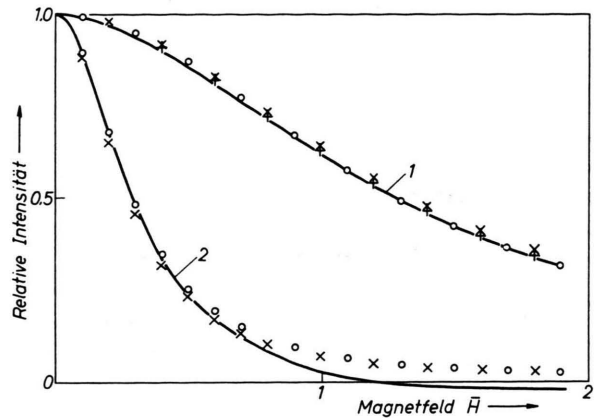


Abb. 2. Signalform beim Zerfall des Zustands  $z^4F_{9/2}$  in den Grundzustand  $a^4F_{9/2}$  für verschiedene Anregungsbedingungen. Angenommene Linienprofile: 1 Weißes Spektrum  $g_{\text{eff}} = 0,78$ ; 2 Selbstumgekehrtes Spektrum  $g_{\text{eff}} = 3,46$ ; + HFS-Spektrum Doppler-verbreitet  $g_{\text{eff}} = 0,76$ ; × Lorentz-Kurven zu  $g_{\max}$  und  $g_{\min}$ ; ○ approximierende Lorentz-Kurven. — Einheit für das Magnetfeld ist  $\bar{H} = 2 \mu_0 g_J H \tau / \hbar$ .

ler-Verbreitung bestimmt ist (Signal durch Kreuze + angedeutet); für die Aufspaltungsfaktoren ist dabei  $A(z^4F_{9/2}) \approx 800 \text{ MHz}$ <sup>11</sup> und  $A(a^4F_{9/2}) \approx 450 \text{ MHz}$ <sup>12</sup>, für die Doppler-Breite  $D \approx 400 \text{ MHz}$  angenommen. Weiterhin weicht der Verlauf und die Breite dieser Signale nur wenig von einer Lorentz-Kurve (Kreuze ×) ab, die sich bei alleinigem Beitrag des HFS-Terms  $F = 8$  zum Resonanzlicht ergäbe; dieser Term liefert wegen seines größten statistischen Gewichts den überwiegenden Anteil zum Signal.

Um den Einfluß eines z. B. durch Selbstumkehr in der Lichtquelle stark verzerrten Spektrums auf die Form des Signals abzuschätzen, wurde für  $I(\nu)$  eine kastenförmige Verteilung angenommen entsprechend der Emission von weißem Licht in dem zur Anregung der Terme  $F = 1, 2, 3, 4$  führenden Frequenzbereich und verschwindender Intensität im Frequenzintervall zur Anregung der Terme  $F = 5, 6, 7, 8$ . Das Signal (Kurve 2) fällt dann nahezu mit dem Beitrag des HFS-Terms  $F = 1$  zusammen und ist 4,5-mal schmaler als die beiden zuerst untersuchten Signale.

Bei allen drei hier betrachteten Spektralverteilungen ist das aus Lorentz-Kurven superponierte Signal

<sup>11</sup> M. v. HARTROTT, Dissertation, Technische Universität Berlin 1968.

<sup>12</sup> D. v. EHRENSTEIN, Ann. Phys. Leipzig (7) 7, 342 [1961].



wieder einer Lorentz-Kurve ähnlich, da zum Signal jeweils nur einige solcher HFS-Komponenten den Hauptbeitrag liefern, die sich in ihren  $g_F$ -Faktoren nur wenig unterscheiden. Durch die in Abb. 2 vorgenommene Anpassung z. B. der durch Ringe markierten Lorentz-Kurve an Signal 1 läßt sich daher ein effektiver  $g$ -Faktor bestimmen, der als Mittelwert der  $g_F$ -Faktoren des HFS-Multipletts gemäß des Beitrags der einzelnen Komponenten eine Relation zwischen der Halbwertsbreite eines Signals von einem FS-Zustand mit HFS-Aufspaltung und der Lebensdauer herstellt. Die folgende Tab. 2 enthält die effektiven  $g$ -Faktoren einiger Zustände.

Übergang Grund- zustand	Übergang anger. Zustand	$g_J$ anger. Zustand	Effektiver $g$ -Faktor		
			I	II	III
$a^4 F_{9/2}$	$z^4 F_{9/2}$	1,330	0,78	0,77	3,46
$a^4 F_{7/2}$	$z^4 F_{7/2}$	1,247	0,63	0,63	0,63
$a^4 F_{9/2}$	$z^4 G_{11/2}$	1,276	0,86	—	1,29
$a^4 F_{7/2}$	$z^4 G_{9/2}$	1,175	0,69	—	3,06
$b^4 F_{9/2}$	$y^4 G_{11/2}$	(1,287)	0,88	—	1,32)

I: für Kontinuum  
II: für Doppler-verbreitertes Linienprofil  
III: für kastenförmiges Linienprofil

Tab. 2. Effektive  $g$ -Faktoren.

Die effektiven  $g$ -Faktoren für den Übergang  $y^4 G_{11/2} \rightarrow b^4 F_{9/2}$  sind eingeklammert, da die Oszillatorenstärke dieses Übergangs<sup>4</sup> auf eine große Strahlungsbreite ( $\approx 10^8$  Hz) schließen läßt, während die HFS-Aufspaltung des Zustands  $y^4 G_{11/2}$  wegen des Fehlens von s-Elektronen klein sein dürfte. Die Breite des Depolarisationssignals wird daher eher durch den  $g_J$ -Faktor bestimmt.

### III. Zuordnung der Depolarisationssignale und Lebensdauern der Zustände $z^4 F_{9/2}$ , $z^4 F_{7/2}$ , $z^4 G_{11/2}$ , $z^4 G_{9/2}$ und $y^4 G_{11/2}$

Die Ergebnisse für die Halbwertsbreiten der Depolarisationssignale wurden in Tab. 1 zunächst einem Wellenlängenbereich zugeordnet, der durch die Apparatebreite des Monochromators bedingt ist, die bei der Messung ca. 6 Å betrug. Da innerhalb von Intervallen dieser Breite oft mehr als ein starker Multiplettübergang im Co I-Spektrum liegt, können Lebensdauern aus den Meßwerten in eindeutiger Weise nur abgeleitet werden, wenn sich der Hauptbeitrag zu den einzelnen Resonanzlichtmaxima einem bestimmten Übergang zuschreiben läßt.

Die Lage der Intensitätsmaxima kann auf  $\pm 1$  Å festgelegt werden bei der maximalen, mit dem Monochromator durch Verkleinerung der Spaltbreite erreichbaren Auflösung (Abb. 3). Um über diese Wel-

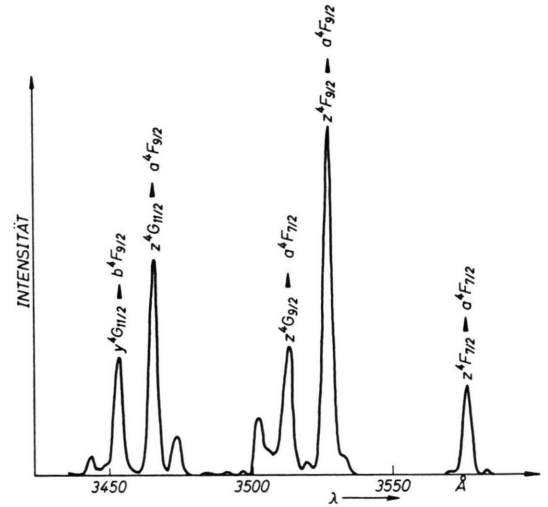


Abb. 3. Spektrum des Resonanzlichts im Wellenlängenbereich zwischen 3440 und 3580 Å.

lenlängenmessung hinaus Anhaltspunkte zur Identifizierung der Signale zu bekommen, werden die Anregungsbedingungen von Zuständen a untereinander verglichen, die durch einen Übergang im betreffenden Wellenlängenintervall zerfallen können. Mit Rücksicht auf die Möglichkeit, diese Zustände a von mehreren metastabilen Grundzuständen a' aus durch Licht zu besetzen, ist die relative Intensität  $R(a, \bar{a})$  vom Zerfall von a in den Endzustand  $\bar{a}$  im Resonanzlicht gegeben durch:

$$R(a, \bar{a}) \sim f(\bar{a}, a) \sum_{a'} N(a') \cdot I(a', a) \cdot f(a, a'). \quad (2)$$

Zur Abschätzung der hier eingehenden Oszillatorenstärken  $f(\bar{a}, a)$  und  $f(a, a')$ , der Besetzungszahlen  $N(a')$  und der Intensitäten  $I(a, a')$  sei auf Abschnitt II verwiesen. In Abb. 4 sind für das Maximum bei 3527 Å als Beispiel die Intensitäten von drei konkurrierenden Übergängen angegeben. Aus der Lage des Maximums und dem Vergleich dieser drei Beiträge kann geschlossen werden, daß die Breite dieses Signals vornehmlich vom Zerfall des Zustandes  $z^4 F_{9/2}$  über den Übergang  $\lambda = 3526,85$  Å bestimmt wird.

Durch Zuordnung der übrigen Signale lassen sich die nachstehend aufgeführten Lebensdauern von insgesamt 5 Feinstrukturzuständen bestimmen. Die in

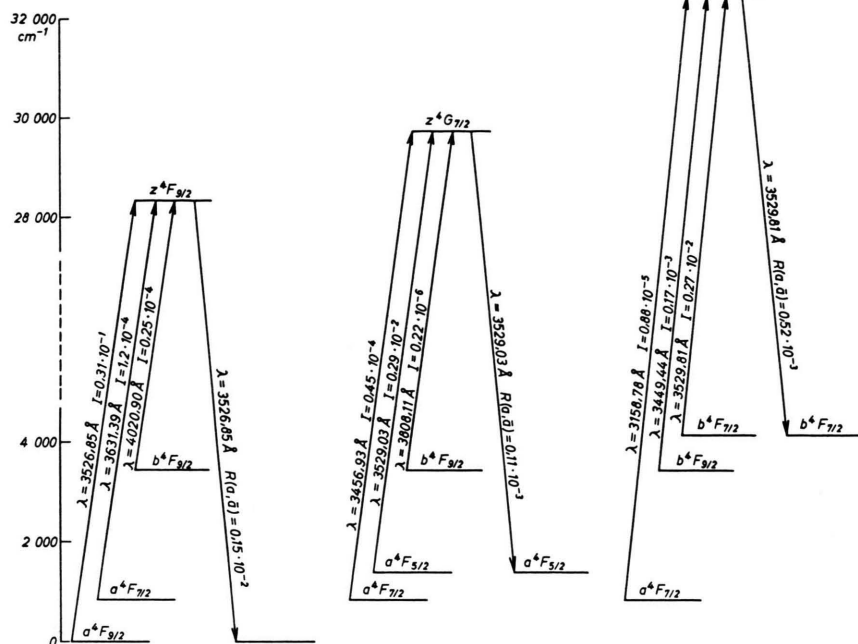


Abb. 4. Anregung mehrerer Feinstrukturzustände, deren Zerfall einen Beitrag zum Resonanzlicht bei 3527 Å ergibt.

diese Lebensdauern eingehenden effektiven  $g$ -Faktoren sind gemäß der getroffenen Zuordnung der Signale aus Tab. 2 entnommen. Bei der Auswertung des Signals vom Zustand  $y^4G_{11/2}$  wurde aus dem im vorigen Abschnitt erwähnten Grund an Stelle eines effektiven  $g$ -Faktors der  $g_J$ -Faktor eingesetzt.

Die Genauigkeit der Ergebnisse (Tab. 3) ist durch statistische Fehler (in runden Klammern), die sich auf Grund des Signal-Rauschverhältnisses bei der Auswertung der Kurven ergeben, sowie durch mögliche systematische Fehler (in eckigen Klammern) begrenzt. Dabei sind folgende allgemeine Quellen für systematische Fehler in Betracht zu ziehen:

1. Störende Beiträge verschiedener Übergänge zum Signal, bedingt durch das begrenzte Auflösungsvermögen des Monochromators. Bei den Signalen

a) bis d) treten als Störungen Übergänge  $3d^8 4p \rightarrow 3d^8 4s(b^4F)$   $L = (D, F, G)$  mit Oszillatorenstärken auf, die erheblich größer sind als die Oszillatorenstärken der Übergänge

$$3d^7 4s 4p (z^4L) \rightarrow 3d^7 4s^2 (a^4F) \text{ }^4, \text{ }^7.$$

Durch diese trotz großer Oszillatorenstärken nur als Störungen in Erscheinung tretenden Übergänge können zu breite Signale gemessen und daher die angegebenen Lebensdauern zu klein werden.

2. Das Ergebnis ist vom Verhältnis von natürlicher Strahlungsbreite zur HFS-Aufspaltung des untersuchten Zustands abhängig. Wenn keine Angaben über die Größe der HFS-Aufspaltung vorliegen, ist dies durch einen Unsicherheitsfaktor zu berücksichtigen. Im Extremfall können bei den hier

Maximum bei:	Übergang	Breite $H_{1/2}$ [G]	Lebensdauer [s]
a) $3527 \pm 1 \text{ \AA}$	$z^4 F_{9/2} \rightarrow a^4 F_{9/2}$	$2,3 \pm 0,3$	$[(0,6 \pm 0,08) \pm 0,15] \cdot 10^{-7}$
b) $3575 \pm 1 \text{ \AA}$	$z^4 F_{7/2} \rightarrow a^4 F_{7/2}$	$2,3 \pm 0,3$	$\left[ (0,8 \pm 0,1) \pm \frac{0,2}{0,4} \right] \cdot 10^{-7}$
c) $3513 \pm 1 \text{ \AA}$	$z^4 G_{9/2} \rightarrow a^4 F_{7/2}$	$1,3 \pm 0,3$	$\left[ (1,3 \pm 0,1) \pm \frac{0,3}{0,5} \right] \cdot 10^{-7}$
d) $3465 \pm 1 \text{ \AA}$	$z^4 G_{11/2} \rightarrow a^4 F_{9/2}$	$1,2 \pm 0,2$	$\left[ (1,1 \pm 0,2) \pm \frac{0,3}{0,5} \right] \cdot 10^{-7}$
e) $3453 \pm 1 \text{ \AA}$	$y^4 G_{11/2} \rightarrow b^4 F_{9/2}$	$15,5 \pm 2,0$	$\left[ 0,6 \pm 0,15 \right) \pm \frac{0,2}{0,1} \right] \cdot 10^{-7}$

Tab. 3. Meßergebnisse für Lebensdauern.

vorkommenden Werten von  $I$  und  $J$  die Lebensdauern um den Faktor 2 zu groß oder zu klein sein, je nachdem fälschlich zur Auswertung eine gegen die Strahlungsbreite zu große oder kleine HFS-Aufspaltung zugrunde gelegt würde, da der effektive  $g$ -Faktor ungefähr  $g_J/2$  ist.

3. Bei großer HFS-Aufspaltung spielt das Linienprofil des eingestrahnten Lichts eine Rolle; im vorigen Abschnitt ergab sich, daß der Einfluß jedoch sehr klein ist, sofern kein Licht mit extrem verzerrtem Linienprofil eingestrahlt wird.

Für die einzelnen Signale ist folgendes hervorzuheben.

Signal a): Die HFS-Aufspaltung dieses Zustands ist groß gegen die Strahlungsbreite, so daß Fehlerquelle 2 ausgeschlossen werden kann.

Signal b): Bei diesem Zustand ist  $I=J$  und daher spielt das Profil des eingestrahnten Lichts keinerlei Rolle. Über den Betrag der HFS-Aufspaltung liegen keine Daten vor; da die Konfiguration  $3d^7 4s 4p$  dieses Zustands ein  $s$ -Elektron enthält, wird angenommen, daß sie groß gegen die Strahlungsbreite ist. Wenn das nicht zuträfe, wäre die angegebene Lebensdauer zu groß.

Signal c) und d): Die angegebene Lebensdauer wäre zu groß, wenn entgegen der hier gemachten Annahme die HFS-Aufspaltung von der Größenordnung oder kleiner als die Strahlungsbreite sein sollte.

Signal e): Die Lebensdauer dieses Zustands ist eher zu klein angegeben, da hier eine gegen die Strahlungsbreite kleine HFS-Aufspaltung angenommen wurde.

#### IV. Diskussion der Lebensdauern im Zusammenhang mit Oszillatorenstärken

Die Lebensdauer eines angeregten Zustands  $a$  ist gleich der reziproken Zerfallswahrscheinlichkeit  $A(a)$ , die sich additiv aus den Einsteinschen Übergangswahrscheinlichkeiten  $A(a', a)$  der von  $a$  ausgehenden Zerfälle zusammensetzt:

$$A(a) = \sum_{a'} A(a', a). \quad (3)$$

Andererseits lassen sich die einzelnen Übergangswahrscheinlichkeiten für die Zerfälle von  $a$  in die Grundzustände  $a'$  aus den üblicherweise angegebenen Absorptions-Oszillatorenstärken  $f(a, a')$  mit fol-

gender Beziehung bestimmen:

$$A(a', a) = \frac{8 \pi^2 c r_0 g_{a'}}{\lambda^2 g_a} \cdot f(a, a') \quad (4)$$

( $r_0$  = klassischer Elektronenradius,  $g_a$  und  $g_{a'}$  statische Gewichte).

Durch die gemessenen Lebensdauern ist somit eine Relation für die betreffenden Oszillatorenstärken gegeben. Da der Zerfall der untersuchten Zustände  $a$  mit überwiegender Intensität nur über einen Multiplettübergang erfolgt, ist es innerhalb der hier erreichten Genauigkeit der Lebensdauer-messung sinnvoll, nur die aus den entsprechenden stärksten Übergängen resultierenden Übergangswahrscheinlichkeiten mit der gemessenen Gesamtübergangswahrscheinlichkeit zu vergleichen.

Die Gegenüberstellung in Abb. 5 zeigt, daß die Lebensdauern der Zustände  $z^4F_{9/2}$  und  $z^4G_{11/2}$  mit den genauen Messungen der Gesamtabsorption<sup>8</sup> an

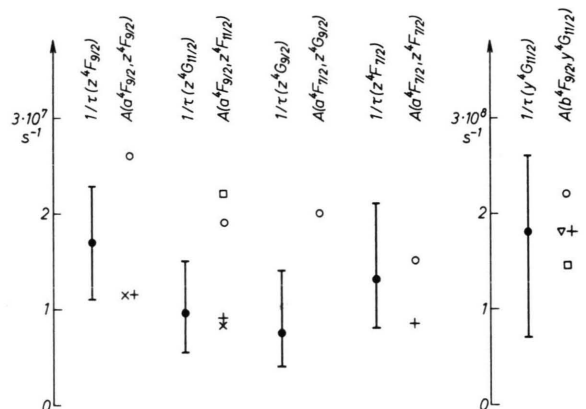


Abb. 5. Vergleich von Übergangswahrscheinlichkeiten, abgeleitet aus Oszillatorenstärken, mit Gesamtzerfallswahrscheinlichkeiten, die aus Lebensdauer-messungen dieser Arbeit resultieren. ○ CORLISS u. BOZMAN<sup>4</sup>; × LAWRENCE, LINK u. KING<sup>8</sup>; □ ALLEN<sup>6</sup>; ▽ STEWART u. ROTENBERG<sup>13</sup>; + OSTROVSKII u. PENKIN<sup>7</sup>; ● diese Arbeit.

In der vierten Spalte soll  $z^4F_{11/2}$  durch  $z^4G_{11/2}$  ersetzt werden.

den Übergängen  $a^4F_{9/2} \rightarrow z^4F_{9/2}$  und  $a^4F_{9/2} \rightarrow z^4G_{11/2}$  gut vereinbar sind. Wenn man die Werte der relativen Oszillatorenstärken aus der anomalen Dispersion<sup>7</sup> so normiert, daß z. B. am Übergang  $a^4F_{9/2} \rightarrow z^4F_{9/2}$  Gleichheit mit den Werten nach KING<sup>8</sup> besteht, gelangt man ebenfalls zu befriedigender Übereinstimmung mit den hier gemessenen Lebensdauern. Dagegen liegen die von CORLISS und BOZMAN<sup>4</sup> so-

<sup>13</sup> J. C. STEWART u. M. ROTENBERG, Phys. Rev. **140**, A 5, A 1508 [1965].

wie alle anderen aus der Emission von Lichtbögen bestimmten absoluten Übergangswahrscheinlichkeiten<sup>4,6</sup> über der hier gefundenen Gesamtzerfallswahrscheinlichkeit.

Da es für die Zerfälle der beiden Zustände  $y^4G_{11/2}$  und  $z^4G_{11/2}$  nur einen erlaubten Multipllettübergang gibt, können unter Vernachlässigung des Zerfalls durch Zweielektronensprünge aus den vorliegenden

Lebensdauern Oszillatorenstärken für folgende Übergänge angegeben werden:

$$a^4F_{9/2} \rightarrow z^4G_{11/2}: f = (2,0^{+1,3}_{-0,9}) \cdot 10^{-2};$$

$$b^4F_{9/2} \rightarrow y^4G_{11/2}: f = 0,38^{+0,16}_{-0,23}.$$

Herrn Professor Dr. HANS BUCKA danke ich für sein Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt mein Dank für die Gewährung eines Stipendiums.

## Kernmagnetische Relaxation in Chloroform

W. DIETRICH und R. KOSFELD

Institut für Physikalische Chemie an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule in Aachen

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1209—1213 [1969]; eingegangen am 19. April 1969)

Die kernmagnetischen Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  von Chloroform wurden im Temperaturbereich von  $-35^\circ\text{C}$  bis  $+90^\circ\text{C}$  erneut gemessen. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß in diesem Temperaturintervall keine Spin-Rotationswechselwirkung vorliegt. Aus der transversalen Relaxationszeit wird für jede Temperatur die Spin-Spin-Kopplungskonstante  $A/2\pi$  zwischen Chlorokernen und Protonen ermittelt.

Die in einer Flüssigkeit durch die zwischenmolekularen Wechselwirkungen vorhandenen Nahordnungen<sup>1</sup> sind keine starr abgegrenzten Bereiche, sondern haben, hervorgerufen durch die thermischen Fluktuationen, dynamischen Charakter. Diesen Bereichen können molekulare Verweilzeiten (Sprungzeiten) und Umorientierungszeiten zugeordnet werden. Durch diese Größen wird die „mikrodynamische Struktur“ einer Flüssigkeit charakterisiert.

Zur Untersuchung dieser Wechselwirkungsmechanismen haben sich vor allem Relaxationsmethoden als sehr geeignet erwiesen. Wie bei allen Relaxationsverfahren ist auch bei der kernmagnetischen Relaxation die Messung von Relaxationszeiten charakteristisch. Diese Meßgrößen, auf die sich die Aussagen über molekulare Bewegungsvorgänge stützen, sind die longitudinale und transversale Relaxationszeit  $T_1$  bzw.  $T_2$ . In der fundamentalen Theorie von BLOEMBERGEN, PURCELL und POUND<sup>2</sup> sind diese Größen  $T_1$  und  $T_2$  mit den Translations- und Rotationsbewegungen der Moleküle verknüpft worden.

Eingehende experimentelle Untersuchungen vor allem am Glycerin haben gezeigt, daß das Bloember-

gense Relaxationsmodell die experimentellen Ergebnisse nicht richtig wiederzugeben vermag<sup>3</sup>. Selbst bei relativ einfachen Flüssigkeiten, wie die chlorierten Methane sie darstellen, konnte das Debyesche Flüssigkeitsmodell bisher nicht zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten herangezogen werden<sup>4</sup>. In einigen Arbeiten wurde nun darauf hingewiesen, daß als eine mögliche Ursache eine ungleichmäßige Temperaturverteilung über die Probe in Betracht kommen kann<sup>5-7</sup>. Eine genauere Untersuchung dieser Fehlerquelle hat ergeben, daß eine ungleichmäßige Temperaturverteilung über das Probenvolumen zu einer wesentlichen Verkürzung der longitudinalen Relaxationszeit führt<sup>8</sup>.

An Hand neuer systematischer Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Relaxation in Chloroform soll in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, daß eine Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse und der Relaxationstheorie von HUBBARD<sup>9</sup>, die auf dem Diffusionsmodell für die translatorische und rotatorische Molekularbewegung basiert, innerhalb der Fehlergrenze für das Experiment von  $\pm 5\%$  besteht.

Sonderdruckanforderungen erbeten an Doz. Dr. R. KOSFELD, Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, D-5100 Aachen, Templergraben 59.

<sup>1</sup> N. S. GINGERICH, Rev. Mod. Phys. **15**, 90 [1943].

<sup>2</sup> N. BLOEMBERGEN, E. PURCELL u. R. POUND, Phys. Rev. **73**, 679 [1948].

<sup>3</sup> F. NOACK u. G. PREISSING, Z. Naturforsch. **24 a**, 143 [1969].

<sup>4</sup> J. S. Blicharski et al., Bull. Ampere **9**° an. fasc. spez., 452 [1960].

<sup>5</sup> O. BOWEN, Phys. Letters **26 A**, 150 [1967].

<sup>6</sup> J. POWLES, Phys. Letters **9**, 239 [1964].

<sup>7</sup> A. FH. AGISHEV, Priroda Tekhn. Eksperim. **3**, 148 [1966].

<sup>8</sup> W. DIETRICH, Dissertation, Aachen 1968.

<sup>9</sup> P. S. HUBBARD, Phys. Rev. **131**, 275 [1963].