

Relaxation von Europiumatomen mit Spin-polarisierter 4f-Schale in Edelgasen *

R. TILGNER, J. FRICKE, J. HAAS und E. LÜSCHER

Physik-Department der Technischen Universität München

(Z. Naturforsch. **28 a**, 454—458 [1973]; eingegangen am 21. Dezember 1972)

Relaxation of Europium Atoms with Spin Polarized 4f-shell in Rare Gas Atmospheres

The 4f-shell of Europium was polarized in different rare gas atmospheres by spin exchange with optically pumped Cesium. The estimated cross sections for Europium-rare-gas relaxation turned out to be significantly larger than corresponding Cesium values.

Einleitung

Seit der Verwendung von Puffergasen zur Verlängerung der Relaxationszeiten spinpolarisierter Atome¹ ist die Messung der Stoßwirkungsquerschnitte Gegenstand zahlreicher Arbeiten (siehe z. B. ²⁻⁶). Bevorzugte Elemente sind dabei die Alkalien, deren Stoßverhalten in Edelgasen ausführlich untersucht wurde⁷. Bei den diamagnetischen Elementen mit ¹S₀-Grundzuständen, die bisher optisch gepumpt wurden, hat die Puffergastechnik wegen der geringen Wandrelaxation (bei kurzen Verweilzeiten) keine große Bedeutung⁷, und so existieren bisher noch keine Messungen von Relaxationsquerschnitten.

Vor einiger Zeit gelang auch die Spinpolarisation an Elementen, bei denen der Drehimpuls auf innere Schalen übertragen wurde, wie Mangan^{8,9} und Europium¹⁰.

Eine genaue Analyse der Puffergasrelaxation, die eine Analyse der Auswirkung des Kernspins¹¹⁻¹³, sowie eine Untersuchung von „sticking collisions“ (l. c. ^{14,15}) einschließt, setzt hohe Pumpintensitäten voraus. Im vorliegenden Fall (Europium) sind die Leistungen konventioneller Lichtquellen wie Hohlkathoden und HF-Entladungslampen auf Grund der erzielbaren Linienintensitäten gegenüber den Alkalien deutlich schwächer.

Die Versuche, Mangan direkt optisch zu pumpen, waren bisher erfolglos⁹. Die einzige Möglichkeit, Mn etwa für HF-Spektroskopie-Zwecke mit herkömmlichen Lichtquellen zu polarisieren, besteht in der Polarisation durch Spinaustausch mit optisch gepumpten Alkalien. Um die Größe der Relaxationsquerschnitte in Edelgasen für Europium zu ermitteln, wurden beide Methoden angewendet.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. LÜSCHER, Physik Department der Techn. Universität München, D-8046 Garching bei München.

Optisches Pumpen an Eu

Die intensivsten Übergänge in den ⁸S_{7/2}-Grundzustand bilden die blauen Linien bei 4594 Å, 4627 Å und 4662 Å¹⁶. Sie entsprechen Übergängen aus den ⁸P_{9/2}-, ⁸P_{7/2}- und ⁸P_{5/2}-Zuständen und sollen im folgenden als D₂-, D₁- und D₀-Linien bezeichnet werden. Die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen allen Zeeman-Niveaus des Grund- und der angeregten ⁸P-Zustände wurden nach den üblichen Formeln¹⁷ berechnet. Bei der Ermittlung der Absorptionswahrscheinlichkeiten (siehe Tab. 1) für σ^+ -Licht wurde dann die Annahme einer Pumplinie, die breit, d. h. für alle Hyperfeinkomponenten von gleicher Intensität ist, gemacht. Tatsächlich ist diese Annahme nur für die D₀-Linie des Isotops 153 gerechtfertigt, da $D \approx \Delta w \approx 2,5 \Delta W$ ist. (D : Doppler-Breite der D₀-Linie, Δw bzw. ΔW : gesamte Hyperfeinaufspaltung des ⁸P_{5/2}- bzw. ⁸S_{7/2}-Zustandes¹⁸.) Für die anderen Linien erfolgt die Annahme gleicher Hyperfeinintensitäten willkürlich, um wenigstens qualitativ die Absorptionsverhältnisse richtig wiederzugeben.

Das Experiment wurde mit Hilfe einer Stickstoffgeköhlten Hohlkathodenlampe nach HANSEN, STEUDEL und WALTHER¹⁹ durchgeführt. Beobachtet wurde die Intensität des zirkularpolarisierten 4662 Å-Lichtes nach dem Durchgang durch einen Europium-Dampf von 10⁻⁴ bis 10⁻⁵ Torr, der in eine Argonatmosphäre von rund 20 Torr eingebettet war. Durch HF-induzierte Zeeman-Übergänge war der Nachweis der erfolgten Spinpolarisation im ($F=6$)-Niveau möglich. Die Qualität der beobachteten Signale war indes so schlecht, daß keine quantitative Auswertung möglich war. Daher wurde auf die Methode der Polarisation der Eu-Atome durch Spinaustausch zurückgegriffen. Durch Variation des Puffergasdruckes

* Diese Arbeit ist Teil einer Dissertation (R. TILGNER) an der TU 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.

geschwindigkeit $\text{Eu}-\text{Cs}$, R den Radius der verwendeten Zelle, σ_2 den Spinaustauschquerschnitt zwischen Eu und Cs und σ_1 den Relaxationsquerschnitt von Eu in Edelgasen. Diese Näherung, nur das erste Glied der Reihe, die sich als Lösung der Diffusionsgleichung für die Polarisierung nach FRANZEN²² ergibt, zu verwenden, wurde von MINGUZZI, STRUMIA und VIOLINO genauer analysiert²³ und als unzulässig für genaue Bestimmung des Wirkungsquerschnittes gefunden. Zur Bestimmung der Größenordnung hingegen sollte die Näherung genügen.

Für einen bestimmten Druck p_{max} wird in Gl. (4) $\tau_{\text{nEu}}(p)$ und damit S maximal. Daher läßt sich aus der Bedingung $\partial \tau_{\text{nEu}} / \partial p = 0$ eine Gleichung für σ_1 ableiten:

$$\sigma_1 = \frac{D_0}{N_0 v_{\text{rel}1}} \left(\frac{\pi}{R} \right)^2 \left(\frac{p_0}{p_{\text{max}}} \right)^2. \quad (5)$$

Damit sind Meßgröße und -methode gegeben: unter Variation des Puffergasdruckes wird die Europium-Signal-Höhe beobachtet, und der Druck bestimmt, bei welchem das Signal maximal (Abb. 1) wird. Freilich wird der flache Verlauf von $\tau_{\text{nEu}}(p)$ hohe Genauigkeit verhindern. Erschwerend kommt außerdem die Abhängigkeit von τ_{nCs} vom Puffergasdruck hinzu. Diese Abhängigkeit muß in einem eigenen

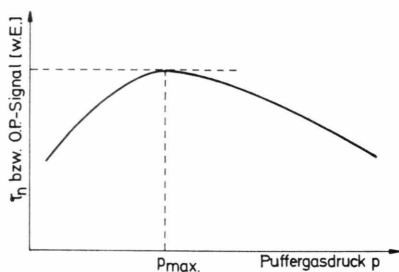


Abb. 1. Abhängigkeit der Relaxationszeit τ_n bzw. des optischen Pumpsignals vom Puffergasdruck. Mit Hilfe von p_{max} läßt sich ein Relaxationsquerschnitt für das Gesamtatom ermitteln.

Durchlauf bestimmt und berücksichtigt werden. Dazu wird analog zum Europiumexperiment die Cäsium-Signalhöhe in Abhängigkeit vom Puffergasdruck bei konstanter Cs -Dichte beobachtet.

Im Experiment ist es unmöglich, Cäsium- und Europiumsignale gleichzeitig zu beobachten. Um trotzdem möglichst ähnliche Versuchsbedingungen bei der Beobachtung der Variation der Signalhöhe in Abhängigkeit vom Puffergasdruck zu haben, werden die Druckabhängigkeiten beider Signale in zwei unmittelbar aufeinanderfolgenden Durchläufen gleicher Dauer bestimmt.

Apparatur

Zur Durchführung der erwähnten Messungen erscheint zunächst eine Anordnung ähnlich der von BALLING et al.²⁴ am geeignetsten (Abb. 2). Die Bedingungen konstanter Atomdichten sowie einer homogenen Temperatur in der Pumpzelle scheinen sich auf diese Weise erfüllen zu lassen. Tatsächlich gelang mit einer derartigen Anordnung keine be-

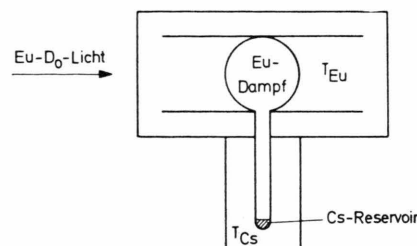


Abb. 2. Versuchsanordnung zum Spinaustausch zwischen Europium und Cäsium unter definierten Bedingungen für Temperatur und Dampfdichten. Durch Beobachtung der Transmission von Eu-D_0 -Licht läßt sich die Änderung der Eu -Dampfdichte beim Aufheizen des Cs -Reservoirs verfolgen.

friedigende Messung. Der Grund dafür dürfte in den chemischen Eigenschaften von Europium und Cäsium bei hohen Temperaturen liegen. Wie die Beobachtung der Absorption der D_0 -Linie durch den Eu -Dampf zeigt, nimmt die Eu -Dichte stark ab, wenn das Cs aus seinem Reservoir in die Pumpzelle getrieben wird. Offenbar gehen Europium und Cäsium bei Temperaturen von 450°C eine Verbindung ein, was die Beobachtung freier Eu -Atome sehr erschwert, wenn nicht unmöglich macht.

Angesichts dieser Situation wurde auf eine früher verwendete Anordnung¹⁰ zurückgegriffen. Zusätzlich zur dort beschriebenen Meßanordnung wurde ein hochvakuumdichtes Gasflußsystem zur Regelung des Puffergas-Druckes angebaut. Die Druckmessung erfolgte durch einen elektrischen Druckaufnehmer (CEC). Außerdem wurden in einer Modellzelle mit Thermoelementen die Temperaturen an wesentlichen Punkten der Zelle ausgemessen. Die Anordnung weist den Nachteil eines hohen Temperaturgradienten auf: unter optimalen experimentellen Bedingungen betrug im Ofen die Temperatur 450°C , in weiten Bereichen der vom Cs-D_1 -Licht durchstrahlten Zone von rund $4\text{ cm } \phi$ weniger als 100°C . Andererseits brachte diese Anordnung den Vorteil einer niederen mittleren Cs -Temperatur, reguliert durch eine Gebläsekühlung, mit sich, wodurch die Eu -

Dichte genügend hoch zur Beobachtung auswertbarer Signale war.

Über die genauen Diffusionsverhältnisse in einer derartigen Zelle lassen sich wenige Aussagen machen. Auf Grund der ähnlichen Atomgewichte (Eu: 152 und Cs: 133) dürfen jedoch die Diffusionskonstanten von Eu und Cs in einem Puffergas näherungsweise gleich gesetzt werden²⁵. Unter dieser Annahme ist es möglich $\sigma_{\text{Eu/E.G.}}$, den Relaxationsquerschnitt von Eu, mit $\sigma_{\text{Cs/E.G.}}$, dem von Cs in Edelgasen^{7, 26} zu vergleichen. Zweimalige Anwendung von (3) liefert dann

$$\sigma_{\text{Eu/E.G.}} = \sigma_{\text{Cs/E.G.}} \cdot \left(\frac{p_{\text{max}}(\text{Cs})}{p_{\text{max}}(\text{Eu})} \right)^2, \quad (6)$$

wobei die Wurzel aus dem Quotienten der beiden Relativgeschwindigkeiten zwischen Eu bzw. Cs und dem Edelgas eins gesetzt wurde, und p_{max} (Eu bzw. Cs) die Drücke sind, bei denen das Eu- bzw. das Cs-Signal unter gleichen Temperaturverhältnissen maximal wird.

Messungen

In der angegebenen Weise wurden Messungen von Signalhöhen unter Druckvariation in Ne- und Ar-Atmosphären durchgeführt. Während bei Ar der Wert für $p_{\text{max}}(\text{Cs})$ bei Zimmertemperatur mit den entsprechenden Relaxationszeitmessungen von FRANZ und LÜSCHER² übereinstimmte, (was die Anwesenheit einer Verunreinigung D gleichen Depolarisationsquerschnittes freilich nicht ausschließen kann), war $p_{\text{max}}(\text{Cs})$ in Ne gegenüber² zu kleineren Drücken verschoben, was entweder auf unterschiedliche Zellenabmessungen oder auf die Beimischung einer stärker als Ne depolarisierenden Verunreinigung D hindeutet. Daher sind die Abschätzungen nur unter der Einschränkung

$$\sigma_{\text{Cs/Ne, Ar}} : \sigma_{\text{Cs/D}} \approx \sigma_{\text{Eu/Ne, Ar}} : \sigma_{\text{Eu/D}}$$

gültig. In der Nähe von p_{max} waren die Eu-Signale von der Qualität wie sie Abb. 3 zeigt. $p_{\text{max}}(\text{Eu})$ lag für Ne zwischen 8 und 28 Torr, für Ar zwischen 2,6 und 12,5 Torr, $p_{\text{max}}(\text{Cs})$ für Ne zwischen 60 und 100 Torr, für Ar zwischen 27 und 39 Torr. Mit diesen Werten liefert Gleichung (6)

$$4 \sigma_{\text{Cs/Ne}} < \sigma_{\text{Eu/Ne}} < 160 \sigma_{\text{Cs/Ne}},$$

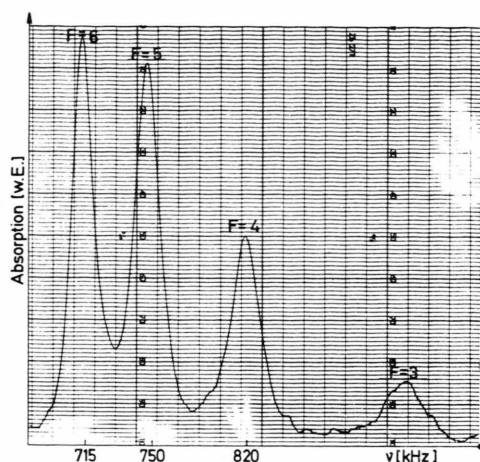


Abb. 3. Zeeman-Resonanzen des $8S_{7/2}$ -Grundzustandes von Eu; Puffergas: 12 Torr Neon.

$$\text{und} \quad 5 \sigma_{\text{Cs/Ar}} < \sigma_{\text{Eu/Ar}} < 220 \sigma_{\text{Cs/Ar}}.$$

Die Relaxationsquerschnitte in Kr und Xe $\sigma_{\text{Eu/Kr}}$ und $\sigma_{\text{Eu/Xe}}$ sind größer als $\sigma_{\text{Eu/Ar}}$. Dies wurde durch Beimischung eines dieser Gase zu einer Ar-Puffer-Atmosphäre und durch Beobachtung der resultierenden Signalabnahmen von Cs- und Eu-Signal geprüft. Während bei unverändertem Puffergas Schwankungen des Cs-Signals eine proportionale Änderung des Eu-Signals verursachen, erfolgt bei Kr- bzw. Xe-Beimischung eine überproportionale Verkleinerung des Eu-Signals, was nur durch stärkere Relaxation des Eu in der neuen Umgebung erklärt werden kann.

Alle diese Werte beschreiben keine reinen Hüllenrelaxationsprozesse, sondern die Relaxation des gesamten Atoms, wobei der Kern als Drehimpulsreservoir die Relaxationszeit verlängert. Aussagen über die Wichtigkeit von „sticking collisions“ können bei dieser Abschätzung nicht gemacht werden.

Wesentlich genauere Messungen dürften angesichts der abgeschätzten Relaxationsquerschnitte, sowie der geringen, mit herkömmlichen Lichtquellen erzielbaren Pumplinien-Intensitäten, nur schwer durchzuführen sein. Es ist daher der Einsatz eines Farbstofflasers in Vorbereitung.

Frau I. GORENFLO danken wir für ihre Hilfe bei der Auswertung der Messungen sowie ihre Zeichenhilfe. Dem Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung sind wir für die Gewährung von Sachmitteln zu Dank verpflichtet.

¹ H. G. DEHMELT, Phys. Rev. **105**, 1487 [1957].

² F. A. FRANZ u. E. LÜSCHER, Phys. Rev. **135**, A 582 [1964].

³ F. A. FRANZ, Phys. Rev. **139**, A 603 [1965].

⁴ L. W. ANDERSON u. A. T. RAMSEY, Phys. Rev. **132**, 712 [1963].

⁵ A. T. RAMSEY u. L. W. ANDERSON, Nuovo Cim. **32**, 1151 [1964].

- ⁶ N. BEVERINI, P. MINGUZZI u. F. STRUMIA, Phys. Rev. **A 4**, 350 [1971].
- ⁷ W. HAPPER, Rev. Mod. Phys. **44**, 169 [1972].
- ⁸ S. J. DAVIS, J. J. WRIGHT u. L. C. BALLING, Phys. Rev. **A 3**, 1220 [1971].
- ⁹ A. ASSFALG, J. FRICKE, J. HAAS, R. TILGNER u. E. LÜSCHER, Z. Naturforsch. **26 a**, 1567 [1971].
- ¹⁰ R. TILGNER, J. FRICKE u. J. HAAS, Helv. Phys. Acta **42**, 337 [1969].
- ¹¹ M. A. BOUCHIAT, J. Phys. Radium **24**, 379 [1963]; **24**, 611 [1963].
- ¹² M. A. BOUCHIAT, Publ. Sci. Techn. Ministère de L'Air, Nr. N. T. **146**, Paris [1965].
- ¹³ B. R. BULOS u. W. HAPPER, Phys. Rev. **A 4**, 849 [1971].
- ¹⁴ C. C. BOUCHIAT, M. A. BOUCHIAT u. L. C. POTTIER, Phys. Rev. **181**, 144 [1969].
- ¹⁵ M. A. BOUCHIAT, J. BROSSEL u. C. POTTIER, J. Chem. Phys. **56**, 3703 [1972].
- ¹⁶ V. A. KOMAROVSKII, N. P. PENKIN u. L. N. SHABANOVA, Opt. Spectr. **25**, 81 [1968].
- ¹⁷ E. U. CONDON u. G. H. SHORTLEY, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge Univ. Press, Cambridge 1964.
- ¹⁸ J. KUHL, Z. Physik **242**, 66 [1971].
- ¹⁹ J. E. HANSEN, A. STEUDEL u. H. WALTHER, Z. Phys. **203**, 296 [1967].
- ²⁰ A. ASSFALG, J. FRICKE, J. HAAS u. E. LÜSCHER, Z. Naturforsch. **26 a**, 1571 [1971].
- ²¹ J. K. MITCHELL u. E. N. FORTSON, Phys. Rev. Lett. **28**, 5 [1972].
- ²² W. FRANZEN, Phys. Rev. **115**, 850 [1959].
- ²³ P. MINGUZZI, F. STRUMIA u. P. VIOLINO, Nuovo Cim. **46 B**, 145 [1966].
- ²⁴ L. C. BALLING, R. M. LAMBERT, J. J. WRIGHT u. R. E. WEISS, Phys. Rev. Lett. **22**, 161 [1969].
- ²⁵ E. A. MASON u. T. R. MARRERO, Advances in Atomic and Molecular Physics **6**, 155, London 1970.
- ²⁶ P. VIOLINO, Suppl. Nuovo Cim. **6**, 440 [1968].

Hochtemperatur-Mikrowellenspektrometer für Zeeman-Effekt-Messungen an diamagnetischen Molekeln

g_J-Faktor von TlF, CsF, CsCl, CsBr, CsI und Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität von TlF, CsF und CsCl

R. HONERJÄGER und R. TISCHER

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin, D 1 Berlin 33, Boltzmannstraße 20

(Z. Naturforsch. **28 a**, 458—463 [1973]; eingegangen am 17. Dezember 1972)

A High-Temperature Microwave Spectrometer for Measurements of Zeeman Effect in diamagnetic Molecules. — g_J-Factor of TlF, CsF, CsCl, CsBr, CsI and Magnetic Susceptibility Anisotropy of TlF, CsF and CsCl

A high-temperature microwave spectrometer has been developed for Zeeman effect measurements in strong magnetic fields up to 50 kG. The absorption cell is placed in a superconducting solenoid and can be heated as high as 1200 °C. The *g_J*-factor and the magnetic susceptibility anisotropy of TlF, CsF and CsCl, the *g_J*-factor of CsBr, and an upper limit for the value of the *g_J*-factor of CsI have been measured. The molecules CsF and CsCl were also studied in higher vibrational states.

Zur Untersuchung des Rotations-Zeeman-Effektes diamagnetischer Molekeln werden im wesentlichen zwei Typen von hochauflösenden Spektrometern benutzt: elektrische und magnetische Molekularstrahlresonanz-Apparaturen und Mikrowellenspektrometer mit einer Absorptionszelle im Magnetfeld. Zeeman-Effekt-Messungen an kleinen anorganischen Molekeln, die durch Verdampfen der entsprechenden festen Stoffe erst bei höherer Temperatur in ausreichender Konzentration entstehen, sind bislang nur mit Spektrometern vom Molekularstrahl-Typ durchgeführt worden. Die Zahl der auf diese Weise untersuchten Molekeln ist gering. In dieser Arbeit wird ein einfaches und weitgehend universell verwend-

bares Mikrowellenspektrometer mit heizbarer Absorptionszelle beschrieben, welches für Zeeman-Effekt-Messungen in starken Magnetfeldern geeignet ist. Messungen am TlF und den Cs-Halogeniden dienen in erster Linie der Erprobung des neuen Spektrometers. Einige dieser Molekeln sind bereits von GRÄFF u. a.¹ (TlF, CsF) und RAMSEY u. a.² (CsF, CsCl) mit der Methode der elektrischen bzw. magnetischen Molekularstrahlresonanz untersucht worden, so daß unsere Meßergebnisse mit ihren verglichen werden können.

Die wesentlichen Elemente der heizbaren Absorptionszelle sind in Abb. 1 a und 1 b dargestellt. Die Absorptionszelle des im übrigen konventionellen Mikrowellenspektrometers mit Stark-Effekt-Modulation besteht aus Tantalblech von 0,1 mm Dicke, wel-