

Atom- g_J -Faktoren und Lebensdauern der z^3F -Terme im Titan I-Spektrum *

A. HESE

Institut für Kernphysik der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. 27 a, 188–191 [1972]; eingegangen am 10. November 1971)

Atomic g_J -Values and Lifetimes of the z^3F -States in the Titanium I-Spectrum

Stimulated by a complete theoretical investigation of the odd configurations in the Titanium I-spectrum the optical double resonance method has been applied to measure the atomic g_J -values and lifetimes of the excited $3d^2 4s 4p z^3F_{2,3,4}$ -states. Using a Titanium atomic beam in natural isotope composition the following values were deduced from the position and the width of the radiofrequency transition signals:

$$\begin{aligned} z^3F_4: \quad g_J &= 1.2542(5), \quad \tau = 205(13) \text{ ns}, \\ z^3F_3: \quad g_J &= 1.0884(5), \quad \tau = 140(11) \text{ ns}, \\ z^3F_2: \quad g_J &= 0.6692(3), \quad \tau = 155(10) \text{ ns}. \end{aligned}$$

The experimental results shall be discussed with respect to other experimental and theoretical values.

Für angeregte Zustände des Ti I-Spektrums liegen bisher keine Untersuchungen mit hochauflösenden experimentellen Verfahren wie der Levelcrossing-¹ oder der optischen Doppelresonanz-Methode² vor.

Angeregt durch eine umfassende theoretische Untersuchung³ der ungeraden Konfigurationen des Ti I-Spektrums, wurde in dieser Arbeit die optische Doppelresonanz-Methode angewandt, um die Atom- g_J -Faktoren und Lebensdauern in den angeregten $3d^2 4s 4p z^3F_{2,3,4}$ -Termen zu bestimmen. Für diese Zustände sind Eigenvektoren unter vollständiger Einbeziehung der Konfigurationswechselwirkung und näherungsweiser Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung bekannt. Die beobachteten g_J -Faktoren führen zu einem Test der Eigenvektoren in intermediärer Kopplung und zeigen den Grad der Abweichung vom Russell-Saunders-Fall an, während die Lebensdauerwerte einer Prüfung von theoretischen und experimentellen Oszillatorenstärken dienen, die von astrophysikalischer Interesse sind. Die Arbeit dient ferner der Vorbereitung von Levelcrossing-Experimenten zur Messung der Hyperfeinstrukturwechselwirkung für das Isotopenpaar $^{22}\text{Ti}^{47}$, $^{22}\text{Ti}^{49}$ (s. l. c.⁴).

Das Ti I-Spektrum, von dem Abb. 1 einen Ausschnitt wiedergibt, enthält eine große Anzahl von Multipletts, deren Abstände bei weitem die innere Aufspaltung übersteigen. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung spielt daher nur eine untergeordnete Rolle. In der Konfiguration $3d^2 4s 4p$ gibt es insgesamt vier 3F -Basiszustände, die sich durch den Parentzustand

bezüglich $3d^2 4s$ unterscheiden und von der elektrostatischen Wechselwirkung stark miteinander gemischt werden. Von denjenigen Termen der Konfiguration $3d^2 4s 4p$, die mit dem $3d^2 4s^2$ 3F -Grundzustandsmultiplett durch insensitive Übergänge verbunden sind, liegen die betrachteten z^3F -Zustände energetisch am niedrigsten. Abbildung 2 zeigt in einem Ausschnitt aus der spektralen Verteilung des Resonanzlichts die sieben möglichen Übergänge zum Grundzustandsmultiplett.

Experimentelle Details

Die z^3F -Zustände wurden mit dem Licht einer intensiven Ti-Hohlkathode in einem Ti-Atomstrahl von natürlicher Isotopenzusammensetzung angeregt. Durch ein optisches Interferenzfilter im Beobachtungsstrahlengang konnten im wesentlichen die drei stärksten Komponenten vom gesamten linienreichen Resonanzlicht separiert und mit Hilfe der Lock-in-Technik zum Nachweis der Doppelresonanz im linearen Zeeman-Effekt der geraden Isotope benutzt werden. Die Wellenlängen dieser Übergänge sind:

$$3d^2 4s 4p \begin{cases} z^3F_2 - & a^3F_2: \lambda = 5173,75 \text{ Å}, \\ z^3F_3 - & a^3F_3: \lambda = 5192,98 \text{ Å}, \\ z^3F_4 - & a^3F_4: \lambda = 5210,39 \text{ Å}. \end{cases}$$

Einzelheiten der experimentellen Anordnung wurden bereits früher beschrieben⁵. Da Titan bei der Arbeitstemperatur von 1750°C Mischkristalle mit Molybdän und Tantal bildet, wurde Graphit als Material für den Atomstrahlofen benutzt. Die in diesem Fall einsetzende Titancarbid-Bildung war so langsam, daß genügend Zeit für die Experimente blieb.

Da im natürlichen Isotopengemisch drei gg-Isotope mit insgesamt 87% Häufigkeit auftreten, konnten auf Grund des erreichten Signal-Rausch-Verhältnisses den

* Vorgetragen auf der 2. Konferenz der Europäischen Gruppe für Atomspektroskopie in Hannover, Juli 1970.



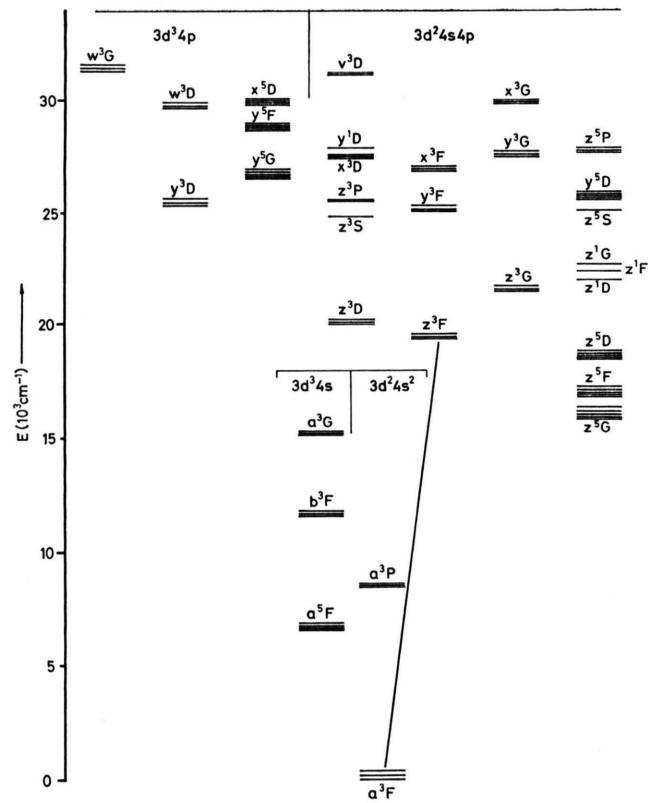


Abb. 1. Auszug aus dem unteren Teil des Ti I-Spektrums unter besonderer Berücksichtigung der Konfigurationen $3d^24s4p$ und $3d^34p$. Die Terme wurden den beiden Konfigurationen entsprechend der von SMITH und SIDDALL³ publizierte Eigenvektorzusammensetzung zugeordnet. Die Termbezeichnung folgt derjenigen bei MOORE⁷.

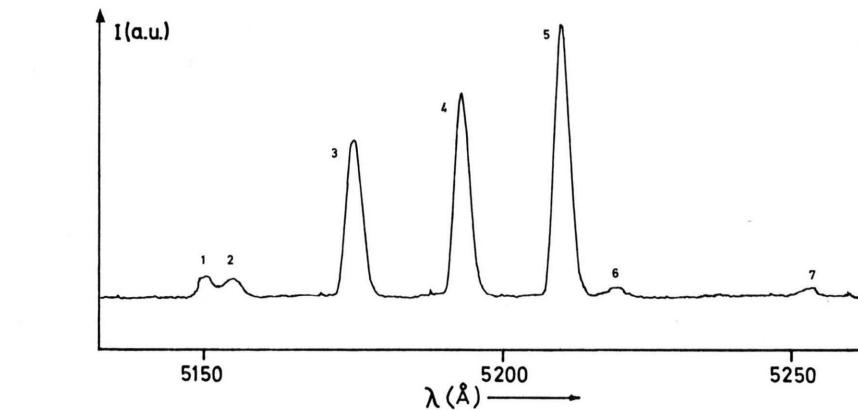


Abb. 2. Ausschnitt aus der spektralen Verteilung des Ti I-Resonanzlichts für die Übergänge von den z^3F -Termen zum Grundzustandsmultiplett. 1: $z^3F_3-a^3F_2$, 2: $z^3F_4-a^3F_3$, 3: $z^3F_2-a^3F_2$, 4: $z^3F_3-a^3F_3$, 5: $z^3F_4-a^3F_4$, 6: $z^3F_2-a^3F_3$, 7: $z^3F_3-a^3F_4$.

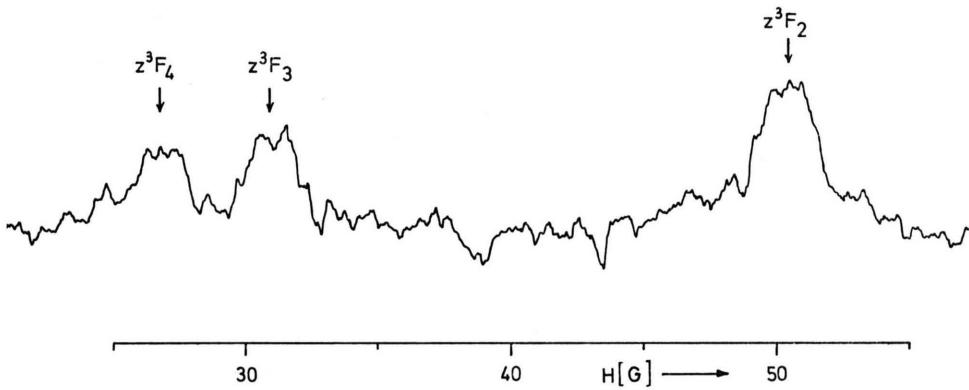


Abb. 3. Lock-in-Registrierkurve für die Doppelresonanzsignale aus den z^3F -Termen bei einer Übergangs frequenz von 47,60 MHz.

beiden gu-Isotopen mit Kerndrehimpuls 5/2 bzw. 7/2 zuzuschreibende Signale nicht beobachtet werden. Dies liegt auch daran, daß jeder z 3F -Term für jedes der beiden gu-Isotope wegen $I \neq J$ zu mehreren Doppelresonanz-Signalen führt. Alle Messungen wurden in der Nähe von 50 MHz und für jeden Term bei vier verschiedenen Hochfrequenzfeldstärken durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 3 zeigt eine typische Registrierkurve für die drei Signale aus den z 3F -Terme. Die gewonnenen g_J -Faktoren können nun sowohl mit den für reine LS-Kopplung zu erwartenden Werten als auch mit theoretischen g_J -Faktoren in intermediärer Kopplung verglichen werden, da SMITH⁶ so freundlich war, komplettete Eigenvektoren für die betrachteten Zustände zur Verfügung zu stellen. Sie enthalten bis zu 53 LS-Basiszustände aus den vier Konfigurationen 3d²4s4p, 3d³4p, 3d4s²4p und 3d²4s5p.

Tabelle 1 zeigt gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, nur der theoretische Wert für den z 3F_3 -Term liegt geringfügig außerhalb der Fehlgrenzen. Die Abweichungen von der LS-Kopplung sind gering, sie betragen 0,3 bis 0,5%. Hierfür sind hauptsächlich die energetisch benachbarten Zustände

3d²4s(⁴F)p⁵D, 3d²4s(⁴F)p⁵G und 3d²4s(⁴F)p³D verantwortlich. Ferner zeigt sich, daß der g_J -Faktor des z 3F_3 -Zustands bei MOORE⁷ um ca. 2% zu niedrig angegeben wird. Die auf verschwindende Hochfrequenz-Feldstärke extrapolierten Doppelresonanz-

Signalbreiten betragen:

$$\Delta H(z \ ^3F_4) = 0,887 \text{ G},$$

$$\Delta H(z \ ^3F_3) = 1,49 \text{ G},$$

$$\Delta H(z \ ^3F_2) = 2,19 \text{ G}.$$

Entsprechend der Formel $\tau = 2 \hbar / \mu_0 g_J \Delta H$ ergeben sich daraus die in Tab. 2 aufgeführten Lebensdauerwerte.

Ein Vergleich mit experimentellen Ergebnissen nach der Bogenemissionsmethode, die sich aus dem sehr hilfreichen Werk von CORLISS und BOZMAN⁸ über Oszillatorenstärken und Übergangswahrscheinlichkeiten ergeben, zeigt Abweichungen bis zu 45%. Aus theoretischen Oszillatorenstärken⁹ für die relevanten Übergänge, die mit Hilfe des Thomas-Fermi-Modells¹⁰ berechnet wurden, konnten auch theoretische Lebensdauerwerte abgeleitet werden. Sie stimmen zum Teil recht befriedigend mit den in dieser Untersuchung gewonnenen Resultaten überein. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß das gegenüber dem Hartree-Fock-Verfahren sehr viel weniger Rechenaufwand erfordernde Thomas-Fermi-Modell bereits zu relativ zuverlässigen Oszillatorenstärken führt. Auch die Coulomb-Näherung nach BATES und DAMGAARD¹¹ ergibt trotz des komplexen Spektrums und der Beteiligung äquivalenter Elektronen bei sorgfältiger Bestimmung der Energieparameter gute Resultate. Ungeklärt bleiben die überraschend großen Lebensdauerunterschiede innerhalb eines Multipletts.

Konfiguration	Term	LS-Kopplung	Theorie G. SMITH & J. SIDDALL	Diese Arbeit	Tabelle bei C. E. MOORE
3d ² 4s4p	z 3F_4	1,2506	1,2540	1,2542 (5)	1,26
	z 3F_3	1,0835	1,0877	1,0884 (5)	1,07
	z 3F_2	0,6659	0,6692	0,6692 (3)	0,67

Tab. 1. g_J -Faktoren der z 3F -Terme im Ti I-Spektrum.

Konfiguration	Term	CORLISS u. BOZMAN	Diese Arbeit	Theorie J. SIDDALL u. G. SMITH	Theorie BATES u. DAMGAARD
3d ² 4s4p	z 3F_4	252	205 (13)	147	128
	z 3F_3	205	140 (11)	145	127
	z 3F_2	200	155 (10)	143	126

Tab. 2. Experimentelle und theoretische Lebensdauerwerte für die z 3F -Terme im Ti I-Spektrum, angegeben in 10^{-9} s

Herrn Prof. Dr. H. BUCKA danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsge-

meinschaft sei an dieser Stelle für die Bereitstellung zahlreicher Geräte gedankt.

- ¹ F. D. COLEGROVE, P. A. FRANKEN, R. R. LEWIS u. R. H. SANDS, Phys. Rev. Letters **3**, 420 [1959].
- ² J. BROSSEL u. F. BITTER, Phys. Rev. **86**, 308 [1952].
- ³ G. SMITH u. J. SIDDALL, J. Opt. Soc. Amer. **59**, 419 [1969].
- ⁴ Die Massenzahlen und relativen Häufigkeiten im natürlichen Gemisch sind: $^{22}\text{Ti}^{46}$: 7,95%, $^{22}\text{Ti}^{47}$: 7,75%, $^{22}\text{Ti}^{48}$: 73,45%, $^{22}\text{Ti}^{49}$: 5,51%, $^{22}\text{Ti}^{50}$: 5,34%.
- ⁵ A. HESI u. H.-P. WEISE, Z. Angew. Phys. **30**, 170 [1970].
- ⁶ G. SMITH, Dept. of Astrophysics, Oxford University, England (private Mitteilung).

- ⁷ C. E. MOORE, Atomic Energy Levels I, Circ. 467 [1949] of the NBS (U.S.).
- ⁸ C. H. CORLISS u. W. R. BOZMAN, NBS - Monograph 53 [1962].
- ⁹ J. SIDDALL u. G. SMITH, paper in preparation.
- ¹⁰ J. C. STEWART u. M. ROTENBERG, Phys. Rev. **140**, A 1508 [1965].
- ¹¹ D. R. BATES u. A. DAMGAARD, Phil. Trans. Roy. Soc. London **242**, 101 [1949].

Electron-Spin-Resonance of Eu^{2+} in Ca- and Yb-Metal *

H. K. SCHMIDT **

II. Physikalisches Institut, Technische Hochschule Darmstadt, Germany

(Z. Naturforsch. **27 a**, 191—197 [1972]; received 30 November 1971)

ESR measurements of Eu^{2+} (concentration $\leq 1\%$) in Ca- and Yb-metal in the temperature range from 5 K to 30 K at microwave frequencies of 35 GHz and 9.6 GHz are reported. In Ca a "bottleneck" was observed, whereas in Yb the resonance condition is determined by the "dynamical effect". By adding Ca-impurities to Yb the influence of the dynamical effect was lowered. The measurements can be adequately described by the formulas of Hasegawa, yielding an exchange integral for Eu^{2+} in Yb of $J = +0.09$ eV.

I. Introduction

The electron-spin-resonance (ESR) of S-state-ions dissolved in small concentrations in a Pauli-magnetic metal or an intermetallic compound is well suited to study the exchange interaction between the electrons of the half-filled shell of the magnetic impurity and the conduction electrons of the host lattice.

Furthermore one can get information about relaxation processes which take place between magnetic ions and conduction electrons and between conduction electrons and the lattice. Until now measurements have been done on S-state-ions of Mn^{2+} and Gd^{3+} only; a summary is given in ¹. We have measured the ESR of ², ³ Eu^{2+} ; in the present paper a comprehensive investigation of Eu^{2+} in Ca and Yb is reported. Eu^{2+} has a half-filled 4f shell and is, therefore, in an $^8\text{S}_{7/2}$ -groundstate just as Gd^{3+} . Because divalent Eu is soluble in alkaline-earth metals, one can study the ESR in these metals as well as in the divalent rare-earth metal Yb which possesses a closed 4f shell. Yb forms solid solutions with

the alkaline-earth metals, and behaves similar to these.

The exchange Hamiltonian between a spin \mathbf{S}_n at lattice site \mathbf{R}_n with the conduction electron spin density $\sigma(\mathbf{x})$ at the site \mathbf{x} is commonly written as

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = - (1/N) \mathbf{J} \cdot \mathbf{S}_n \cdot \sigma(\mathbf{x}) \cdot \delta(\mathbf{R}_n - \mathbf{x}) \quad (1)$$

where J is the exchange integral and N the number of lattice sites per unit volume. This exchange interaction has two main effects. Firstly, it shifts the ESR-line to lower or higher magnetic fields according to the sign of the exchange integral. This shift is analogous to the Knight-shift in NMR and can be described by a change of the g -value ⁴. Secondly, this interaction gives rise to a strong relaxation process, the so-called Korringa-mechanism ⁵. Thus the microwave energy absorbed by the magnetic impurities relaxes to the conduction electrons. Because the relaxation rate from conduction electrons to the lattice is normally larger than the Korringa-rate by two orders of magnitude, one would expect very broad resonance-lines, corresponding to the Korringa-rate. But relaxation is complicated by the fact,

Reprint requests to Dr. H. K. SCHMIDT, II. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, D-6100 Darmstadt, Hochschulstraße 2.

* Project of "Sonderforschungsbereich Festkörperspektroskopie Darmstadt/Frankfurt", financed by special funds of the Deutsche Forschungsgemeinschaft.

** Darmstädter Dissertation D 17.