

Stöße zwischen Thalliumatomen im 6²D-Zustand und Molekülen

B. Gelbhaar und W. Hanle *

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. **31a**, 87–89 [1976]; eingegang am 20. Dezember 1975)

Collisions between Excited Thallium 6²D Atoms and Molecules

Energy transfer between the 6²D_{3/2} and 6²D_{5/2} energy levels of thallium, induced by Tl–H₂ and Tl–N₂ collisions have been investigated. The following cross sections for energy transfer Q (6²D_{3/2} → 6²D_{5/2}) and quenching Q (6²D_{5/2}) have been determined:

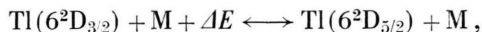
Tl–H₂: Q (6²D_{3/2} → 6²D_{5/2}) = 87 · 10^{–16} cm²; Q (6²D_{5/2}) = 43 · 10^{–16} cm²;
Tl–N₂: Q (6²D_{3/2} → 6²D_{5/2}) = 71 · 10^{–16} cm²; Q (6²D_{5/2}) = 94 · 10^{–16} cm².

Einleitung

In einer früheren Arbeit¹ wurde über die Energieübertragung zwischen den Thallium 6²D-Niveaus durch Stöße zwischen angeregten Thallium (6²D_{3/2})-atomen und Edelgasatomen berichtet. Die folgenden Messungen haben Aussagen über Wirkungsquerschnitte für Energieübertragung (6²D_{3/2} → 6²D_{5/2}) und Quenching des 6²D_{5/2} Niveaus bei Stößen mit den Molekülen H₂ und N₂ ermöglicht.

Theoretische Betrachtungen

Energieübertragung zwischen den Thallium 6²D Niveaus durch Stöße zwischen angeregten Thallium (6²D_{3/2})-atomen und Molekülen kann qualitativ durch die folgende Bilanzgleichung beschrieben werden:



Tl(6²D_{3/2}); Tl (6²D_{5/2}) = Thalliumatome im jeweiligen Anregungszustand; M = Stoßpartner (H₂, N₂).

Thalliumatome im angeregten 6²D_{3/2} Zustand können durch Einstrahlen der Linie 2768 Å (Abb. 1) in Thalliumdampf erzeugt werden. Die Energieübertragung 6²D_{3/2} → 6²D_{5/2} läßt sich durch das zusätzliche Auftreten der Linie 3519 Å im Fluoreszenzlicht beobachten. Die Übertragung in umgekehrter Richtung 6²D_{5/2} → 6²D_{3/2} hingegen muß indirekt bestimmt werden, da das 6²D_{5/2} Niveau optisch nicht direkt angeregt werden kann (Abbildung 1).

Unter Voraussetzung geringer Thalliumatomdichten (Tl*-Tl Stöße vernachlässigbar) kann die Ener-

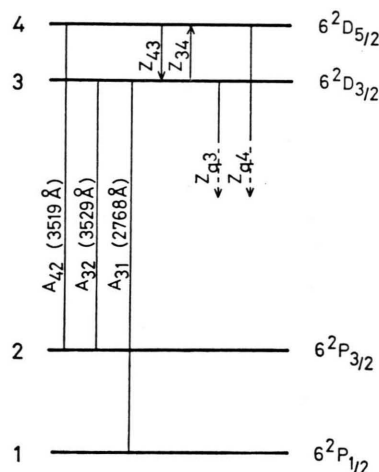


Abb. 1. Vereinfachtes Thallium-Energieniveau-Schema.

gieübertragung zwischen den Thallium 6²D Niveaus durch Stöße mit Molekülen durch die Bilanzgleichungen (1) und (2) beschrieben werden. Im Vergleich zur Behandlung der Stöße zwischen Thallium- und Edelgasatomen¹ sind zusätzliche Quench-Effekte berücksichtigt.

$$\frac{dN_3}{dt} = - (A_{31} + A_{32}) N_3 - Z_{q3} N_3 - Z_{34} N_3 + Z_{43} N_4 + S, \quad (1)$$

$$\frac{dN_4}{dt} = - A_{42} N_4 - Z_{q4} N_4 - Z_{43} N_4 + Z_{34} N_3; \quad (2)$$

A_{nm} = optische Übergangswahrscheinlichkeiten; N_i = Atomdichte im Zustand i; Z_{nm} = Stoßzahlen für Energieübertragung n → m; Z_{q4} = Stoßzahlen für Quenching des Niveaus 4 (Abb. 1); S beschreibt die optische Anregung von Thalliumatomen in den 6²D_{3/2} Zustand (Einstrahlung der Linie 2768 Å).

Setzt man kontinuierliche optische Anregung voraus, so stellt sich ein Gleichgewicht (dN_i/dt = 0) ein

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Dr. W. Hanle, I. Physikalisches Institut der Universität, Heinrich-Buff-Ring 16, D-6300 Gießen.

* Herrn Prof. N. Riehl zum 75. Geburtstag gewidmet.



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.

und aus (2) ergibt sich für das Verhältnis der Besetzungsdichten

$$\frac{N_4}{N_3} = \frac{Z_{34}}{A_{42} + Z_{q4} + Z_{43}}. \quad (3)$$

Unter Berücksichtigung der optischen Übergangswahrscheinlichkeiten A_{42} ($6^2D_{5/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$) und A_{32} ($6^2D_{3/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$) erhält man für das Intensitätsverhältnis der beobachteten Dublettlinien 3519 Å und 3529 Å (Abb. 1):

$$\frac{I_{3519}}{I_{3529}} = \frac{A_{42}}{A_{32}} \frac{Z_{34}}{A_{42} + Z_{q4} + Z_{43}}. \quad (4)$$

Das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts³ liefert eine zusätzliche Beziehung zwischen den Stoßzahlen Z_{34} ($6^2D_{3/2} \rightarrow 6^2D_{5/2}$) und Z_{43} ($6^2D_{5/2} \rightarrow 6^2D_{3/2}$):

$$Z_{43} = Z_{34} (g_3/g_4) \exp \{ \Delta E / k T \}; \quad (5)$$

g_i = statistische Gewichte; ΔE = Energiedifferenz $6^2D_{3/2} \rightarrow 6^2D_{5/2}$ (82 cm⁻¹); k = Boltzmann Faktor; T = Temperatur.

Aus (4) und (5) ergibt sich für das Intensitätsverhältnis der Dublettlinien:

$$\frac{I_{3519}}{I_{3529}} = \frac{A_{42}}{A_{32}} \frac{Z_{34}}{A_{42} + Z_{q4} + (g_3/g_4) \exp \{ \Delta E / k T \} \cdot Z_{34}}. \quad (6)$$

Gleichung (6) stellt den Zusammenhang zwischen meßbaren Intensitätsverhältnissen I_{3519}/I_{3529} und den Stoßzahlen für Energieübertragung Z_{34} , sowie den Stoßzahlen Z_{q4} für Quenching des $6^2D_{5/2}$ Niveaus her.

Bei genügend hohen Fremdgasdrucken gelten im Bereich des "complete mixing" die Ungleichungen (7):

$$A_{42} \ll Z_{q4}, \quad A_{42} \ll (g_3/g_4) \exp \{ \Delta E / k T \} \cdot Z_{34}. \quad (7)$$

Das Intensitätsverhältnis I_{3519}/I_{3529} nimmt in diesem Bereich den druckunabhängigen Grenzwert I_g ein:

$$I_g = \frac{A_{42}}{A_{32}} \frac{Z_{34}}{Z_{q4} + (g_3/g_4) \exp \{ \Delta E / k T \} \cdot Z_{34}}. \quad (8)$$

Der Grenzwert I_g des Intensitätsverhältnisses kann aus Messungen mit genügend hohen Fremdgasdrucken ermittelt werden. Gleichung (8) liefert somit eine zusätzliche Aussage über das Verhältnis der Stoßzahlen Z_{34} und Z_{q4} :

$$\frac{Z_{q4}}{Z_{34}} = \frac{A_{42}}{A_{32} I_g} - \frac{g_3}{g_4} \exp \left\{ \frac{\Delta E}{k T} \right\}. \quad (9)$$

Eliminiert man mittels Gl. (9) Z_{q4} in Gl. (6), so ergibt sich die für alle Drücke geltende Beziehung

$$I = \frac{I_{3519}}{I_{3529}} = \frac{Z_{34} I_g}{A_{32} I_g + Z_{34}} \quad (10)$$

und aus dieser die Stoßzahl Z_{34} für Energieübertragung

$$Z_{34} = \frac{A_{32} I}{1 - I/I_g}. \quad (11)$$

Die Wirkungsquerschnitte für Energieübertragung und Quenching lassen sich aus den Gln. (5), (6), (9) und (10) unter Anwendung der Beziehung (11) bestimmen:

$$Z_{nm} = Q_{nm}^{\text{En}} n \bar{v}_r, \quad Z_{q4} = Q_{q4} n \bar{v}_r. \quad (12)$$

Z_{nm} ; Z_{q4} = Stoßzahlen; Q_{nm}^{En} = Wirkungsquerschnitte für Energieübertragung $n \rightarrow m$; Q_{q4} = Wirkungsquerschnitt für Quenching des $6^2D_{5/2}$ Niveaus; n = Dichte der Fremdgasatome; \bar{v}_r = mittlere Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner.

Auswertung der Messungen und Ergebnisse

Der Versuchsaufbau zur Messung der Intensitätsverhältnisse I_{3519}/I_{3529} in Abhängigkeit vom Fremdgasdruck wurde bereits in¹ beschrieben. Da die Lichtintensitäten der gemessenen Dublettlinien 3519 Å und 3529 Å im Vergleich zu den Versuchen mit Edelgasen sehr stark reduziert waren (Quench-Effekte), wurde das früher¹ benutzte Lock-In-Verfahren durch ein Photonen-Zählverfahren ersetzt⁴. Die Resonanzzelle befand sich auf einer Temperatur von 430 °C.

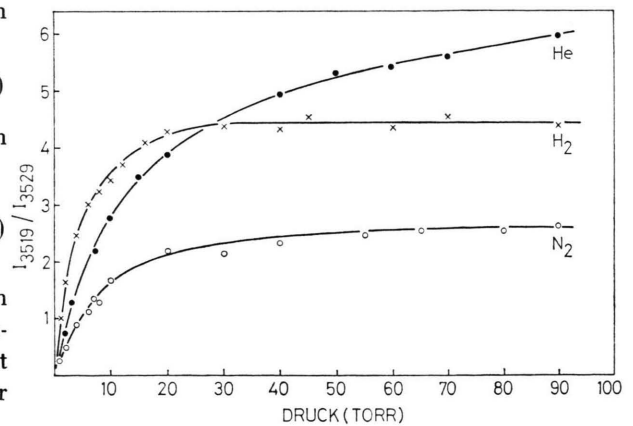


Abb. 2. Intensitätsverhältnisse I_{3519}/I_{3529} in Abhängigkeit vom Druck der Moleküllgase H_2 und N_2 (zum Vergleich: Edelgas—Helium).

Die gemessenen Intensitätsverhältnisse I_{3519}/I_{3529} sind in Abhängigkeit vom Druck der verwendeten Molekül-gase H_2 und N_2 in Abb. 2 dargestellt. Aus dieser Abbildung lassen sich die Grenzwerte der Intensitätsverhältnisse im Bereich der „complete

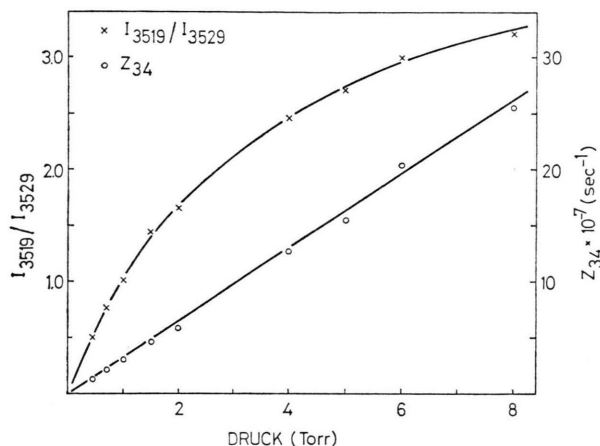


Abb. 3. Intensitätsverhältnisse I_{3519}/I_{3529} und Stoßzahlen Z_{34} ($6^2D_{3/2} \rightarrow 6^2D_{5/2}$) für Wasserstoff.

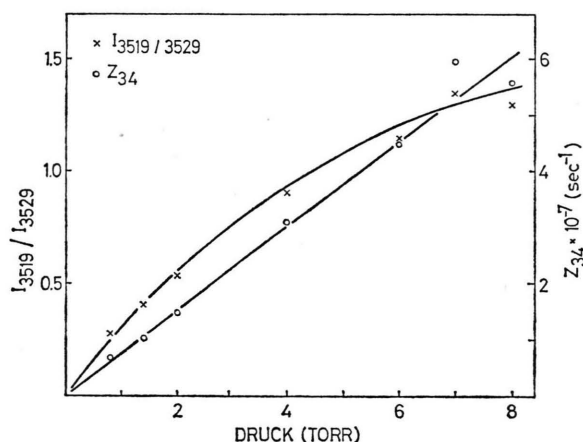


Abb. 4. Intensitätsverhältnisse I_{3519}/I_{3529} und Stoßzahlen Z_{34} ($6^2D_{3/2} \rightarrow 6^2D_{5/2}$) für Stickstoff.

mixing“ entnehmen. Zum Vergleich wurden zusätzlich Ergebnisse eingetragen, die bei Verwendung eines Edelgases (Helium) als Fremdgas erhalten wurden¹. Die Meßkurven zeigen, daß sich die Grenzwerte I_g für H_2 und N_2 wegen der unterschiedlich großen Quench-Effekte stark unterscheiden und tiefer liegen als der Grenzwert von Helium, das nicht löscht.

In den Abb. 3 und 4 sind die Meßergebnisse bei Verwendung geringer Fremdgasdrucke H_2 bzw. N_2 wiedergegeben. Aus den Werten von I und mittels Gl. (10) sowie dem Wert von I_g aus Abb. 2 wurden die Z_{34} in Abb. 3 und 4 bestimmt. Diese in Gl. (5) eingesetzt, ergeben die Werte für Z_{43} , in Gl. (9) eingesetzt, die Werte für Z_{q4} . Aus den Z -Werten werden mittels Gl. (11) die Wirkungsquerschnitte Q bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die abgeschätzten Fehler liegen bei ca. 20% und sind im wesentlichen auf die geringen Fluoreszenzlichtintensitäten, insbesondere bei höheren Fremdgasdrücken, zurückzuführen.

Tab. 1. Wirkungsquerschnitte für Energieübertragung zwischen den 6^2D -Niveaus von Thallium und Wirkungsquerschnitt für Quenching des $6^2D_{5/2}$ -Niveaus.

	Wirkungsquerschnitte in 10^{-16} cm^2	
	H_2	N_2
$Q_{34}^{En} (6^2D_{3/2} \rightarrow 6^2D_{5/2})$	88	71
$Q_{43}^{En} (6^2D_{5/2} \rightarrow 6^2D_{3/2})$	69	56
$Q_{q4} (6^2D_{5/2})$	43	94

Wir danken der DFG herzlich für die Bereitstellung von Mitteln.

¹ B. Gelbhaar, Z. Naturforsch. **28a**, 257 [1973].

² A. Gallagher u. A. Lurio, Phys. Rev. **136**, 87 [1964].

³ L. Krause, Appl. Opt. **5**, 1375 [1966].

⁴ B. Gelbhaar, Z. Physik **A 272**, 53 [1975].