

(Mitteilung aus dem Einstein-Institut, Astrophysikalisches Observatorium,  
Potsdam.)

## Über einen Isotopenverschiebungseffekt der Hyperfeinstrukturterme von Thallium.

Von H. Schüler in Potsdam und J. E. Keyston, Nottingham, England<sup>1)</sup>,  
zurzeit in Potsdam.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Mai 1931.)

Die Hyperfeinstrukturen einiger Tl I- und Tl II-Linien zeigen mehr Komponenten als die Strukturbilder für das bei Tl festgestellte Kernmoment  $i = 1/2$  erlangen. Der Versuch, diese Erscheinung zu erklären, führt zu folgenden Feststellungen:

1. Tl besitzt zwei Isotopen 205 und 203 mit dem Mengenverhältnis 2,3 : 1, beide mit dem Kernmoment  $i = +1/2$ .
2. Diese zwei Isotopen mit dem gleichen Kernmoment lassen sich, was bis jetzt bei keinem Element beobachtet worden ist, getrennt nachweisen, und zwar wegen folgender Differenzierungen:
  - a) Bei einigen Termen sind die Hyperfeinstrukturniveaus der Isotopen 203 gegen diejenigen der Isotope 205 verschoben.
  - b) In einigen Fällen sind die Hyperfeinstrukturaufspaltungen der Isotopen 205 etwa 1 bis 2% größer als diejenigen von 203.

Während die bisher bekannten spektroskopischen Erscheinungen stets durch die Annahme eines von einer punktförmigen Ladung herrührenden elektrischen Kernfeldes gedeutet werden konnten, lassen sich die hier beschriebenen Beobachtungen nur durch die Annahme gewisser Unterschiede der elektrischen Kernfelder bei Isotopen erklären.

Obwohl die experimentellen Beobachtungen an Tl I- und Tl II-Hyperfeinstrukturen zeigen, daß Tl ein Kernmoment  $i = 1/2$  besitzen muß, so weisen doch einzelne Tl I- und Tl II-Linien mehr Komponenten auf als das Hyperfeinstrukturschema für  $i = 1/2$  erwarten läßt. Die Verfasser haben in einer vorläufigen Mitteilung in den Naturwissenschaften<sup>2)</sup> diese Erscheinung als einen neuen Isotopenverschiebungseffekt gedeutet. Es soll nun im folgenden an der Hand des Beobachtungsmaterials gezeigt werden, daß sich die zum Teil komplizierten Hyperfeinstrukturbilder nicht bloß qualitativ, sondern auch quantitativ mit Hilfe dieser Deutung darstellen lassen. Da nun aus Intensitätsmessungen der Hyperfeinstrukturlinien von Cd<sup>3)</sup> hervorgeht, daß unter Anwendung geeigneter Lichtquellen

<sup>1)</sup> London University Travelling Student.

<sup>2)</sup> H. Schüler und J. E. Keyston, Die Naturwissensch. **19**, 320, 1931.

<sup>3)</sup> Dieselben, ZS. f. Phys. **67**, 433, 1931.

die experimentell beobachteten Linienintensitäten mit den theoretisch berechneten übereinstimmen, so wurden hier bei Tl zur Erklärung der Strukturbilder nicht nur die Zahl der Komponenten, sondern als wesentliches Kriterium auch die Intensitäten der Komponenten mit herangezogen. Genaue Intensitätsmessungen an Hyperfeinstrukturen sind nun aber mit großen Schwierigkeiten verbunden, daher haben wir solche genauen Messungen nur an der Tl I-Linie 5351 durchgeführt und uns im übrigen darauf beschränkt, die theoretisch berechneten Intensitäten mit den Linienintensitäten auf den Aufnahmen zu vergleichen. Jede Linie ist mit fünf verschiedenen Abständen des Perot-Fabry Etalons aufgenommen ( $d = 10, 8,5, 5, 3,5, 2,5$  mm); infolge des Zusammenfallens der Komponenten in den verschiedenen Ordnungen ergeben die fünf Abstände die verschiedensten Intensitäten, wobei es oft vorkommt, daß Linien als Summe mehrerer Komponenten nahezu gleiche Intensitäten haben, so daß ein Vergleich besonders leicht möglich ist. Auf diese Weise läßt sich auch ohne Intensitätsmessungen mit ziemlicher Sicherheit die quantitative Übereinstimmung von Theorie und Experiment nachweisen.

Zur Erzeugung der Tl-Spektren wurden Glimmentladungen benutzt und zwar für Tl I mit gekühlter<sup>1)</sup> und für Tl II mit geheizter<sup>2)</sup> Kathode.

Für die Deutung der Thallium-Hyperfeinstrukturen ist das Strukturbild der 5351 ( $^2P_{3/2} - ^2S_{1/2}$ ) [s. Fig. 1 A]<sup>3)</sup> von besonderer Bedeutung. Es sind vier Komponenten  $a, b, c, d$  beobachtet worden, die die Intensitätsverhältnisse 3 : 1 und 2,3 : 1 je zweimal aufweisen, nämlich  $a/c = b/d = 3/1$  und  $a/b = c/d = 2,3/1$ . Für das Kernmoment  $i = 1/2$  verlangt das Termschema drei Komponenten mit den Intensitäten 5, 2 und 1 und zwar soll die Aufspaltung des  $^2P_{3/2}$ -Terms gleich dem Abstand der Komponenten 5 und 1 sein. Das Intensitätsverhältnis 3 : 1 kann nur zustande kommen, wenn die Komponenten 5 und 1 zusammenfallen  $[(5 + 1) : 2]$ , daher folgt daraus, daß 6  $^2P_{3/2}$  keine merkbare Aufspaltung besitzt. Wenn dies der Fall ist, dann muß der Abstand zwischen den Komponenten 2 und 6 ( $5 + 1$ ) gleich der Aufspaltung des  $7^2S_{1/2}$ -Terms sein.

Tabelle 1 zeigt, daß diese Folgerung zutrifft, denn wie auch aus Fig. 1 D ersichtlich, bestehen 6550, 5528 und 5510 aus je zwei Komponenten mit den

<sup>1)</sup> H. Schüler, ZS. f. Phys. **59**, 149, 1930.

<sup>2)</sup> Ebenda **35**, 323, 1926.

<sup>3)</sup> In den abgebildeten Figuren sind von jeder Linie Termschema und Strukturbild wiedergegeben. Die Zahlen zwischen den Termniveaus bedeuten  $\Delta \nu$  in  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ , während die Zahlen an den Komponenten die theoretischen Intensitäten sind.

Intensitäten 3 und 1 und der Aufspaltung  $\Delta \nu = 0,403 \text{ cm}^{-1}$ . Da diese Linien den  $7^2S_{1/2}$ -Term gemeinsam haben, so ist auch dieser Wert in Fig. 1 A der  $7^2S_{1/2}$ -Aufspaltung zugrunde gelegt. Durch diesen Schluß lassen sich

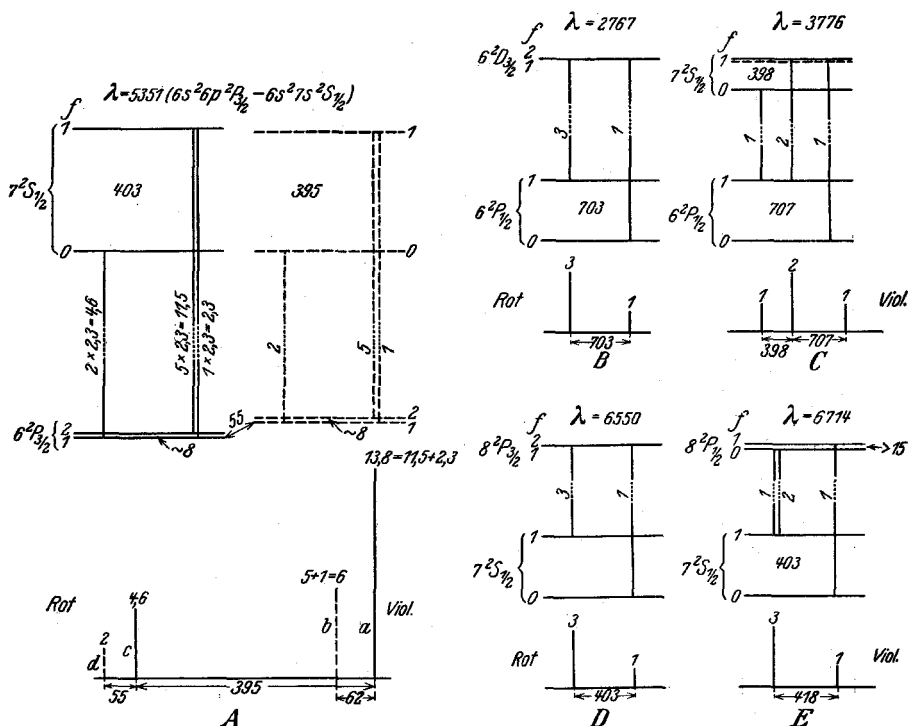


Fig. 1.

also bei 5351 nur zwei Komponenten mit dem Intensitätsverhältnis 3 : 1 erklären. Der experimentelle Befund zeigt aber, daß noch ein zweites Komponentenpaar mit dem gleichen Intensitätsverhältnis 3 : 1 vorhanden ist, das aber im Verhältnis 2,8 : 1 schwächer ist. Es liegt nun die Vermutung

Tabelle 1.

$\lambda$	Übergang	$\Delta \nu \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$
6550	$7^2S_{1/2} - 8^2P_{3/2}$	403
5528	$7^2S_{1/2} - 9^2P_{3/2}$	403
5110	$7^2S_{1/2} - 10^2P_{3/2}$	404
6714	$7^2S_{1/2} - 8^2P_{1/2}$	418
5584	$7^2S_{1/2} - 9^2P_{1/2}$	414

nahe, für die Wiederholung der Intensitätsverhältnisse 3:1 die Existenz zweier Isotopen mit den Kernmomenten  $i = +1/2$  und einem Mengenverhältnis 2,3:1 verantwortlich zu machen. Wenn wir die sehr plausible Annahme<sup>1)</sup> machen, daß die Isotopen des Tl 205 und 203 sind, so ergibt sich bei einem Mengenverhältnis der Isotopen von 2,3:1 das Atomgewicht zu 204,4, welches mit der chemischen Atomgewichtsbestimmung 204,39 gut übereinstimmt. Die Tatsache, daß die Hyperfeinstrukturen der Isotopen 205 und 203 getrennt in Erscheinung treten, setzt voraus, daß die Termschemata ein klein wenig verschieden sind. Die Differenzierung äußert sich darin, daß erstens die Aufspaltungen bei 205 ein wenig größer als bei 203 sind, und zweitens, daß die Termniveaus etwas gegeneinander verschoben sind. Daß die Verschiebung von ungefähr  $0,060 \text{ cm}^{-1}$  bei 5351 im wesentlichen bei dem  $6^2P_{3/2}$ -Term und nicht bei dem  $7^2S_{1/2}$ -Term liegt, wird durch die Beobachtungen der Tabelle 1 nahegelegt, die zeigt, daß fünf Linien mit dem gemeinsamen Term  $7^2S_{1/2}$  keine Isotopenverschiebungen aufweisen.

Um zu einer Darstellung des Termschemas von 5351 zu gelangen, ist es, da die Aufspaltungen des  $7^2S_{1/2}$ -Niveaus bei den Isotopen 205 und 203 um  $\Delta\nu = 0,008 \text{ cm}^{-1}$  differieren, noch zweckmäßig, die relative Lage zweier entsprechender Hyperfeinstruktur-niveaus festzulegen. Es sind in Fig. 1 A die beiden Terme mit  $f = 0$  als gegeneinander nicht verschoben eingezeichnet. In dieser Festsetzung liegt eine gewisse Willkür, da mit derselben Berechtigung auch die Niveaus mit  $f = 1$  hätten gewählt werden können. Diese Willkür ist aber für unsere Darstellung unwesentlich. Das so erhaltene Niveauschema von 5351 in der Fig. 1 A zeigt, daß  $6^2P_{3/2}$  eine sehr kleine Aufspaltung besitzt, der angegebene Wert  $\Delta\nu = 0,008 \text{ cm}^{-1}$  ist jedoch nur qualitativ zu bewerten. Hinsichtlich der Meßgenauigkeit sei betont, daß der Unterschied der  $7^2S_{1/2}$ -Aufspaltungen für die Isotopen 205 und 203 sicher feststellbar ist.

Die Beobachtungen an der Resonanzlinie 3776 (s. Fig. 1 C) ergeben für die  $6^2P_{1/2}$ -Aufspaltung den Wert  $\Delta\nu = 0,707 \text{ cm}^{-1}$ . Die Frage, ob bei dieser Linie Isotopenverschiebungen vorhanden sind, konnten wir wegen des stark verminderten Auflösungsvermögens des Fabry-Perot Etalons in dieser Gegend nicht entscheiden, doch scheinen nach einer mündlichen Mitteilung von D. A. Jackson, der diese Linie mit einem Quarz-Reflexions-Stufengitter untersucht hat, Anzeichen des Verschiebungseffektes vorhanden zu sein.

<sup>1)</sup> H. Schüler u. J. E. Keyston, Die Naturwissensch. l. c.

$\lambda = 2767$  besteht aus zwei Komponenten mit einer Aufspaltung  $\Delta\nu = 0,703 \text{ cm}^{-1}$  (s. Fig. 1B). Die von Back<sup>1)</sup> beobachteten vier Komponenten lassen sich zwanglos als Selbstumkehr deuten.

Da wir die Befunde am Tl I noch nicht als hinreichenden Beweis für die Richtigkeit unserer Deutungen ansehen konnten, haben wir Tl II-Hyperfeinstrukturen untersucht. Beobachtungen von McLennan, McLay und Crawford<sup>2)</sup> bei der Einordnung von Tl II-Linien in ein Serienschema zeigten, daß besonders große Hyperfeinstrukturaufspaltungen vorhanden sind. Damit war die Möglichkeit gegeben, mit unserer spektroskopischen Apparatur etwaige Verschiebungen nachzuweisen.

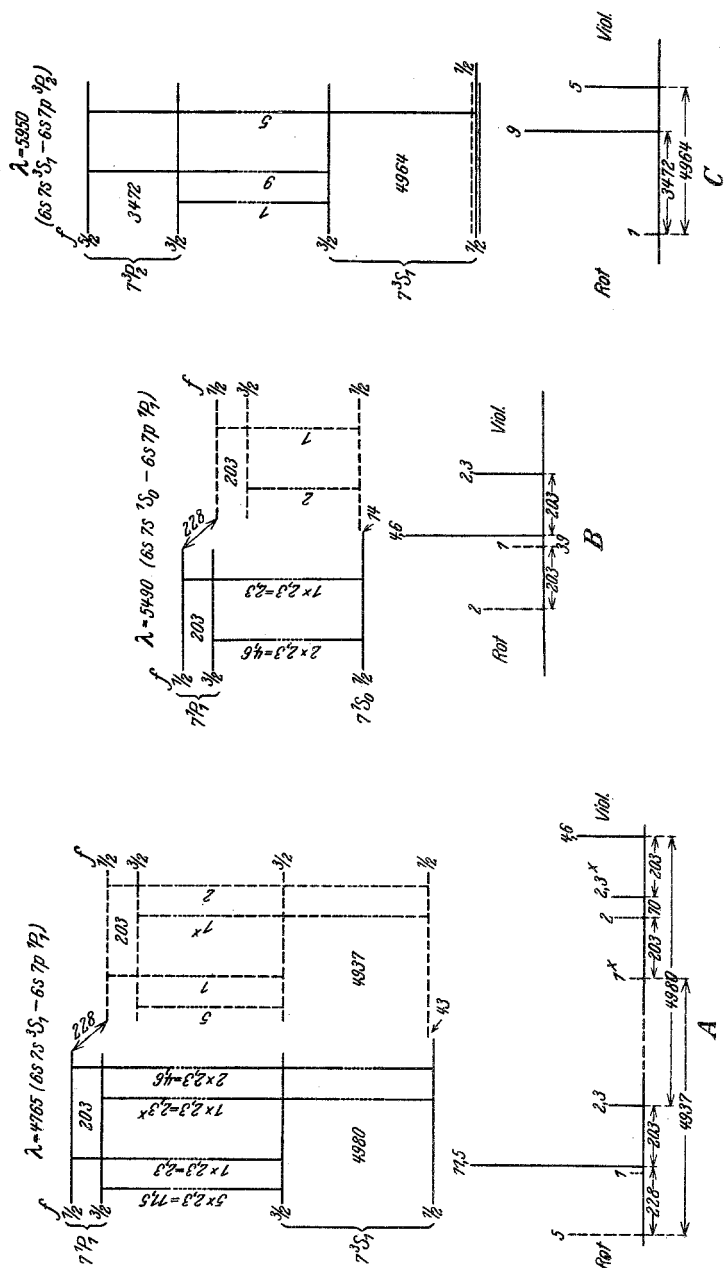
In der Fig. 2 sind Linienbilder und Termschemata der von uns untersuchten Tl II-Linien wiedergegeben. Bei 4765 (A), 5490 (B) und 4946 (D) treten die Isotopenverschiebungen vollständig in Erscheinung. Bei 4797 (H) ist die Verschiebung gerade angedeutet und bei den übrigen Linien ist nichts von einer Verschiebung zu bemerken.

Um bei den drei Linien mit Isotopenverschiebungen zu einer Darstellung der Termschemata zu kommen, ist es zweckmäßig, wie es bei Tl I 5351 auch geschehen ist, die Lage eines  $f$ -Niveaus der Isotopen 205 zu dem entsprechenden  $f$ -Niveau der Isotope 203 relativ festzulegen; eine einheitliche Verschiebung des gesamten 203-Schemas gegen das 205-Schema ändert ja die relative Lage der Komponenten zueinander nicht. In der Fig. 2 haben wir die  $f = 3/2$ -Niveaus des  $7^3S_1$ -Terms für beide Isotopen zur Deckung gebracht. Das ist aus dem Grunde geschehen, weil 5950 (C) ( $7^3S_1 - 7^3P_2$ ) keine Trennung der Isotopen im Linienbild aufweist, und es liegt die Vermutung nahe, daß dann auch die entsprechenden Terme keine Verschiebungen haben. Wenn die Isotopenverschiebungen bei dem  $7^3S_1$ - und  $7^3P_2$ -Term nicht Null, aber identisch sind, so sind in Fig. 2 die Termschemata der Isotopen 203 gegen die Termschemata der Isotopen 205 um den entsprechenden Betrag zu verschieben. Für die theoretische Deutung der Verschiebungen darf man diese willkürliche Festlegung nicht außer acht lassen.

Als Resultat der Beobachtungen an Tl II ergibt sich, daß die nach den oben beschriebenen Gesichtspunkten berechneten Strukturbilder mit den experimentellen Befunden in vollkommener Übereinstimmung sind.

<sup>1)</sup> E. Back, Ann. d. Phys. **70**, 333, 1923.

<sup>2)</sup> J. C. McLennan, A. B. McLay u. M. F. Crawford, Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 570, 1929.



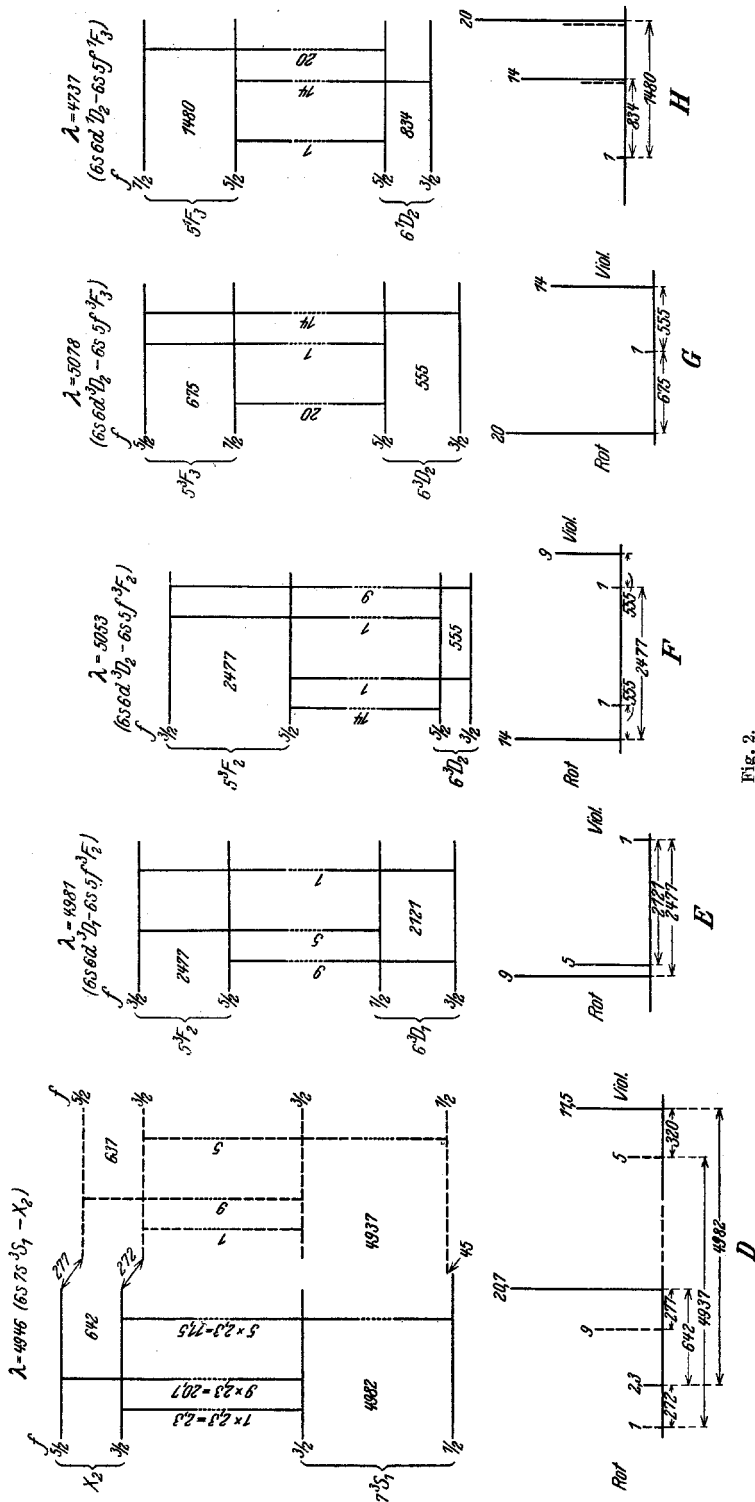


Fig. 2.

Zu den einzelnen Linien sei noch folgendes bemerkt:

A.  $\lambda = 4765$ . Von den acht erwarteten Komponenten sind sieben mit Sicherheit nachgewiesen, die achte Komponente 1, die nur um  $\Delta\nu = 0,025 \text{ cm}^{-1}$  von Komponente 11,5 getrennt sein soll, vermochte unsere Apparatur nicht mehr aufzulösen. Wie auch bei anderen Linien, läßt sich hier ein Unterschied der  $7^3S_1$ -Aufspaltung bei den Isotopen 205 und 203 von  $\Delta\nu = 0,043 \text{ cm}^{-1}$  mit Sicherheit nachweisen.

C.  $\lambda = 5950$ . Die beobachteten drei Komponenten sind wohl etwas verbreitert, lassen aber keine Struktur erkennen. Die hier bestimmte  $7^3S_1$ -Aufspaltung  $\Delta\nu = 4,964 \text{ cm}^{-1}$  stellt einen befriedigenden Mittelwert zwischen den bei 4765 beobachteten Werten  $\Delta\nu = 4,980$  und  $4,937 \text{ cm}^{-1}$  dar.

D.  $\lambda = 4946$ . Diese Linie ist von S. Smith<sup>1)</sup> als Übergang  $7^1P_1 - 8^1D_2$  gedeutet worden. Hyperfeinstrukturmessungen zeigen, daß dieses sicher eine falsche Zuordnung ist. Aus den Aufspaltungen ergibt sich, daß der tiefste Term der  $7^3S_1$ -Term ist. Der daraus berechnete obere Term hat einen Wert  $\nu = 39162$  und die innere Quantenzahl  $j = 2$ ; er ist in der Fig. 2D als  $X_2$  bezeichnet. Die  $X_2$ -Hyperfeinstrukturaufspaltung ist für die Isotope 205 etwas größer als für 203.

H.  $\lambda = 4737$ . Hier zeigt sich der Isotopenverschiebungseffekt angedeutet und zwar haben die Linien 20 und 14 je einen schwächeren Begleiter nach Rot im Abstand  $\Delta\nu = 0,045 \text{ cm}^{-1}$ . Der zu erwartende dritte Begleiter bei der Komponente 1 konnte wegen seiner geringen Intensität nicht beobachtet werden, weil bereits die Komponente 1 auf den Platten

Tabelle 2<sup>2)</sup>. Hyperfeinstruktur-Term aufspaltungen.

Thallium I.		Thallium II.	
Term	$\Delta\nu \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	Term	$\Delta\nu \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$
$6s^2 6p^3 P_{1/2}$	+ 707	$6s 7s^3 S_1$	+ 4980
$6p^2 P_{3/2}$	$\sim + 8$	$6d^1 D_2$	+ 834
$7s^3 S_{1/2}$	+ 403	$6d^3 D_1$	- 2121
$8p^3 P_{1/2}$	etwas $> + 15$	$6d^3 D_2$	+ 555
$9p^3 P_{1/2}$	etwas $> + 11$	$7p^3 P_2$	+ 3472
$8p^3 P_{3/2}$	0	$X_2$	+ 642
$9p^3 P_{3/2}$	0	$7p^1 P_1$	- 203
$10p^3 P_{3/2}$	0	$5f^3 F_3$	- 675
		$5f^3 F_2$	- 2477
		$5f^1 F_2$	+ 1480

<sup>1)</sup> S. Smith, Phys. Rev. **35**, 235, 1930. Die von Smith beobachtete und eingeordnete Linie  $\lambda = 4661$  haben wir in reinem Thalliumdampf nicht beobachtet, so daß wir vermuten, daß auch diese Zuordnung nicht richtig ist.

<sup>2)</sup> Das +-Zeichen bedeutet, daß das tiefste Niveau den kleinsten  $f$ -Wert besitzt.



sehr schwach war. Die Richtigkeit der Aufspaltungen von  $6\ ^1D_2$  und  $5\ ^1F_3$  sind an den Linien 4770 und 5040 kontrolliert worden.

In Tabelle 2 sind alle von uns gefundenen Hyperfeinstrukturaufspaltungen zusammengestellt.

Zusammenfassend läßt sich über Thallium folgendes sagen: Die Isotopen 205 und 203 haben das Kernmoment  $i = +1/2$ . Bei den meisten Tl I- und Tl II-Linien lassen sich keine Unterschiede in den Term aufspaltungen der Isotopen 203 und 205 feststellen. Bei denjenigen Linien aber, bei denen eine Isotopenverschiebung beobachtet wird, lassen sich auch Differenzierungen in den Term aufspaltungen der Isotopen 205 und 203 feststellen und zwar ist in diesen Fällen die Isotopenaufspaltung von 205 etwa 1 bis 2% größer als die von 203. Die bei einigen Linien beobachteten Isotopenverschiebungen sind vermutlich auf irgendwelche Verschiedenheiten der elektrischen Atomkernfelder der Tl-Isotopen zurückzuführen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die Überlassung eines Zeiss'schen Vorzerlegungs-Prismenapparates gedankt.