

Stöße zwischen Thalliumatomen im 6^2D -Zustand und Molekülen

B. Gelbhaar und W. Hanle *

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

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

Collisions between Excited Thallium 6^2D Atoms and Molecules

Energy transfer between the $6^2D_{3/2}$ and $6^2D_{5/2}$ energy levels of thallium, induced by Tl–H₂ and Tl–N₂ collisions have been investigated. The following cross sections for energy transfer $Q(6^2D_{3/2} \rightarrow 6^2D_{5/2})$ and quenching $Q(6^2D_{5/2})$ have been determined:

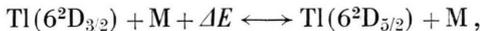
$$\begin{aligned} \text{Tl-H}_2: & Q(6^2D_{3/2} \rightarrow 6^2D_{5/2}) = 87 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2; Q(6^2D_{5/2}) = 43 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2; \\ \text{Tl-N}_2: & Q(6^2D_{3/2} \rightarrow 6^2D_{5/2}) = 71 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2; Q(6^2D_{5/2}) = 94 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2. \end{aligned}$$

Einleitung

In einer früheren Arbeit¹ wurde über die Energieübertragung zwischen den Thallium 6^2D -Niveaus durch Stöße zwischen angeregten Thallium ($6^2D_{3/2}$)-atomen und Edelgasatomen berichtet. Die folgenden Messungen haben Aussagen über Wirkungsquerschnitte für Energieübertragung ($6^2D_{3/2} \rightarrow 6^2D_{5/2}$) und Quenching des $6^2D_{5/2}$ Niveaus bei Stößen mit den Molekülen H₂ und N₂ ermöglicht.

Theoretische Betrachtungen

Energieübertragung zwischen den Thallium 6^2D Niveaus durch Stöße zwischen angeregten Thallium ($6^2D_{3/2}$)-atomen und Molekülen kann qualitativ durch die folgende Bilanzgleichung beschrieben werden:



Tl($6^2D_{3/2}$); Tl($6^2D_{5/2}$) = Thalliumatome im jeweiligen Anregungszustand; M = Stoßpartner (H₂, N₂).

Thalliumatome im angeregten $6^2D_{3/2}$ Zustand können durch Einstrahlen der Linie 2768 Å (Abb. 1) in Thalliumdampf erzeugt werden. Die Energieübertragung $6^2D_{3/2} \rightarrow 6^2D_{5/2}$ läßt sich durch das zusätzliche Auftreten der Linie 3519 Å im Fluoreszenzlicht beobachten. Die Übertragung in umgekehrter Richtung $6^2D_{5/2} \rightarrow 6^2D_{3/2}$ hingegen muß indirekt bestimmt werden, da das $6^2D_{5/2}$ Niveau optisch nicht direkt angeregt werden kann (Abbildung 1).

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

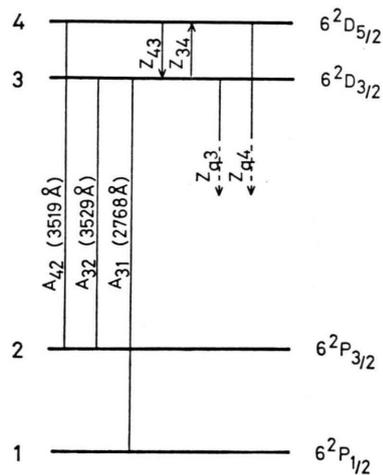


Abb. 1. Vereinfachtes Thallium-Energieniveau-Schema.

gieübertragung zwischen den Thallium 6^2D 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.

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

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

A_{nm} = optische Übergangswahrscheinlichkeiten; N_i = Atomdichte im Zustand i ; Z_{nm} = Stoßzahlen für Energieübertragung $n \rightarrow m$; Z_{q4} = Stoßzahlen für Quenching des Niveaus 4 (Abb. 1); S beschreibt die optische Anregung von Thalliumatomen in den $6^2D_{3/2}$ 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.



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} ($6^2D_{5/2} \rightarrow 6^2D_{3/2}$):

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

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:

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

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):

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

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

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

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} :

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

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 .

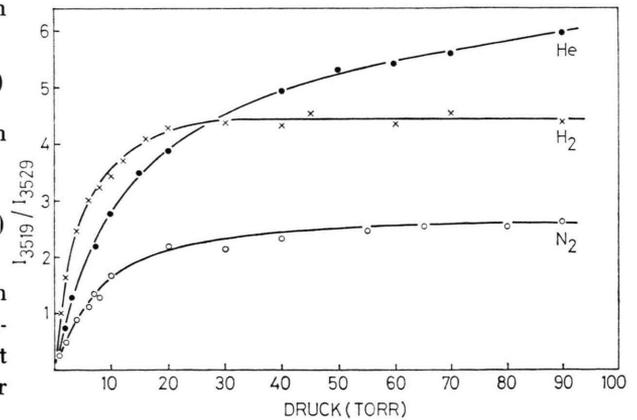


Abb. 2. Intensitätsverhältnisse I_{3519}/I_{3529} in Abhängigkeit vom Druck der Molekül-gase H_2 und N_2 (zum Vergleich: Edelgas—Helium).

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

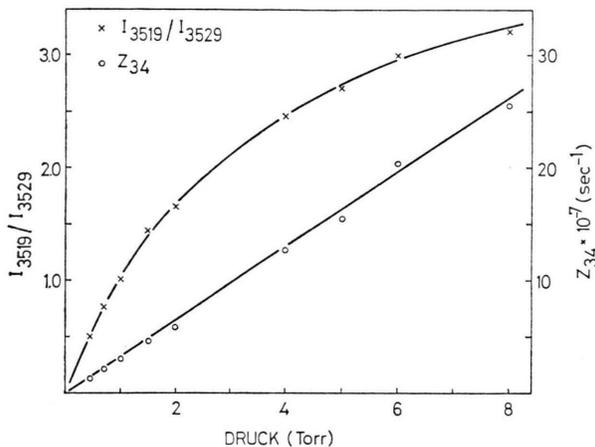


Abb. 3. Intensitätsverhältnisse I_{3519}/I_{3529} und Stoßzahlen Z_{34} ($6^2D_{3/2} \rightarrow 6^2D_{5/2}$) für Wasserstoff.

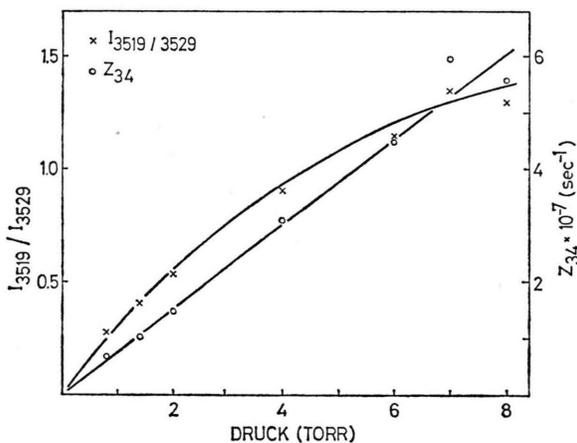


Abb. 4. Intensitätsverhältnisse I_{3519}/I_{3529} und Stoßzahlen Z_{34} ($6^2D_{3/2} \rightarrow 6^2D_{5/2}$) für Stickstoff.

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. **28 a**, 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].