

Linienverbreiterung durch Edelgase bei Übergängen zwischen angeregten Niveaus von Ba und Tl

F. NAUMANN und K. W. MICHEL

Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, Institut für Extraterrestrische Physik
Garching bei München

(Z. Naturforsch. 27 a, 1459—1462 [1972]; eingegangen am 29. Juli 1972)

Line Broadening for Transitions between Excited Levels of Ba and Tl by Rare Gases

Shock tube heating of Ar or Ne with about 0.01 per cent metal vapor was used to populate metastable states of Ba and Tl by thermal collisions. After thermodynamic equilibrium at gas-kinetic temperatures of about 3000 K was established, quantitative line-absorption spectroscopy behind the reflected shock front provided relative values of optical cross-sections for transitions between the metastables and higher excited states. Within experimental error results are roughly consistent with theoretical estimates on the basis of the Coulomb-approximation.

Wir haben Wirkungsquerschnitte für Fremddruckverbreiterung optischer Übergänge bei neutralen Barium- und Thalliumatomen experimentell bestimmt, deren untere Niveaus metastabil sind. Unsere Ergebnisse sind Relativwerte, bezogen auf bereits bekannte optische Querschnitte für die Resonanzlinien von Ba und Tl. Im Zusammenhang mit der quantitativen Auswertung kinetischer Absorptionsspektroskopie zur Untersuchung der Stoßdesaktivierung metastabiler Atome interessieren wir uns für diese Daten, die jedoch auch für sich genommen von Bedeutung sind: Eine theoretische Berechnung der Wirkungsquerschnitte bzw. entsprechender interatomarer Wechselwirkungen (für einen allgemeinen Überblick siehe ¹⁾) ist für komplizierte Atome auf zuverlässige Weise gegenwärtig nicht durchführbar. In dieser Situation könnte umgekehrt die experimentelle Untersuchung der Druckverbreiterung von Spektrallinien dazu beitragen, den Mechanismus der Störung eines angeregten Atomzustandes durch ein anderes Atom zu verstehen. Ein Test für einfache Modellvorstellungen hierzu ist die vergleichende Beobachtung der Verbreiterung verschiedener optischer Übergänge innerhalb eines Atoms. Bei solchen Experimenten muß ausreichende Besetzung angeregter Niveaus unter gut definierten Bedingungen gewährleistet sein.

Diese Möglichkeit bietet unser Meßverfahren. Es beruht auf der Erzeugung eines homogenen Gemisches aus Edelgas und etwa 0,01% Metaldampf im Membranstoßrohr. Dies geschieht durch Verdampfen von in Edelgas suspendierten Metallpartikeln (Ab-

messung $< 10^{-4}$ cm) bei Temperaturen um 1500 °K hinter der einlaufenden Stoßwelle. Hinter der reflektierten Stoßfront bei Temperaturen um 3000 °K und Edelgasdichten von einigen 10^{18} cm⁻³ können, nach thermischer Besetzung der metastabilen Niveaus, optische Übergänge zu höher angeregten Niveaus absorptionspektroskopisch beobachtet werden. Dazu sind in den Mantel des Stoßrohres zwei einander gegenüberliegende und bündig mit der Rohrwand abschließende Quarzfenster eingelassen.

Wegen der kurzen Meßzeit (< 1 ms) stößt die Vermessung von Linienprofilen auf Schwierigkeiten. Wir haben deshalb die integrale Absorption aus einem Kontinuum (Xenonlampe Osram XBO 450 W) innerhalb eines Wellenlängenintervalls ausgewertet, das durch die Durchlaßfunktion eines Monochromators bestimmt war. Die Verwendung eines Strahlteilers hinter der Absorptionsstrecke (Stoßrohrdurchmesser) sowie zweier Monochromatoren (Zeiss M4GII und Gittermonochromator Zeiss M20) erlaubte simultane Absorptionsmessung an der Resonanzlinie und einer zweiten Linie des Metallatoms mit metastabilem unteren Zustand. Die Äquivalentbreiten der Absorptionsprofile lagen etwa zwischen 0,5 und 10 Å, die absorbierende Gasschicht besaß hohe optische Dichte im Kern der beobachteten Linien. Der Lichtpegel am Ausgang der Monochromatoren wurde mittels Photomultiplier gemessen, die Signalregistrierung erfolgte durch photographische Aufnahme von Oszillogrammen.

Unter den gegebenen Bedingungen sind die Linienprofile durch Dämpfungsverbreiterung infolge von Stößen mit Trägergasatomen sowie Doppler-Verbreiterung bestimmt. Die Anwendung der Stoß-

Reprint requests to Dr. K. W. MICHEL, Max-Planck-Institut für Extraterrestrische Physik, D-8046 Garching b. München.



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.

dämpfungstheorie der Linienverbreiterung ist hier gerechtfertigt (siehe ²), da die Trägergasdichte unter 10^{19} cm^{-3} liegt und die Linienflügel bei Distanzen $\leq 12 \text{ \AA}$ von der Linienmitte durch die Monochromator-Transmissionsfunktionen abgeschnitten werden. Der Bereich statistischer Verbreiterung sowie evtl. auftretende Satellitenbanden liegen dann außerhalb des beobachteten Intervalls. Für die Resonanzlinien läßt sich Eigendruckverbreiterung ausschließen auf Grund der Dichteverhältnisse und der bekannten Querschnitte für Resonanzverbreiterung³ und Fremddruckverbreiterung⁴. Da Druckverschiebungen der Linienmitte in diesem Zusammenhang vernachlässigbar sind sowie möglicherweise durch Korrelation von Stoß- und Doppler-Verbreiterung hervorgerufene Asymmetrien des Profils⁵ in das Gebiet totaler Absorption fallen, können wir den Absorptionskoeffizienten κ als Funktion der Abweichung $\Delta\lambda$ von der Linienmitte λ darstellen⁶ durch

$$\kappa(\Delta\lambda) = k_0 \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-y^2) dy}{a^2 + (b \cdot \Delta\lambda - y)^2} \quad (1)$$

mit

$$\begin{aligned} k_0 &= r_e c (\pi m / 2 k T)^{1/2} \lambda f n, \\ a &= (1/2 \pi) (m / 2 k T)^{1/2} \lambda N v \sigma, \\ b &= (c/\lambda) (m / 2 k T)^{1/2}; \end{aligned}$$

r_e ist der klassische Elektronenradius, c die Lichtgeschwindigkeit, k die Boltzmann-Konstante, m die Masse des Metallatoms, f die Oszillatorstärke und n die Besetzungszahldichte im unteren Zustand des betrachteten optischen Überganges, σ der Wirkungsquerschnitt für Druckverbreiterung durch das Trägergas, v die mittlere Relativgeschwindigkeit von Trägergas- und Metallatomen. Temperatur T und Teilchenzahldichte N des Trägergases hinter der reflektierten Stoßfront lassen sich nach der Theorie der ebenen Stoßwelle (siehe z. B. ⁷) berechnen aus den Anfangsbedingungen des Experiments und der Geschwindigkeit der einlaufenden Stoßfront. Diese wird mit Platinfilmdetektoren gemessen, die auf eine Erhöhung der Trägergastemperatur praktisch verzögerungsfrei reagieren.

Die integrale Absorption in Einheiten der Primärintensität ergibt sich zu

$$A = 1 - \frac{\int_{-\infty}^{\infty} h(\Delta\lambda) \exp\{-D \kappa(\Delta\lambda)\} d(\Delta\lambda)}{\int_{-\infty}^{\infty} h(\Delta\lambda) d(\Delta\lambda)}, \quad (2)$$

wobei $D = 12,7 \text{ cm}$ den Stoßrohrdurchmesser bezeichnet und $h(\Delta\lambda)$ das Durchlaßprofil des Monochromators. Die Homogenität der Metaldampfdichte über dem Rohrquerschnitt, die in Gl. (2) vorausgesetzt ist, haben wir überprüft durch Laserstreuungsmessung am Metallrauch vor der Verdampfung. Die Durchlaßfunktion $h(\Delta\lambda)$ bzw. ihre Variation mit λ beim Prismenmonochromator M4GII wurde mit einer Hg-Spektrallampe als Lichtquelle bestimmt und analytisch approximiert.

Nach numerischer Auswertung der Gln. (1) und (2) läßt sich aus einer Messung von A eine Kombination der Größen n und σ ermitteln. Durch Messung der Resonanzlinienabsorption wurde nun zunächst — bei bekanntem σ — die Grundzustandsdichte n_0 der Metallatome bestimmt. An diesen Linien wurde auch die Konsistenz des Verfahrens überprüft durch Auswertung des Lichtpegelsprunges, den die Verdichtung in der reflektierten Stoßwelle hervorruft, sowie durch gleichzeitige Messung mit zwei Monochromatoren, deren Durchlaßprofile auf Mitte bzw. Flügel einer Linie zentriert waren.

Wenn sich hinter der reflektierten Stoßfront stationäre Verhältnisse eingestellt haben, ist die Besetzungszahldichte n_m eines metastabilen Zustands durch den Gleichgewichtswert gegeben:

$$n_m = n_0 (g_m/g_0) \exp\{-E_m/kT\}; \quad (3)$$

g_m, g_0 sind die statistischen Gewichte des metastabilen und des Grundzustandes, E_m ist die Anregungsenergie des metastabilen Zustands. Die gleichzeitig mit der Resonanzabsorption gemessene Absorption eines Überganges vom metastabilen zu einem höher angeregten Niveau liefert also — bei nun bekanntem n_m — den optischen Querschnitt σ für diesen Übergang.

Eine Abweichung vom Gleichgewichtswert der Besetzungszahldichte n_m wäre denkbar entweder (bei extrem niedrigen Stoßdesaktivierungsquerschnitten) als Folge spontaner verbotener Übergänge zum Grundzustand, oder (bei indirektem Strahlungsverlust) wenn inelastische Stöße zu höher angeregten Niveaus führen, die auf Grund spontaner, erlaubter Übergänge stationär unterbesetzt sind. In beiden Fällen müßte sich bei unserer Auswertung eine deutliche Zunahme der σ -Werte mit der Fremdgasdichte N ergeben, was jedoch nicht beobachtet wird (Variation von N um den Faktor 5). In ähnlicher Weise (Unabhängigkeit der Ergebnisse von n_0) läßt sich auch die Beteiligung thermischer Elektronen an der Stoßverbreiterung ausschließen.

Unsere Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt. Es sind, wenn nicht anders vermerkt, Mittelwerte aus je 20 Einzelmessungen. Sie gelten für $T=3000^\circ\text{K}$. Für die Auswertung wurden Oszillatorenstärken nach ^{8,9} benutzt, die allerdings eine Unsicherheit bis zu einem Faktor 2 haben (siehe auch ¹⁰). Nach der Meßwertstatistik ist der mittlere quadratische Fehler der angegebenen Querschnitte etwa 20%. Die mit aufgeführten Werte für die Resonanzlinien ⁴ stammen aus Messungen bei $T=1000^\circ\text{K}$. Wir haben sie nach $\sigma \sim T^{-1/2}$ extrapoliert. Dem liegt die Annahme eines r^{-6} -Potentials der Wechselwirkung zugrunde ². Für die zugehörige Wechselwirkungskonstante C existiert eine einfache Näherungsformel ⁶, die wesentlich auf der Berechnung des mittleren Bahnradiusquadrates des Leuchtelektrons in Analogie zum H-Atom beruht (Coulomb-Approximation, siehe ¹¹):

$$C = \frac{e^2 a_0^2}{2} \alpha n^{*2} [5 n^{*2} + 1 - 3 l(l+1)] \quad (4)$$

(e = Elementarladung, a_0 = Bohrscher Radius, α = Dipol-Polarisierbarkeit der Edelgasatome, n^* = effektive Hauptquantenzahl, l = Bahndrehimpulsquantenzahl). Berücksichtigen wir nur die Störung des oberen Zustands, die den Hauptbeitrag zur Verbreiterung der hier betrachteten optischen Übergänge gibt, so können wir einen einfachen Zusammenhang benutzen ² zwischen Wechselwirkungskonstante und optischem Querschnitt:

$$\sigma = 4,04 (C/\hbar)^{2/3} v^{-2/3}. \quad (5)$$

In der letzten Spalte der Tabelle sind theoretische Werte für σ nach den Gln. (4) und (5) angegeben

Tab. 1. Optische Querschnitte für einige Übergänge bei Ba und Tl.

Träger- gas	Übergang	$\lambda/\text{\AA}$	$\sigma/\text{\AA}^2$; (Ref.)	$\sigma/\text{\AA}^2$ (theor.)
Ar	Ba($6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 6s6p\ ^1P_1$)	5535,5	160 ⁽⁴⁾	245
Ne			61 ⁽⁴⁾	125
Ar	Ba($6s5d\ ^1D_2 \rightarrow 6s4f\ ^1F_3$)	4283,1	365 } diese	552
Ne			250* } Arbeit	280
Ar	Ba($6s5d\ ^3D_1 \rightarrow 6s4f\ ^3F_2$)	3909,9	385 }	538
Ar	Tl($6\ ^2P_{1/2} \rightarrow 7\ ^2S_{1/2}$)	3775,7	305 ⁽⁴⁾	283
Ar	Tl($6\ ^2P_{3/2} \rightarrow 7\ ^2S_{1/2}$)	5350,5	330 } diese	283
			Arbeit	

* Nur zwei Einzelmessungen.

(Werte für α nach ¹²). Die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ist befriedigend. Dieser Befund sollte jedoch nicht überbewertet werden. Messungen optischer Querschnitte für Linien von Na, Ca, Fe, Ni, Ti (siehe ¹³) haben in einigen Fällen ähnliche Verhältnisse ergeben wie von uns bei Ba beobachtet, mehrfach sind jedoch auch große Diskrepanzen zwischen einfacher Theorie [Gl. (4)] und Experiment mit meist zu kleinen theoretischen Werten festgestellt worden. Es ist keineswegs klar, unter welchen Bedingungen allgemein Gl. (4) brauchbare Ergebnisse liefert. Wo sich gute Übereinstimmung mit experimentell bestimmten Werten ergibt, könnte sie durch gegenseitige Kompensation mehrerer Fehler hervorgerufen, also eher zufällig sein. Abgesehen davon, daß zur Herleitung von Gl. (4) ein stark vereinfachtes Ergebnis der quantenmechanischen Störungstheorie benutzt wird, ist die Anwendung der Coulomb-Approximation auf Zustände komplizierter Atome fragwürdig. Auf der anderen Seite ist die Voraussetzung eines reinen r^{-6} -Potentials bei der Auswertung der Experimente sicher unzureichend. Es wurde gezeigt ¹⁴, daß die Berücksichtigung zusätzlicher Kräfte, wie Dipol-Quadrupol-Wechselwirkung ($\sim r^{-8}$) und abstoßender Terme (z. B. $\sim r^{-12}$), sich wesentlich auf die Herleitung von Konstanten der r^{-6} -Wechselwirkung aus Linienverbreiterungsmessungen auswirken kann. Die Potentiale der abstoßenden Kräfte können von komplizierter Form sein ¹⁵.

Dem quantitativen Verständnis der Druckverbreiterung von Spektrallinien unter den hier betrachteten Bedingungen steht demnach in erster Linie die mangelhafte Kenntnis der Wechselwirkungspotentiale sowie der Wellenfunktionen angeregter Zustände der emittierenden bzw. absorbierenden Atome entgegen. Wenn die Wellenfunktionen besser bekannt sind, wird ein detaillierter Vergleich zwischen experimentell und theoretisch gewonnenen Stoßverbreiterungsquerschnitten Informationen über bestimmte Aspekte der interatomaren Wechselwirkung geben, die auf anderem Wege nur schwer zu erhalten sind.

Wir danken Herrn Prof. R. LÜST für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit.

¹ J. O. HIRSCHFELDER (Hrsg.), Adv. Chem. Physics **12** [1967].

² G. TRAVING, Über die Theorie der Druckverbreiterung von Spektrallinien, Verlag G. Braun, Karlsruhe 1960.

³ N. P. PENKIN u. L. N. SHABANOVA, Opt. Spectrosc. **26**, 191 [1969].

⁴ N. P. PENKIN, V. P. RUZOV u. L. N. SHABANOVA, Abstracts of Papers of the VII. ICPEAC, Amsterdam 1971.

- ⁵ E. BIELICZ, E. CZUCHAJ u. J. FIUTAK, Acta Phys. Polon. A **41**, 327 [1972].
- ⁶ A. UNSÖLD, Physik der Sternatmosphären, Springer-Verlag, Berlin 1968.
- ⁷ H. OERTEL, Stoßrohre, Springer-Verlag, Wien 1966.
- ⁸ B. M. MILES u. W. L. WIESE, Atomic Data **1**, 1 [1969].
- ⁹ T. ANDERSEN u. G. SØRENSEN, Phys. Rev. A **5**, 2447 [1972].
- ¹⁰ A. R. SCHAEFER, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **11**, 499 [1971].
- ¹¹ D. R. BATES u. A. DAMGAARD, Phil. Trans. Roy. Soc. London A **242**, 101 [1949].
- ¹² A. DALGARNO u. A. KINGSTON, Proc. Roy. Soc. London A **259**, 424 [1961].
- ¹³ J. LAURENT u. S. WENIGER, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **10**, 315 [1970].
- ¹⁴ W. R. HINDMARSH, A. N. DU PLESSIS u. J. M. FARR, J. Phys. B **3**, L5 [1970].
- ¹⁵ R. DÜREN, G. P. RAABE u. CH. SCHLIER, Z. Phys. **214**, 410 [1968].

Filamentleiter mit supraleitenden Schichten aus V_3Ga *

M. WILHELM

Forschungslaboratorium Erlangen der Siemens AG

und E. SPRINGER

Vacuumschmelze GmbH, Hanau

(Z. Naturforsch. **27 a**, 1462—1467 [1972]; eingegangen am 7. August 1972)

Filamentary Composite Wires with Superconducting Layers of V_3Ga

Superconducting layers of V_3Ga are formed at the interface of solid state V-(Cu, Ga) diffusion couples during heat treatment. Growth of diffusion layers has been investigated as function of temperature, time, and composition of the copper-gallium alloy. Beyond that we report on deformability and recrystallization behaviour of (Cu, Ga) as well as on electrical properties of filamentary V_3Ga composite wires.

Unter den supraleitenden intermetallischen Verbindungen zeichnen sich mit A15-Struktur kristallisierende Phasen durch besonders hohe Sprungtemperaturen und hohe kritische Felder aus. Verbindungen bzw. Mischphasen wie Nb_3Al , $Nb_3(Al, Ge)$, Nb_3Sn , V_3Ga und V_3Si werden im Temperaturbereich von 14 K bis 21 K supraleitend. Ihre oberen kritischen Felder betragen rund 20 T bis 40 T. Technische Bedeutung infolge hoher kritischer Stromdichten besitzen zur Zeit Nb_3Sn und V_3Ga . Leider sind diese Verbindungen wie alle A15-Phasen spröde und können nicht zu Drähten gezogen oder zu Bändern ausgewalzt werden. Draht- oder bandförmige Leiter von mehreren hundert oder gar tausend Meter Länge mit Schichten aus Nb_3Sn bzw. V_3Ga , wie man sie zum Wickeln von Magnetspulen benötigt, werden mit Hilfe von Gasphasenreaktionen oder nach einem Diffusionsverfahren hergestellt. Bandleiter aus Nb_3Sn erhält man z. B. dadurch, daß die gasförmigen Chloride $NbCl_4$ und $SnCl_2$ mit Wasserstoff reduziert und in Form von Nb_3Sn auf einem flexiblen metallischen Träger abgeschieden

werden¹. Beim Diffusionsverfahren werden Niob- oder Vanadindrähte mit Zinn bzw. Gallium beschichtet und einer Glühbehandlung unterzogen, in deren Verlauf A15-Phase entsteht^{2, 3}.

Eine interessante Variante eines solchen Diffusionsverfahrens besteht darin, daß man zur Herstellung von V_3Ga -Schichten Vanadinbänder oder -drähte mit Kupfer-Gallium-Mischkristallen in engen mechanischen Kontakt bringt und bei Temperaturen um 700 °C einer Diffusionsglühung unterzieht. Dabei diffundiert ein Teil des Galliums unter Bildung von V_3Ga in Vanadin⁴. Es ist leicht einzusehen, daß mit Hilfe dieses Verfahrens technologisch relativ einfach supraleitende Drähte mit Schichten aus V_3Ga erhalten werden können. Dazu werden zylindrische Stifte aus duktilem Vanadin in Rohre aus Kupfer-Gallium-Mischphase gesteckt und zusammen mit dieser Ummantelung dünngezogen. Eine nach der Verformung vorgenommene Diffusionsglühung liefert den Supraleiter V_3Ga . Verbundleiter dieser Art bestehen mithin aus drei Phasen, dem Vanadinkern, dem an Gallium verarmten (Cu, Ga)-

Sonderdruckanforderungen an Dr. M. WILHELM, Siemens-Aktiengesellschaft, Forschungslaboratorium, D-8520 Erlangen, Postfach 325.

* Im Auszug vorgetragen auf der Frühjahrstagung der DPG, FA Tiefe Temperaturen, Freudenstadt, April 1972.