

Linienprofile der kohärenten
Vorwärtsstreuung (CFS) und der
Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS)
unter Berücksichtigung der Hyperfeinstruktur

Diplomarbeit

2. Überarbeitete Auflage Februar 1994

vorgelegt von
Thomas Udem
aus
Bayreuth

Justus-Liebig Universität Gießen
I. Physikalisches Institut

August 1993

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Das Prinzip der kohärenten Vorwärtsstreuung	3
2.2	Die atomare Polarisierbarkeit	4
2.2.1	Klassische Behandlung der Polarisierbarkeit	5
2.2.2	Semiklassische Behandlung der Polarisierbarkeit	7
2.2.3	Zur quantenmechanischen Behandlung des Problems	12
2.2.4	Berücksichtigung der Dopplerverbreiterung	13
2.3	Brechungsindex ohne Magnetfeld und ohne HFS	15
2.4	Zeeman-Effekt der Feinstruktur	16
2.5	Die Hyperfeinstruktur-Wechselwirkung	17
2.6	Brechungsindex mit Magnetfeld und HFS	23
2.7	Jones-Kalkül	25
3	Methodik und Verfahren	31
3.1	Berechnung von 3j- und 6j-Symbolen	31
3.2	Besetzung der Matrix $\langle JIm_Jm_I H JIm'_Jm'_I \rangle$	36
3.3	Bestimmung der Eigenvektoren und der Eigenwerte von \hat{H}	37
3.4	Berechnung der Frequenzen und Intensitäten der HFS-Komponenten	42
3.5	Die Plasmadispersionsfunktion	45
3.5.1	Berechnung der komplexen Fehlerfunktion	46

4	Das Programm CFS.PAS	51
4.1	Benutzung des Programms	51
4.2	Die Programmstruktur	56
5	Ergebnisse und Diskussion	59
5.1	Vergleich mit Messungen an Natrium	59
5.2	Vergleich mit Messungen an Kupfer	64
6	Zusammenfassung	81
7	Anhang	83
A	Einige Eigenschaften der 3j- und Clebsch-Gordan-Koeffizienten	83
B	Irreduzible Tensoren und sphärische Koordinaten	84
C	Berechnung von $\langle (IJ)FM_F D_q (IJ')F'M'_F \rangle$	85
D	Der A-Faktor	85
E	Berechnung von $[J \times J]^2 \cdot [I \times I]^2$	86
F	Der B-Faktor	88
G	Matrixelemente des HFS-Hamilton-Operators	90
H	Normierung und Halbwertsbreite der Voigt-Funktion	91

Verwendete Symbole

A	Jones-Matrix
A, A^γ, A^e, A^g	A -Faktor der magnetischen Hyperfeinstruktur
α, α_q	Polarisierbarkeit und seine q -te sphärische Komponente
B, B^γ, B^e, B^g	B -Faktor der elektrischen Hyperfeinstruktur
B_z	Magnetfeld entlang der z-Achse
$\beta_q(\omega)$	Absorptionskonstante im Lambert-Beer Gesetz
c	Vakuum Lichtgeschwindigkeit
$\chi(\omega)$	Suszeptibilität der Probe
\vec{D}	Dipolmoment
\mathbf{D}_q	Sphärische Komponenten des Dipoloperators
$\langle J_e D J_g \rangle$	Reduziertes Matrixelement des Dipoloperators
δ	Standardabweichung der Verteilung der Resonanzfrequenzen in rad^{-1}
Δ_{FWHM}^G	Halbwertsbreite der Gauß-Verteilung in Hz $\Delta_{FWHM}^G = \delta\sqrt{\ln 2}/\pi$
$\Delta_{FWHM}^{L,NAT}$	Natürliche (Lorentz) Halbwertsbreite in Hz $\Delta_{FWHM}^{L,NAT} = \Gamma/2\pi$
Δ_{FWHM}^L	Gesamte Lorentz-förmige Halbwertsbreite in Hz
\vec{e}_q	Einheitsvektoren der sphärischen Koordinaten
\vec{E}, \vec{E}_0	Vektoren des elektrischen Feldes
e	als Index oder Superscript für den angeregten Zustand
e	Elementarladung
ε_0	Dielektrizitätskonstante
f_{eg}	Absorptions Oszillatorstärke
\mathbf{F}, \mathbf{F}_z	Operator des atomaren Gesamtdrehimpulses und seine z-Komponente
F, F_g, F_e	Gesamtdrehimpuls des Atoms
φ	Winkel des Polarisators relativ zum Analysator
g	als Index oder Superscript für den Grundzustand
$g_F, g_j, g_{J_e}, g_{J_g}$	Lande-Faktoren
φ	Winkeleinstellung des drehbaren Polarisators
$ \Phi^{\gamma,i}\rangle$	i -te Hyperfeinstruktur-Eigenfunktion
$\Phi_{m_J, m_I}^{\gamma,i}$	Entwicklungskoeffizienten der i -ten Eigenfunktion
Γ	Halbwertsbreite der Lorentz-Verteilung
γ	Sammlung aller sonst nicht angegebenen Quantenzahlen
\mathbf{H}	Wechselwirkungs-Hamilton-Operator $-\vec{D} \cdot \vec{E}$
\hat{H}	Matrix mit den Elementen $\langle JIm_J m_I \mathbf{H} JIm'_J m'_I \rangle$
\mathbf{H}_{HFS}	Hyperfeinstruktur-Wechselwirkungs-Hamilton-Operator
$\mathbf{H}_{MAG}^{HFS}, \mathbf{H}_{EL}^{HFS}$	Magnetischer und elektrischer Anteil von \mathbf{H}_{HFS}
$\mathbf{H}_{MAG}^{BG}, \mathbf{H}_{MAG}^{ZEE}$	Wechselwirkungs-Operator für das äußere Magnetfeld
\mathbf{I}, \mathbf{I}_z	Operator des Kernspins und seine z-Komponente
I	Kernspin oder die Intensität eines Lichtstrahls
I_0	Einfallende Lichtintensität
\mathbf{J}, \mathbf{J}_z	Operator des Hüllenspins und seine z-Komponente
J, J_e, J_g	Gesamtdrehimpuls der Elektronenhülle
k	Boltzmann-Konstante, Betrag des Wellenzahlvektors, Rang von T_q^k

L	Länge der Zelle oder der gesamte elektronische Bahndrehimpuls
m, m_e, m_g	z-Komponente von J , J_e und J_g
m_e	Masse des Elektrons
M	Masse eines Atoms
M_F, M_{F_e}, M_{F_g}	z-Komponente von F , F_e und F_g
m_e	Elektronenmasse
μ_B	Bohrsches Magneton
N	Teilchendichte
n, n_q	Brechungsindex und seine q -te sphärische Komponente
$\mathbf{n}_{\vec{k}}$	Teilchenzahloperator des elektromagnetischen Feldes
ω	Optische Frequenz der Lichtquelle in rad^{-1}
ω_0	Übergangsfrequenz des Linienschwerpunkts in rad^{-1}
ω'_0	Dopplerverschobene Übergangsfrequenz des Linienschwerpunkts in rad^{-1}
ω_{Jm}	Oszillationsfrequenz des Zustands $ Jm\rangle$ in rad^{-1}
ω_{m_e, m_g}	Übergangsfrequenz $\omega_{J_e m_e} - \omega_{J_g m_g}$ in rad^{-1}
ω_{F_e, F_g}	Übergangsfrequenz $ \gamma, J_e, F_e, M_{F_e}\rangle \rightarrow \gamma, J_g, F_g, M_{F_g}\rangle$ bei $B_z = 0$ in rad^{-1}
\mathbf{Q}_q^2	q -te Komponente des Operators \mathbf{Q}^2 des Kernquadrupolmoments
S	Gesamter Elektronenspin
σ_{m_g, m'_g}	Elemente der Dichtematrix des Grundzustands
T	Absolute Temperatur in Kelvin
T_q^k	q -te Komponente des irreduziblen Tensors T^k mit Rang k
τ	Natürliche Lebensdauer des angeregten Zustands
\mathbf{U}_q^2	q -te Komponente des Operators \mathbf{U}^2 des Feldgradienten am Kernort
v, v_{\parallel}	Geschwindigkeit eines Atoms und eine Komponente davon
$W(z)$	Komplexe Fehlerfunktion des Arguments z
$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$	Kugelflächenfunktion
$Z(z)$	Plasmadispersionsfunktion

1. Einleitung

Zum Nachweis von Elementen in der Analytik werden heutzutage hauptsächlich optische Verfahren angewendet. Dazu gehören die weitverbreitete Atom-Absorptions- (AAS) und die Atom-Emissions-Spektroskopie (AES). Aufgrund der Vielzahl der Linien, gerade bei der AES, und der damit verbundenen chemischen Interferenzen, setzt man seit einiger Zeit auch magnetooptische Effekte in der Elementanalytik ein. Dazu gehört zum Beispiel die unter Ausnutzung des Zeeman-Effekts untergrundkorrigierte AAS (ZAAS).

Auch die kohärente Vorwärtsstreuung (CFS) beruht auf der polarisationsabhängigen Aufspaltung atomarer Linien in einem Magnetfeld. Unter idealen Bedingungen ist die CFS ein Nulleffekt. Dies bedeutet, daß man das Meßsignal, d.h. die Intensität der Transmission, nicht in einem sehr hohen Untergrund nachweisen muß, wie das bei der (AAS) der Fall ist. Die Wechselwirkung mit der Probe ergibt ein emissionsartiges Linienspektrum, allerdings ohne störende Emissionslinien durch Übergänge von höher angeregten Zuständen oder ionisierten Atomen. Aus diesem Grund sollte sich, zumindest theoretisch, ein höheres Nachweisvermögen ergeben.

Mit einer solchen CFS-Anordnung lassen sich auch spektrale Filter realisieren, die nur die Absorptionslinien des in ihnen enthaltenen Elements transmittieren [1, 2]. Ein solcher CFS Resonanzmonochromator (CFSRM) könnte zum Beispiel die Nachweisempfindlichkeit einer in der Analytik eingesetzten CFS Apparatur erhöhen, indem einem die Probe enthaltenden CFS Experiment ein CFRSM nachgeschaltet wird, der das nachzuweisende Element in angemessener Konzentration enthält. Denkbar ist aber auch, diesen als äußerst schmalbandigen Filter in der Atom-Emissions-Spektroskopie zu verwenden um zum Beispiel andere, störende Linien besser unterdrücken zu können. Für die Realisierung ist es von zentraler Bedeutung den genauen Verlauf der spektralen Transmission einer CFS-Apparatur zu kennen.

Um diese spektralen Profile in Abhängigkeit von der verwendeten Teilchendichte und des Magnetfelds zu bestimmen, wurden am 1. Physikalischen Institut hochauflösende Messungen mit Kupfer und Natrium in einem CFRSM durchgeführt [3, 4] und diese auch teilweise mit Modellrechnungen für Natrium verglichen. Ziel dieser Arbeit war es nun ein Programm zu entwickeln, mit dem diese Rechnungen für jede beliebige CFS-Apparatur durchgeführt werden können, ohne daß spezielle Annahmen über das Element (Hyperfeinstruktur, Zeeman- oder Paschen-Back-Effekt) und die Apparatur (Temperatur der Probe, doppler- oder lorentzförmige Linienverbreiterung) vorausgesetzt werden müssen.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Das Prinzip der kohärenten Vorwärtsstreuung

Fällt eine ebene Welle monochromatischen Lichts auf ein Streuzentrum, z.B. ein Atom, das eine innere Ladungsstruktur aufweist, so regt es dieses zu Schwingungen an. Durch die Schwingungen wird wiederum eine Welle emittiert, die sich mit der eingestrahnten überlagert. In Vorwärtsrichtung ist die Überlagerung selbst bei der Anwesenheit einer Vielzahl von Streuzentren, wie z.B. in einem Gas, durch eine feste Phasenbeziehung zwischen dem gestreuten und dem nicht gestreuten Anteil gekennzeichnet. Diese Phasenbeziehung ermöglicht das Zustandekommen von Interferenzerscheinungen. Bei der seitlichen Streuung an statistisch verteilten Streuzentren¹ können die verschiedenen Anteile andere Wege zurückgelegt haben und dennoch auf derselben Stelle auf den Detektor treffen. Dies bedeutet, daß dort nur eine statistische Überlagerung (Summe der Effekte aller Zentren), aber keine Interferenz stattfindet. Im Gegensatz dazu haben die beiden Anteile in Vorwärtsrichtung, der gestreute und der ungestreute, immer denselben Phasenversatz, unabhängig von der Position der Streuzentren [5] und sind daher kohärent.

Der Effekt der kohärenten Vorwärtsstreuung läßt sich nutzen, falls der Phasenverschiebung des gestreuten Anteils von der Polarisation der einfallenden Welle abhängt. In diesem Fall kann es zu einer Änderung des Polarisationszustandes durch die Streuung kommen. Voraussetzung dafür ist, daß sich die einfallende Welle in zwei Polarisationskomponenten zerlegen läßt, deren gestreute Anteile in Vorwärtsrichtung eine *unterschiedliche* Phasenverschiebung erfahren. Diese Anisotropie läßt sich z.B. mit einem Magnetfeld erzeugen. Für das folgende Beispiel sei die sogenannte Voigt-Konfiguration gewählt, bei der das Magnetfeld senkrecht zur Einstrahlungsrichtung steht, und ein Polarisationsfilter (Analytator), der um 90° zum Polarisationsvektor \vec{E}_0 der einfallenden Welle geneigt ist, die nicht gestreuten Anteile blockiert. Die beiden Komponenten der Polarisation sind die π - und σ -Komponenten², also die zum Magnetfeld parallel und senkrecht polarisierten Anteile. Bei einem Winkel von 45° zwischen \vec{E}_0 und dem Magnetfeld sind die π und σ -Komponenten beim Einfall gleich intensiv (Abb. 2.1). Bewirkt die Probe und das Magnetfeld gerade eine relative Phasenverschiebung von 180° , so dreht sich die Polarisationssebene um 90° und der Analysator läßt die gesamte Strahlung passieren. Im allgemeinen wird jedoch auf diese Weise elliptisch polarisierte Strahlung erzeugt, die dann, zumindest teilweise, den Analysator passiert. Ein weiterer Effekt, der zu einer Transmission führen kann, ist

¹Bei großen, geordneten Systemen wie Kristallen ist das anders. Dort interferieren sich alle Anteile, die nicht in Vorwärtsrichtung gehen, gegenseitig weg, falls der Gitterabstand klein gegenüber der Wellenlänge ist. Bei Röntgenstrahlung hingegen gibt es gewisse Richtungen, die die Bragg-Bedingung erfüllen, welche eine Streuung zulassen.

² π steht für parallel und σ für senkrecht.

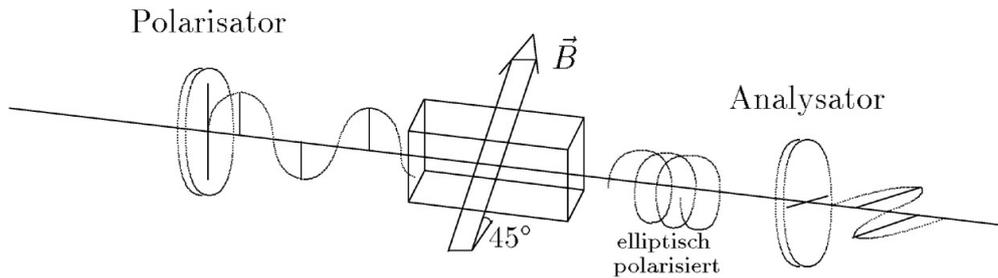


Abbildung 2.1: CFS Apparatur in der Voigt-Konfiguration

die möglicherweise verschieden starke Absorption der π und σ Komponenten. Neben der Abschwächung der Gesamtwelle bewirkt dies auch eine Drehung der Polarisationssebene. Den letzteren Beitrag zur Transmission einer CFS Apparatur bezeichnet man als den dichroitischen und den zuerst erwähnten als den dispersiven Teil. Eine solche Apparatur läßt sich auch mit einem longitudinalen Magnetfeld realisieren. Die beiden Polarisierungen mit den verschiedenen optischen Eigenschaften ergeben sich dann durch die Zerlegung der linear polarisierten Welle in eine rechts- und in eine links zirkuläre Polarisation. Die relativen Phasenverschiebungen dieser Komponenten werden durch den Faraday-Effekt beschrieben, weshalb diese Anordnung auch als Faraday-Konfiguration bezeichnet wird. Zusätzlich zum Faraday-Effekt kann auch hier der Dichroismus, also die verschieden starke Absorption zu einer Transmission Anlaß geben.

Um die vom Magnetfeld erzeugte Anisotropie für beide Konfigurationen zu verstehen, ist eine detaillierte Beschreibung des Zeeman-Effekts notwendig. Maßgeblich für die Berechnung der Transmission einer solchen Apparatur ist die genaue Kenntnis des Brechungsindex, auf dessen Berechnung sich der Hauptteil der theoretischen Grundlagen konzentriert. Bei der Verwendung eines von der optischen Frequenz abhängigen, komplexwertigen Brechungsindex, läßt sich sowohl die durch das Medium (die Probe) verursachte Phasenverschiebung als auch deren Absorption beschreiben, das heißt, es läßt sich außerdem das Absorptionsverhalten der Probe angeben.

2.2 Die atomare Polarisierbarkeit

Um den Brechungsindex der Probe, die in der Anwendung stets als atomares Gas vorliegt, berechnen zu können, ist es günstig, ihn auf eine unmittelbare Eigenschaft der Atome zurückzuführen. Diese Eigenschaft soll hier die Polarisierbarkeit $\alpha(\omega)$ eines Atoms in einem äußeren Feld der Frequenz ω sein. Diese steht mit dem Brechungsindex $n(\omega)$ und der

Suszeptibilität $\chi(\omega)$ im folgenden Zusammenhang³:

$$n(\omega) = \sqrt{1 + \chi(\omega)} = \sqrt{1 + N\alpha(\omega)/\varepsilon_0} \quad \chi(\omega) = N \frac{\alpha(\omega)}{\varepsilon_0} \quad (2.1)$$

wobei N die Teilchendichte des Gases angibt. Die Polarisierbarkeit $\alpha(\omega)$ (eines Atoms) ist definiert durch

$$\vec{D} = \alpha(\omega) \vec{E} \quad (2.2)$$

mit \vec{D} als dem durch das äußere Feld \vec{E} induzierte Dipolmoment. Diese Definition ist sinnvoll in diesem Zusammenhang, da Atome hauptsächlich durch Dipolschwingungen strahlen, und weil die Wechselwirkung von Licht mit atomaren Systemen fast ausschließlich über das elektrische Feld der Strahlung stattfindet. Des weiteren soll in dieser Definition angenommen werden, daß die "Antwort" des Atoms auf den äußeren Reiz linear ist, d.h., daß $\alpha(\omega)$ unabhängig von der Stärke des elektrischen Feldes ist. Da \vec{E} hier stets nur eine kleine Störung sein soll, ist dies immer der Fall, solange sich $\alpha(\omega)$ nach Potenzen von \vec{E} entwickeln läßt. Allerdings handelt es sich bei $\alpha(\omega)$ im allgemeinen um einen Tensor, da das Dipolmoment \vec{D} nicht unbedingt in dieselbe Richtung zeigen muß wie der elektrische Feldvektor. Diejenigen elektrischen Dipolschwingungen, die mit der Frequenz des anregenden Lichts schwingen und zur anregenden Welle eine definierte Phasenbeziehung haben (also kohärent sind), sind hier entscheidend. Diese Schwingungen sind es nämlich, die die transmittierende Welle beeinflussen.

2.2.1 Klassische Behandlung der Polarisierbarkeit

Stellt man sich ein stellvertretendes Atom als schwingungsfähiges Gebilde mit der Eigenfrequenz ω_0 und dem Dipolmoment eX vor, so läßt sich das Problem durch folgende Differentialgleichung ausdrücken [6]:

$$m_e(\ddot{X} + \Gamma\dot{X} + \omega_0^2 X) = -eE_0 e^{-i\omega t} \quad (2.3)$$

Hierbei ist m_e die Elektronenmasse und X seine Auslenkung von der Gleichgewichtslage. Eine harmonische Bindungskraft $-\omega_0^2 X$ kann wiederum angenommen werden, falls die Auslenkungen, d.h. die Störungen auf das System, vergleichsweise klein sind. Die Dämpfung Γ sorgt dafür, daß die Schwingung irgendwann zum Erliegen kommt, wie es der Erfahrung entspricht. Benutzt man wie hier eine komplexe Welle $\exp(-i\omega t)$, so lassen sich mit α auf einfache Weise auch Phasenverschiebungen (falls $\text{Im}(\alpha) \neq 0$) beschreiben. Am Schluß der Rechnung werden dann die beobachtbaren Größen durch ihren Realteil ersetzt, weil dieser hier als physikalisch beobachtbare Größe angesehen werden soll. Bei der Polarisierbarkeit und der Suszeptibilität wird dies nicht getan, wenn eventuelle Phasenverschiebungen beschrieben werden sollen, weil dann sowohl der Real- als auch der Imaginärteil physikalisch relevant sind. Die Lösung von (2.3) lautet

$$X = \frac{-eE_0 e^{-i\omega t}}{m_e(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma)} \quad (2.4)$$

³Im Gauß'schen CGS-System gilt $n = \sqrt{1 + 4\pi N\alpha}$

wonach sich sofort die Polarisierbarkeit angeben läßt:

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2}{m_e(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma)} \quad (2.5)$$

Vergleicht man dies mit dem Experiment, so stellt man fest, daß die wahre atomare Polarisierbarkeit gewöhnlich etwas kleiner ist als der Wert, den man aus dieser Formel berechnet. Deswegen hat man die sogenannte Oszillatorstärke f eingeführt, die angeben soll, wieviele Atome im Mittel an der Schwingung teilnehmen. Diese klassische Vorstellung führt allerdings hier nicht weiter und daher läßt sich über f so keine weitere Aussage herleiten. Ist, wie im folgendem stets der Fall, nur der Frequenzbereich $\omega \approx \omega_0$, d.h. die unmittelbare Nähe einer Resonanzlinie interessant, so ist die Näherung $\omega_0^2 - \omega^2 = (\omega_0 + \omega)(\omega_0 - \omega) \approx 2\omega_0(\omega_0 - \omega)$ angebracht.

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2}{2m_e\omega_0} \frac{1}{(\omega_0 - \omega - i\Gamma/2)} \quad (2.6)$$

Um die Bedeutung des Imaginär- und Realteils der Polarisierbarkeit und damit auch der Suszeptibilität (2.42) zu verstehen, ist es nützlich, einen Blick auf die räumliche Abhängigkeit ($= x$) einer transmittierenden Welle bzw. auf deren Veränderung durch die Anwesenheit des Mediums zu werfen.

$$\begin{aligned} \vec{E} &= \vec{E}_0 \exp(-i\omega t + ik(\omega)x) = \vec{E}_0 \exp(-i\omega t + i\omega n(\omega)x/c) \\ &= \vec{E}_0 \exp(-i\omega t + ik_0x) \exp\left(i\frac{N\omega\alpha(\omega)x}{2\varepsilon_0c}\right) \end{aligned} \quad (2.7)$$

wobei eine kleine Teilchendichte und damit $n(\omega) \approx 1 + N\alpha(\omega)/2\varepsilon_0$ angenommen und der Wellenzahlvektor des Vakuums mit $k_0 = \omega/c$ bezeichnet wurde. Ohne die Anwesenheit von Materie wäre $\alpha(\omega) = 0$ und der Faktor $\exp\left(i\frac{N\omega\alpha(\omega)x}{2\varepsilon_0c}\right)$, der den Effekt der Probe auf die Welle beschreibt, wäre gleich 1. Nun sieht man leicht ein, daß der Realteil von $\alpha(\omega)$ eine Phasenverschiebung gegenüber der sich ungestört ausbreitenden Welle bewirkt, während der Imaginärteil eine Dämpfung (Absorption) zur Folge hat, solange er nur positiv ist. Dasselbe gilt im übrigen auch für die Abweichung des Brechungsindex von seinem Vakuumwert 1. Die Dämpfung und die Phasenverschiebung sind genau die entscheidenden Größen für ein CFS Experiment. Der prinzipielle Verlauf der beiden Anteile von $\alpha(\omega)$ und von $\chi(\omega)$ ist in Abb. 2.2 zu sehen. Der Imaginärteil, der für die Absorption zuständig ist, hat die funktionale Abhängigkeit einer Lorentzfunktion⁴, welche normiert auf die Fläche lautet:

$$\frac{\Gamma}{2\pi} \frac{1}{(\omega_0 - \omega)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (2.8)$$

Γ entpuppt sich hierbei als die Halbwertsbreite dieser Absorptionslinie, die mit der Halbwertsbreite in Hertz wie folgt verknüpft ist.

$$\Delta_{FWHM}^{L,NAT} = \frac{\Gamma}{2\pi} \quad (2.9)$$

⁴Diese Funktion ergibt sich auch durch eine Fouriertransformation d.h. durch die Darstellung der Intensität der Schwingung als Funktion der Frequenz, der gedämpften Oszillation $\exp(-(\Gamma + i\omega_0)t)$.

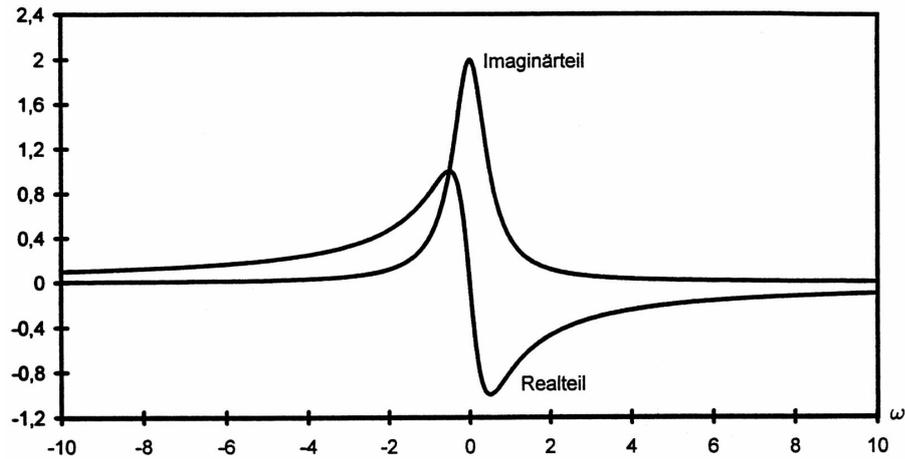


Abbildung 2.2: Qualitativer Verlauf des Real- und Imaginärteils der atomaren Polarisierbarkeit bzw. der Suszeptibilität $1/(\omega - i/2)$, für einen einzelnen Übergang mit der Halbwertsbreite Eins und der “Übergangsfrequenz” Null.

2.2.2 Semiklassische Behandlung der Polarisierbarkeit

Bei der semiklassischen Behandlung des Problems wird das Atom mit Hilfe der Quantentheorie beschrieben, während das elektromagnetische Feld der transmittierenden Welle ein klassisches Feld mit kontinuierlicher Amplitude bleibt. Da dieses Feld schwach sein soll, ist es möglich, seinen Einfluß auf das Atom in guter Näherung mit der Störungstheorie zu berechnen. Dazu geht man gewöhnlich von einem ungestörten atomaren Hamilton-Operator H_0 aus, dessen Eigenwerte $\hbar\omega_{Jm}$ und Eigenfunktionen $|Jm\rangle$ bekannt sein müssen. Diese Eigenfunktionen sollen hier nur durch ihre Drehimpulsquantenzahlen J und m charakterisiert werden, obwohl zu einem vollständigen Satz an Quantenzahlen zumindest noch die Hauptquantenzahl gehören würde. Der gesamte Hamilton-Operator⁵ ist die Summe aus dem ungestörten Teil und der Wechselwirkungsenergie:

$$\mathbf{H}' = -\vec{E} \cdot \vec{D} = -\vec{E}_0 \cdot \vec{D} e^{-i\omega t} \quad (2.10)$$

Da die Störung in diesem Fall zeitabhängig ist, sind die Energieverschiebungen in erster Ordnung nicht einfach die Erwartungswerte des Störoperators bezüglich des jeweiligen Zustands. Dennoch äußert sich die Störung eines gewissen Zustands, sagen wir $|J_g m_g\rangle$, welcher hier der Grundzustand sein soll, im Beimischen anderer Zustände $|Jm\rangle$, weil sich die gestörte Wellenfunktion in eine Reihe nach den ungestörten Funktionen entwickeln läßt. Ist die eingestrahlte Wellenlänge in der Nähe einer Resonanz $J_g \rightarrow J_e$, so wird sich der gestörte Zustand lediglich aus den Zeeman-Niveaus des Grundzustands und denen des angeregten Zustands zusammensetzen. Als Ansatz für den atomaren Zustand unter dem Einfluß der Welle läßt sich also folgendes verwenden [6, 7, 8]:

$$|g'\rangle = \sum_{m_g} a_{m_g}(t) |J_g m_g\rangle + \sum_{m_e} a_{m_e}(t) |J_e m_e\rangle \quad (2.11)$$

⁵Operatoren sind fett gedruckt, um sie von den dazugehörigen Quantenzahlen und Erwartungswerten unterscheiden zu können.

Die Zustandsvektoren sollen hierbei zeitunabhängig sein. Das bedeutet, daß die vollständige Lösung für den Grundzustand der ungestörten zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung $\mathbf{H}_0\Psi = i\hbar\partial_t\Psi$ gegeben wäre durch:

$$\Psi = \sum_{m_g} a_{m_g} e^{-i\omega_{J_g m_g} t} |J_g m_g\rangle \quad a_{m_g}(t) = a_{m_g} e^{-i\omega_{J_g m_g} t} \quad (2.12)$$

Die Koeffizienten $|a_{m_g}|^2$ und $|a_{m_e}|^2$ geben die Besetzung der Zeeman-Niveaus des Grundzustands $|J_g m_g\rangle$ und des angeregten Zustands $|J_e m_e\rangle$ an. Die Bewegungsgleichung der Entwicklungskoeffizienten $a_{m_g}(t)$ und $a_{m_e}(t)$ erhält man durch das Einsetzen des Ansatzes in die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung:

$$\mathbf{H}|g'\rangle = (\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}')|g'\rangle = i\hbar\partial_t|g'\rangle \quad \Longrightarrow \quad (2.13)$$

$$\begin{aligned} \sum_{m_g} a_{m_g}(t)(\hbar\omega_{J_g m_g} + \mathbf{H}')|J_g m_g\rangle + \sum_{m_e} a_{m_e}(t)(\hbar\omega_{J_e m_e} + \mathbf{H}')|J_e m_e\rangle = \\ = i\hbar \sum_{m_g} \dot{a}_{m_g}(t)|J_g m_g\rangle + i\hbar \sum_{m_e} \dot{a}_{m_e}(t)|J_e m_e\rangle \end{aligned} \quad (2.14)$$

Multiplikation von links mit $\langle J_e m'_e|$ liefert:

$$\sum_{m_g} a_{m_g}(t)\langle J_e m'_e|\mathbf{H}'|J_g m_g\rangle + \hbar\omega_{J_e m'_e} a_{m'_e}(t) + \underbrace{\sum_{m_e} \langle J_e m'_e|\mathbf{H}'|J_e m_e\rangle}_{=0} = i\hbar\dot{a}_{m'_e}(t) \quad (2.15)$$

Der Erwartungswert $\langle J_e m'_e|\mathbf{H}'|J_e m_e\rangle$ verschwindet, weil der Dipoloperator ein ungerader Operator bezüglich einer Inversion der Raumkoordinaten ist und alle Zustände $|Jm\rangle$ eine (gerade oder ungerade) Parität besitzen. Allgemein gilt nämlich für die Zustände $|Jm\rangle$, daß sie proportional zu den Kugelflächenfunktionen $Y_{Lm_L}(\theta, \varphi)$, [9, S.5] sind, wobei L und m_L die Drehimpulsquantenzahlen der gekoppelten Bahndrehimpulse sind, welche zusammen mit den Spins zu $|Jm\rangle$ koppeln. Bei einer Inversion des Raums ($\theta \rightarrow \pi - \theta$, $\varphi \rightarrow \varphi + \pi$) wechseln diese ihr Vorzeichen, sind also von ungerader Parität, falls L eine ungerade Zahl ist. Ist L dagegen eine gerade Zahl, so ändert diese Spiegelung nichts am Zustand, deswegen ist er dann von gerader Parität. Multipliziert man nun (2.14) von links mit $\langle J_g m'_g|$ so erhält man:

$$a_{m'_g}(t)\hbar\omega_{J_g m'_g} + \underbrace{\sum_{m_e} a_{m_e}(t)\langle J_g m'_g|\mathbf{H}'|J_e m_e\rangle}_{\approx 0} = i\hbar\dot{a}_{m'_g}(t) \quad (2.16)$$

Der zweite Term auf der linken Seite beschreibt die Änderung der Besetzung des Grundzustands durch die transmittierende Welle. Beschränkt man sich auf geringe Intensitäten, so kann dieser Effekt vernachlässigt werden, d.h. $a_{m_g}(t) = a_{m_g} \exp(-i\omega_{m_g} t)$ hat dieselbe Zeitabhängigkeit wie im ungestörten Fall. Der Zerfall durch spontane Emission und damit die Rückkehr zum Grundzustand ohne stimulierte Emission ist in dieser semiklassischen Theorie nicht enthalten. Für die Koeffizienten $a_{m_e}(t)$ ergibt sich also die folgende Differentialgleichung.

$$\dot{a}_{m_e}(t) = -i\omega_{J_e m_e} a_{m_e}(t) - \frac{i}{\hbar} \sum_{m'_g} a_{m'_g}(t)\langle J_e m_e|\mathbf{H}'|J_g m'_g\rangle \quad (2.17)$$

mit der Lösung:

$$a_{m_e}(t) = - \sum_{m'_g} \frac{a_{m'_g}(t) \langle J_e m_e | \mathbf{H}' | J_g m'_g \rangle}{\hbar(\omega_{m_e, m'_g} - \omega)} \quad (2.18)$$

Die Übergangsfrequenzen $\omega_{J_e m_e} - \omega_{J_g m'_g}$ wurden hierbei durch ω_{m_e, m'_g} abgekürzt. Mit Hilfe der Zeitabhängigkeit von $a_{m'_g}(t) \langle J_e m_e | \mathbf{H}' | J_g m'_g \rangle \propto \exp(-i(\omega_{J_g m'_g} + \omega)t)$ macht man sich schnell die Gültigkeit dieser Lösung klar⁶. Das durch die Störung induzierte Dipolmoment ergibt sich mit dem Erwartungswert des Dipoloperators:

$$\begin{aligned} \langle g' | \vec{\mathbf{D}} | g' \rangle &= \sum_{m_g m'_g} a_{m_g}^*(t) a_{m'_g}(t) \langle J_g m_g | \vec{\mathbf{D}} | J_g m'_g \rangle \\ &+ \sum_{m_g m_e} a_{m_e}^*(t) a_{m_g}(t) \langle J_e m_e | \vec{\mathbf{D}} | J_g m_g \rangle \\ &+ \sum_{m_g m_e} a_{m_e}(t) a_{m_g}^*(t) \langle J_g m_g | \vec{\mathbf{D}} | J_e m_e \rangle + O(\mathbf{H}'^2) \end{aligned} \quad (2.19)$$

Der erste Term ist Null, weil dort der Dipoloperator zwischen zwei Zuständen mit gleicher Parität, d.h. mit gleicher Bahndrehimpulsquantenzahl L steht. Die Zeitabhängigkeit $\exp(i\omega t)$ des zweiten Terms gehört zur komplex konjugierten Welle und trägt daher nicht zur Polarisation mit der Frequenz $\exp(-i\omega t)$ bei⁷. Der dritte Term dagegen hat dieselbe Zeitabhängigkeit wie die Anregung und ist deswegen der einzige, der berücksichtigt werden muß. All diese Übergänge sind virtuell, da sich das Atom nie vollständig in einem der angeregten Zeeman-Niveaus befindet. Das induzierte Dipolmoment in erster Ordnung Störungstheorie stellt sich also wie folgt dar:

$$\begin{aligned} \langle g' | \vec{\mathbf{D}} | g' \rangle &= \sum_{m_e m_g} a_{m_e}(t) a_{m_g}^*(t) \langle J_g m_g | \vec{\mathbf{D}} | J_e m_e \rangle \\ &= \sum_{m_e m_g m'_g} \frac{\langle J_e m_e | \vec{\mathbf{E}} \cdot \vec{\mathbf{D}} | J_g m'_g \rangle \langle J_g m_g | \vec{\mathbf{D}} | J_e m_e \rangle}{\hbar(\omega_{m_e, m'_g} - \omega)} \sigma_{m'_g, m_g} \end{aligned} \quad (2.20)$$

Im letzten Schritt wurden die Koeffizienten $a_{m'_g}(t) a_{m_g}^*(t)$ durch die Dichtematrix des Grundzustands ersetzt, dessen Matrixelemente durch $\sigma_{m_1, m_2} \equiv \overline{a_{m_1}(t) a_{m_2}^*(t)}$ definiert sind. Der Querstrich über dem Produkt der Entwicklungskoeffizienten soll andeuten, daß man hier den statistischen Mittelwert über alle Atome des Gases zu nehmen hat. Wird der Grundzustand nicht in irgendeiner Weise gepumpt⁸ [10], d.h., gibt es kein bevorzugt besetztes Zeeman-Niveau und auch keine Zeeman-Kohärenzen, so hat die Dichtematrix nur von Null verschiedene Elemente auf der Hauptdiagonalen. Diese geben bekanntlich die

⁶Weil deswegen $\partial_t [a_{m'_g}(t) \langle J_e m_e | \mathbf{H}' | J_g m'_g \rangle] = -i(\omega_{J_g m'_g} + \omega) a_{m'_g}(t) \langle J_e m_e | \mathbf{H}' | J_g m'_g \rangle$ gilt.

⁷Hierbei wurde $i\omega + i(\omega_{J_g m_g} - \omega_{J_g m'_g}) \approx i\omega$ vorausgesetzt.

⁸Der Grundzustand läßt sich pumpen, indem man z.B. mit polarisiertem Licht oder mit einer schmalbandigen Lichtquelle nur Übergänge zwischen bestimmten Zeeman-Niveaus des Grund- und des angeregten Zustands anregt. Sind beim anschließenden Zerfall Übergänge zu anderen Zeeman-Niveaus des Grundzustands möglich, aus denen heraus nicht angeregt wird, so sammeln sich die Atome in diesen Niveaus an, während das, aus dem angeregt wird, quasi leergepumpt wird. Voraussetzung dafür ist, daß die Relaxation (z.B. durch Stöße) nicht sehr viel schneller erfolgt als der Pumpprozess.

Besetzung an, welche bei Gleichverteilung gerade $1/(2J_g + 1)$ sein sollte, da es $2J_g + 1$ Zeeman-Niveaus im Grundzustand gibt, d.h. $\sigma_{m_g, m'_g} = \delta_{m_g, m'_g} / (2J_g + 1)$.

Vergleicht man (2.20) mit der Definition von $\alpha(\omega)$ in (2.2), so läßt sich im Prinzip die Polarisierbarkeit angeben. Allerdings ist in diesem Fall der Tensorcharakter von $\alpha(\omega)$ offensichtlich, während das klassische Modell nur eindimensional war. Um vernünftig mit dieser Formel arbeiten zu können, ist es günstig, sogenannte sphärische Koordinaten (Anhang B) zu verwenden.

$$\vec{e}_{-1} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{e}_x - i\vec{e}_y) \quad \vec{e}_0 \equiv \vec{e}_z \quad \vec{e}_{+1} \equiv -\frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{e}_x + i\vec{e}_y) \quad (2.21)$$

Dies hat gleich zwei Vorteile. Erstens ist der Polarisierbarkeitstensor $\alpha(\omega)$ in dieser Darstellung diagonal und zweitens lassen sich die Erwartungswerte des Dipoloperators in dieser Basis besonders elegant bearbeiten. Diese Koordinaten sind auch nicht so unanschaulich, wie es auf den ersten Blick scheinen mag. Arbeitet man nämlich mit der komplexen Darstellung der elektromagnetischen Wellen $\vec{E}_0 \exp(-i\omega t)$, so läßt sich ein Faktor $i = \exp(i\pi/2)$ an einer der Komponenten als eine zeitliche Retardierung um eine viertel Periode dieser Komponente auffassen (ein Faktor $-i = \exp(-i\pi/2)$ ist dann die Avancierung dieser Komponente). Daraus wird klar, daß $\vec{e}_{+1} \exp(-i\omega t)$ ein Vektor ist, dessen Spitze im Uhrzeigersinn um die z-Achse kreist, falls man in Richtung der positiven z-Achse beobachtet. Umgekehrt ist $\vec{e}_{-1} \exp(-i\omega t)$ ein Vektor, dessen Spitze entgegen dem Uhrzeigersinn kreist. Definiert man die Komponenten eines sphärischen Vektors \vec{a} in Anlehnung an (2.21) durch

$$a_{-1} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(a_x - ia_y) \quad a_0 \equiv a_z \quad a_{+1} \equiv -\frac{1}{\sqrt{2}}(a_x + ia_y) \quad (2.22)$$

so hat dieser Vektor die Darstellung

$$\vec{a} = -a_{-1}\vec{e}_{+1} + a_0\vec{e}_0 - a_{+1}\vec{e}_{-1} = \sum_q (-1)^q a_{-q} \vec{e}_q. \quad (2.23)$$

Daraus ergibt sich, daß die Komponente E_{-1} zu einem Feldvektor in Richtung \vec{e}_{+1} gehört. Diese Komponente wird in der Optik als linkszirkular polarisiertes Licht bezeichnet, wenn sie sich in Richtung der positiven z-Achse ausbreitet (vgl. [11, S.321] und Fig 53 in [12]). Breitet sich diese Komponente allerdings in Richtung der negativen z-Achse aus, so ist diese rechtszirkular polarisiert (obwohl der Drehsinn der gleiche ist) da diese Definition sich auf die Drehrichtung des Feldvektors beim Blick in den ankommenden Strahl bezieht.

Benutzt man die Definition der sphärischen Komponenten eines Vektors (2.22), so läßt sich ein Ausdruck für das Skalarprodukt mit diesen Komponenten angeben:

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = \sum_q (-1)^q a_{-q} b_q \quad (2.24)$$

Wird die diagonale Dichtematrix in (2.20) eingesetzt und werden sphärische Komponenten des Dipoloperators und der elektrischen Feldstärke verwendet, so ergibt sich:

$$\langle g' | \mathbf{D}_q | g' \rangle = \frac{1}{2J_g + 1} \sum_{m_e m_g q'} \frac{(-1)^{q'} E_{-q'} \langle J_e m_e | \mathbf{D}_{q'} | J_g m_g \rangle \langle J_g m_g | \mathbf{D}_q | J_e m_e \rangle}{\hbar(\omega_{m_e, m_g} - \omega)} \quad (2.25)$$

Wie bereits erwähnt, lassen sich die Matrixelemente der sphärischen Komponenten des Dipoloperators bequem berechnen. Dies geschieht mit der Hilfe des Wigner-Eckart-Theorems [9, 13]:

$$\langle J_1 m_1 | \mathbf{T}_q^k | J_2 m_2 \rangle = (-1)^{J_1 - m_1} \begin{pmatrix} J_1 & k & J_2 \\ -m_1 & q & m_2 \end{pmatrix} \langle J_1 || T^k || J_2 \rangle \quad (2.26)$$

Die Koeffizienten (:::) sind die sogenannten 3j-Symbole (Anhang A), welche (bis auf einen Faktor) völlig äquivalent zu den Clebsch-Gordan-Koeffizienten sind. Man berechnet sie am besten mit der Formel von Racah (Kapitel 3.1) oder schlägt sie in einer Tabelle nach. Das Wigner-Eckart-Theorem gilt nur für sogenannte irreduzible Tensoroperatoren vom Rang⁹ k , deren Komponente q die Werte $-k \dots k$ in ganzzahligen Schritten annehmen kann. Definiert sind diese Tensoren durch ihr Transformationsverhalten bei einer Drehung des Koordinatensystems [9, S.74]: T_q^k ist ein irreduzibler Tensor, wenn seine Komponenten sich wie die Kugelflächenfunktionen Y_{kq} bei einer Drehung des Koordinatensystems transformieren¹⁰ (Anhang B). Die Hauptaussage dieses sehr wichtigen Theorems ist, daß sich die Matrixelemente der Komponenten q eines solchen Operators in zwei Faktoren zerlegen läßt, von denen der eine, der geometrische Faktor, von den Richtungen im Raum abhängt und der andere nur von den Beträgen. Diese Richtungen sind für quantenmechanische Vektoren einzig durch die z-Komponenten m_1 und m_2 gegeben, denn die anderen Komponenten bleiben ja prinzipiell unbestimmt. Die "Orientierung" der irreduziblen Tensoren hängt mit deren Komponente q zusammen. Das Wigner-Eckart-Theorem gibt die funktionale Abhängigkeit des Matrixelements von diesen Orientierungen m_1, m_2 und q in Form des 3j-Symbols. Der davon unabhängige Faktor ist das sogenannte reduzierte Matrixelement¹¹ $\langle J_1 || T^k || J_2 \rangle$, das durch die Doppelstriche rechts und links gekennzeichnet wird. Es läßt sich zeigen, daß es sich beim Dipoloperator \vec{D} , wie bei allen Vektoroperatoren, um einen irreduziblen Tensor vom Rang 1 handelt (Anhang B). Weil die 3j-Symbole grundsätzlich nur von Null verschieden sind, falls die Summe der unteren Reihe Null ergibt, tragen nur Terme mit $q' = -q$ zum induzierten Dipolmoment (2.25) bei¹²:

$$\begin{aligned} \langle g' | \mathbf{D}_q | g' \rangle &= \frac{1}{2J_g + 1} \sum_{m_e m_g} \frac{E_q \langle J_e m_e | \mathbf{D}_{-q} | J_g m_g \rangle (\langle J_e m_e | \mathbf{D}_{-q} | J_g m_g \rangle)^*}{\hbar(\omega_{m_e, m_g} - \omega)} \\ &= \frac{1}{2J_g + 1} \sum_{m_e m_g} \frac{E_q |\langle J_e m_e | \mathbf{D}_{-q} | J_g m_g \rangle|^2}{\hbar(\omega_{m_e, m_g} - \omega)} \end{aligned} \quad (2.27)$$

Definiert man die sphärischen Komponenten der Polarisierbarkeit durch

$$\langle g' | \mathbf{D}_q | g' \rangle = \alpha_{-q} E_q \quad (2.28)$$

⁹Dieser Rang darf nicht verwechselt werden mit: 1. dem Rang einer kartesischen Matrix, also die Anzahl der Spalten der größten, nicht verschwindenden Unterdeterminante. 2. Mit einem "kartesischen Tensor der Stufe k" (k=0 Skalar, k=1 Vektor usw). Ein kartesischer Vektor transformiert sich zwar wie Y_{1m} , hat aber auch einen skalaren (d.h. Invariant unter Drehung) Bestandteil, nämlich seine Länge, von einer kartesischen 3x3 Matrix transformiert sich nur der symmetrische Anteil wie Y_{2m} .

¹⁰Daher heißen diese auch manchmal sphärische Tensoroperatoren.

¹¹Die Bezeichnung mag etwas verwirrend sein, da nur die irreduziblen Tensoroperatoren reduzierte Matrixelemente besitzen. Das reduzierte Matrixelement ist kein Operator, wie die Schreibweise vielleicht suggeriert, sondern lediglich eine Zahl (wie auch die 3j-Symbole). Man beachte, daß der Index q hier nicht auftaucht, da das reduzierte Matrixelement, wie gesagt, nicht davon abhängt.

¹²Wobei $(-1)^{q'} D_{-q'} = D_{q'}^*$ und $\langle J_e m_e | \mathbf{D}_{q'}^* | J_g m_g \rangle = (\langle J_g m_g | \mathbf{D}_{q'} | J_e m_e \rangle)^*$ benutzt wurde.

so korrespondiert die q te Komponente der Polarisierbarkeit zu einem Feldvektor $\vec{E} \propto \vec{e}_q$ (vgl. (2.23)).

$$\alpha_q(\omega) = \frac{1}{2J_g + 1} \sum_{m_e m_g} \frac{|\langle J_e m_e | \mathbf{D}_q | J_g m_g \rangle|^2}{\hbar(\omega_{m_e, m_g} - \omega)} \quad (2.29)$$

Das Wigner-Eckart-Theorem (2.26) fordert $m_e = q + m_g$, damit das Matrixelement nicht verschwindet. Das bedeutet, daß der Spin des Photons, welches für die Polarisierbarkeit α_q verantwortlich ist, die z-Komponente (Helizität) q besitzt. Versteht man unter der σ^+ -Komponente diejenige, welche beim Anlegen eines Magnetfeldes in z -Richtung im Spektrum zu höheren Frequenzen verschoben erscheint, so gehört diese zu $q = +1$. Steht nämlich der Photonen spin in Richtung der z-Achse ($q = +1$), so hat das Atom im angeregten Zustand, in dem es auch den Photonen spin besitzt, eine höhere Wechselwirkungsenergie¹³ mit dem Magnetfeld als ohne Magnetfeld. Analog gilt daß $q = -1$ zur σ^- -Komponente gehört.

2.2.3 Zur quantenmechanischen Behandlung des Problems

Eine Unzulänglichkeit der semiklassischen Behandlung des Problems ist, daß die angeregten Zustände offensichtlich nicht spontan zerfallen können. Dies ist darauf zurückzuführen, daß das elektromagnetische Feld als klassisches Feld in die Rechnungen einfließt. Im Gegensatz zum klassischen Feld hat das quantisierte Feld mit dem Hamilton-Operator

$$\mathbf{H}_R = \sum_{\vec{k}} \hbar \omega_{\vec{k}} \left(\mathbf{n}_{\vec{k}} + \frac{1}{2} \right) \quad (2.30)$$

auch bei Abwesenheit von Photonen ($\langle \mathbf{n}_{\vec{k}} \rangle = 0$) eine Nullpunktsenergie. Jede Mode mit dem Wellenzahlvektor \vec{k} bildet dabei einen quantenmechanischen harmonischen Oszillator, dessen niedrigster Energiezustand $\frac{1}{2} \hbar \omega_{\vec{k}}$ ist. Diese Nullpunktschwingungen sind die eigentliche Ursache der spontanen Emission. Das heißt, die spontane Emission ist eigentlich eine an den Nullpunktschwingungen stimulierte Emission und von daher mit einem klassischen Feld nicht zu beschreiben. In der Tat findet man, daß die Wahrscheinlichkeit für einen Emissionsprozeß eines angeregten Atoms proportional zu $\langle \mathbf{n}_{\vec{k}} \rangle + 1$ ist [6, S.178]. Des weiteren ergeben sich durch die quantenmechanischen Behandlung des Problems die Lamb-shift und der korrekte Ausdruck für die Linienbreite. Um die Rechnungen etwas zu vereinfachen, kann man allerdings in das semiklassische Ergebnis, eine phänomenologische Zerfallskonstante einbauen, die die richtige Polarisierbarkeit liefert. Dazu überlegt man sich, daß ein stabiler atomarer Zustand mit der Energie $\hbar \omega_{J_e m_e}$ die Zeitabhängigkeit $\exp(-i \omega_{J_e m_e} t)$ besitzt. Durch das Hinzufügen einer negativen imaginären Energie $-i \hbar \Gamma / 2$ wird die Wellenfunktion exponentiell mit der Zerfallskonstanten $\Gamma / 2$ gedämpft. Deren Betragsquadrat zerfällt folglich exponentiell mit Γ . In dem Ausdruck für die Polarisierbarkeit (2.29) muß folglich die Ersetzung $\omega_{J_e m_e} \rightarrow \omega_{J_e m_e} - i \Gamma / 2$ vorgenommen werden:

$$\alpha_q(\omega) = \frac{1}{2J_g + 1} \sum_{m_e m_g} \frac{|\langle J_e m_e | \mathbf{D}_q | J_g m_g \rangle|^2}{\hbar(\omega_{m_e, m_g} - \omega - i \Gamma / 2)} \quad (2.31)$$

¹³Diese Wechselwirkungsenergie ist $\mu_B g_J m_J B_z$.

Da der angeregte Zustand mit der Zerfallskonstante Γ zerfällt, ergibt sich seine natürlichen Lebensdauer τ (Zerfall auf $\exp(-1)$ ten Teil) zu

$$\tau = \frac{1}{\Gamma} \quad (2.32)$$

2.2.4 Berücksichtigung der Dopplerverbreiterung

Der Doppler-Effekt der elektromagnetischen Strahlung hat zwei verschiedene Ursachen. Zum einen gibt es durch die Bewegung der Strahlungsquelle eine Verkürzung oder Verlängerung in der Abfolge der Wellenfronten. Diese sind proportional zur Geschwindigkeitskomponente entlang der Verbindungslinie Quelle-Empfänger v_{\parallel} und verändern die Frequenz um den Faktor $1/(1 + v_{\parallel}/c)$. Die zweite Ursache ist die, durch die Zeitdilatation verursachte Verringerung der Frequenz¹⁴ um den Faktor $\sqrt{1 - v^2/c^2}$, die von der Richtung der Bewegung unabhängig ist. Ist ω_0 die Resonanzfrequenz des ruhenden Atoms, die hierbei stellvertretend für eine der Übergangsfrequenzen ω_{m_e, m_g} stehen soll, so erscheint diese dem Beobachter durch die Bewegung bei einer Frequenz von

$$\omega'_0 = \omega_0 \frac{\sqrt{1 - v^2/c^2}}{1 + v_{\parallel}/c} = \omega_0 \left(1 - \frac{v_{\parallel}}{c} + \frac{v_{\parallel}^2}{c^2} - \frac{1}{2} \frac{v^2}{c^2} + \dots\right) \approx \omega_0 \left(1 - \frac{v_{\parallel}}{c}\right) = \omega_0 - \vec{k} \cdot \vec{v} \quad (2.33)$$

Die quadratischen Terme können bei der Spektroskopie gewöhnlich vernachlässigt werden, solange nicht die Doppler-Verbreiterung 1. Ordnung unterdrückt wird. Die relative Frequenzverschiebung durch die quadratischen Terme beträgt nämlich selbst bei atomaren Wasserstoff bei $T = 3000$ Kelvin nur $v^2/c^2 = 3kT/m_p c^2 = 8,3 \times 10^{-10}$ also nicht einmal 1 MHz bei optischen Frequenzen. Die lorentzförmigen Linienformen, die sich aus der Behandlung einzelner Atome bisher ergeben haben, sind in einem reellen Gas durch die ungerichtete thermische Bewegung der einzelnen Atome dopplerverbreitert. Die Anzahl der Atome dN mit der Masse M in einem Geschwindigkeitsintervall dv_{\parallel} ist dabei durch die Maxwell-Verteilung gegeben:

$$dN = N \sqrt{\frac{M}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{Mv_{\parallel}^2}{2kT}\right) dv_{\parallel} \quad (2.34)$$

Hier wurde bereits über die beiden anderen Geschwindigkeitskomponenten integriert. Diese Geschwindigkeitsverteilung der Atome eines Gases hat die Form einer Gauß-Verteilung mit der Breite¹⁵ $\sqrt{kT/M}$. Durch Auflösen von (2.33) nach v_{\parallel} und Einsetzen in (2.34) ergibt sich, daß bei einem zufällig herausgegriffenem Atom mit der Wahrscheinlichkeit

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}\delta} \exp\left(-\frac{\omega_0 - \omega'_0}{\delta}\right)^2 \quad \delta = \sqrt{\frac{2kT}{M}} \frac{\omega_0}{c} \quad (2.35)$$

¹⁴Dieser Teil des Doppler Effekts wird auch transversaler Doppler Effekt genannt, weil er auch auftritt, wenn die Bewegung senkrecht zur Beobachtungsrichtung ($v_{\parallel} = 0$) erfolgt.

¹⁵Gemeint ist hier nicht die Halbwertsbreite, sondern die Breite der Verteilung an den Punkten, an denen sie auf den $\exp(-1)$ ten Teil des Maximalwertes abgefallen ist.

eine Resonanzfrequenz von ω'_0 statt ω_0 beobachtet wird. Der Normierungsfaktor vor der Exponentialfunktion ist hierbei so gewählt worden, daß die sich ergebende Wahrscheinlichkeit im Frequenzraum auf Eins normiert ist. Die volle Halbwertsbreite (FWHM) der Gauß-Verteilung in Hz berechnet sich aus der Breite δ mittels:

$$\Delta_{FWHM}^G = \frac{\delta}{\pi} \sqrt{\ln 2} \text{ in Hz} \quad (2.36)$$

Um die resultierende Linienform, eine dopplerverbreiterte Lorentzkurve zu bekommen, muß man die beiden Funktionen miteinander falten, d.h. die verschobene Lorentzfunktion

$$\frac{1}{\omega'_0 - \omega - i\Gamma/2} \quad (2.37)$$

mit der Wahrscheinlichkeit für diese Verschiebung multiplizieren und über alle Frequenzen ω'_0 integrieren:

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}\delta} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\left(\frac{\omega_0 - \omega'_0}{\delta}\right)^2} d\omega'_0}{\omega'_0 - \omega - i\Gamma/2} \quad (2.38)$$

Das dabei auftretende Integral hat keine geschlossene Lösung, läßt sich aber als komplexe Fehlerfunktion [14] schreiben, die sich für $\text{Im}(z) > 0$ wie folgt definieren läßt:

$$W(z) \equiv \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2} dt}{z - t} \quad (2.39)$$

Mit der Substitution $t = (\omega'_0 - \omega_0)/\delta$ wird nämlich aus (2.38):

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}\delta} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\left(\frac{\omega_0 - \omega'_0}{\delta}\right)^2} d\omega'_0}{\omega_0 - \omega' - i\Gamma/2} = -\frac{1}{\sqrt{\pi}\delta} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2} dt}{\frac{\omega - \omega_0}{\delta} + i\frac{\Gamma}{2\delta} - t} = \frac{i\sqrt{\pi}}{\delta} W\left(\frac{\omega - \omega_0}{\delta} + i\frac{\Gamma}{2\delta}\right) \quad (2.40)$$

Die Faltung von Gauß- und Lorentz-Funktion bezeichnet man in der Spektroskopie als Voigt- oder Plasmadispersionsfunktion [15, 16] und meint damit $Z(z) \equiv i\sqrt{\pi}W(z)$. In Abb. 2.3 ist der Imaginärteil, der die Absorption und damit die Linienform angibt, der Plasmadispersionsfunktion den reinen Lorentz- und Gauß-förmigen Profilen gegenübergestellt. Der Vorteil, das Integral als komplexe Fehlerfunktion identifiziert zu haben, besteht darin, daß es damit auf ein mathematisches Standardproblem reduziert wird, für dessen Behandlung effektive und genaue Algorithmen existieren [17, 18] (Kapitel 3.5). Die atomare Polarisierbarkeit (2.31) ergibt sich schließlich bei Berücksichtigung der doppler- und lorentzförmigen Verbreiterungen mit der Hilfe von:

$$\alpha_q(\omega) = \frac{i\sqrt{\pi}}{(2J_g + 1)\hbar\delta} \sum_{m_e m_g} |\langle J_e m_e | \mathbf{D}_q | J_g m_g \rangle|^2 W\left(\frac{\omega - \omega_{m_e, m_g}}{\delta} + i\frac{\Gamma}{2\delta}\right) \quad (2.41)$$

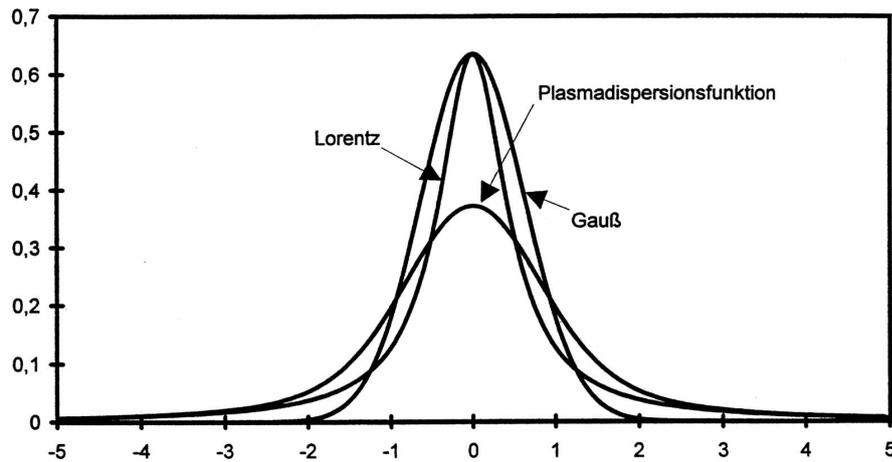


Abbildung 2.3: Imaginärteil der Gauß-, Lorentz- und Plasmadispersionsfunktion jeweils mit dem Flächeninhalt Eins. Die Lorentz-Kurve hat die Halbwertsbreite Eins, während die Breite der Gauß-Kurve so gewählt wurde, daß ihr Maximalwert mit dem der Lorentz-Kurve übereinstimmt. Die Plasmadispersionsfunktion ist die Faltung aus den beiden anderen und hat daher die größte Breite.

2.3 Brechungsindex ohne Magnetfeld und ohne HFS

In einem nicht allzu dichten Gas ist die Einwirkung auf eine transmittierende Welle nicht allzu groß. Das bedeutet, daß der zu berechnende Brechungsindex $n(\omega)$ nur sehr wenig von Eins abweichen wird und sich daher die Wurzel in (2.1) in sehr guter Näherung entwickeln läßt:

$$n(\omega) - 1 \approx \frac{\chi(\omega)}{2} = \frac{N\alpha(\omega)}{2\varepsilon_0} \quad (2.42)$$

Dieser Zusammenhang soll ab jetzt verwendet werden, obwohl man im Prinzip auch bei allen kommenden Formeln die Wurzel ziehen könnte, sie werden dadurch jedoch nur unübersichtlicher, weil die Größen komplex sind. Ohne Magnetfeld sind die Übergangsfrequenzen ω_{m_e, m_g} alle gleich, sagen wir ω_0 . Daher läßt sich die Summe in (2.41) mit Hilfe des Wigner-Eckart-Theorems (2.26) und einer Summenformel für 3j-Symbole (Anhang A) ausführen:

$$\alpha_q(\omega) = \frac{i\sqrt{\pi}|\langle J_e || D || J_g \rangle|^2}{(2J_g + 1)\hbar\delta} W\left(\frac{\omega - \omega_0}{\delta} + i\frac{\Gamma}{2\delta}\right) \underbrace{\sum_{m_e m_g} \begin{pmatrix} J_e & 1 & J_g \\ -m_e & q & m_g \end{pmatrix}}_{=1/3}^2 \quad (2.43)$$

Man kann hier zur Anwendung der Summenformel (7.3) über $-m_e$ statt über m_e summieren, da alle Summanden von $m_e = -J_e$ bis $m_e = +J_e$ vorkommen. Der Brechungsindex ist somit isotrop (unabhängig von q) und ergibt sich mit (2.42) zu:

$$n(\omega) - 1 = \frac{iN\sqrt{\pi}|\langle J_e || D || J_g \rangle|^2}{6\varepsilon_0(2J_g + 1)\hbar\delta} W\left(\frac{\omega - \omega_0}{\delta} + i\frac{\Gamma}{2\delta}\right) \quad (2.44)$$

Um das reduzierte Matrixelement des Dipoloperators auszurechnen, muß man den Ortswellenanteil der involvierten Wellenfunktionen kennen. Da diese selten genau bekannt sind, kann man sich mit der gemessenen absorptions Oszillatorstärke f_{eg} zufrieden geben, die mit dem reduzierten Matrixelement laut [9]¹⁶ in folgendem Zusammenhang steht.

$$f_{eg} = \frac{2m_e\omega_0|\langle J_e||D||J_g\rangle|^2}{3e^2\hbar(2J_g+1)} \quad (2.45)$$

Das bedeutet für den atomaren Brechungsindex im feldfreien Raum und ohne Hyperfeinwechselwirkung:

$$n(\omega) - 1 = \frac{\chi(\omega)}{2} = \frac{iN\sqrt{\pi}f_{eg}e^2}{4\varepsilon_0m_e\omega_0\delta} W\left(\frac{\omega - \omega_0}{\delta} + i\frac{\Gamma}{2\delta}\right) \quad (2.46)$$

Für ähnliche Anwendungen ist es möglicherweise interessant, den Absorptionskoeffizienten des Lambert-Beer-Gesetzes zu kennen, wonach die Intensität einer Welle, die durch ein Medium geschwächt wird, exponentiell mit der durchlaufenen Strecke x abnimmt. Berücksichtigt man, daß die Intensität einer Welle proportional zum Quadrat der Amplitude $|\vec{E}_0|^2 \exp(-2\omega\text{Im}(n)x/c)$ ist, so wird klar, daß die Dämpfung in der Nähe der Resonanz durch

$$I = I_0 \exp(-\beta(\omega)x) \quad \text{mit} \quad \beta(\omega) = \frac{N\sqrt{\pi}f_{eg}e^2}{2\varepsilon_0m_e c\delta} \text{Re}\left(W\left(\frac{\omega - \omega_0}{\delta} + i\frac{\Gamma}{2\delta}\right)\right) \quad (2.47)$$

gegeben ist. Einen entsprechenden Ausdruck für $\beta_q(\omega)$ erhält man bei Anwesenheit eines Magnetfeldes aus (2.41).

2.4 Zeeman-Effekt der Feinstruktur

Ohne Magnetfeld fallen die Zeeman-Komponenten ω_{m_e, m_g} im Spektrum eines Übergangs alle auf dieselbe Frequenz ω_0 , den Schwerpunkt der Linie. Bei der CFS werden durch das Anlegen eines Magnetfeldes diese Komponenten im Spektrum verschoben. Ist das Feld nicht zu stark, so ist diese Verschiebung proportional zur Feldstärke B_z :

$$\hbar(\omega_{m_e, m_g} - \omega_0) = \mu_B B_z (m_e g_{J_e} - m_g g_{J_g}) \quad (2.48)$$

Mit den Landschen g-Faktoren des angeregten Zustands und des Grundzustands:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.49)$$

Solange die Wechselwirkungsenergie zwischen dem Gesamtspin s und dem totalen Bahndrehimpuls l kleiner ist als die Wechselwirkungsenergie des gekoppelten Drehimpuls j mit dem angelegten Feld, ist dies die korrekte Beschreibung. Leider ist diese Bedingung

¹⁶Man beachte, daß dort die Übergangsfrequenz ω_0 negativ ist für einen Absorptionsvorgang. Ausserdem gilt $|\langle J_g||D||J_e\rangle|^2 = |\langle J_e||D||J_g\rangle|^2$.

für kompliziertere Atome nicht ohne weiteres überprüfbar, aber ein praktisches Kriterium dafür ist sicherlich, daß die Zeeman-Aufspaltung klein gegen die Feinstruktur-Aufspaltung ist. Im folgenden soll nun angenommen werden, daß das Feld nicht so stark ist, daß Spin- und Bahndrehimpulse entkoppeln, sondern immer durch einen gemeinsamen Drehimpuls-eigenzustand $|Jm\rangle$ beschreibbar sind. Die Bestimmungsgleichung für den g_J -Faktor gilt so wie in (2.49) nur uneingeschränkt für die LS -Kopplung, also für relativ leichte Atome. Geht man zu schwereren Atomen über, so ändert sich die Kopplungsform bis hin zur jj -Kopplung. Die g -Faktoren der jj -Kopplung und der intermediären Kopplung sind nur für Sonderfälle einfach zu berechnen [9, S.190]. Deshalb ist es nicht in jedem Fall ratsam den Landschen g -Faktor (2.49) zu verwenden. Statt dessen kann auch ein experimentell ermittelter Wert verwendet werden.

2.5 Die Hyperfeinstruktur-Wechselwirkung

Einen weiteren Effekt auf das Aufspaltungsmuster in einem äußeren Magnetfeld hat die Wechselwirkung der Elektronenhülle mit dem Kernspin \vec{I} (falls vorhanden). Die dadurch erzeugte Hyperfeinstruktur zeigt schon ohne ein äußeres Magnetfeld eine Aufspaltung, ähnlich der Feinstruktur, die auf die verschiedenen Einstellmöglichkeiten von \vec{I} relativ zu \vec{J} beruht. Dies soll zunächst einmal erläutert werden.

Die Elektronenhülle erzeugt aufgrund der mit ihr verbundenen Drehimpulse am Kernort ein Magnetfeld (solange $J \neq 0$), welches bei nur einem Elektron außerhalb einer geschlossenen Schale antiparallel zu \vec{J} steht [19, S.79]. Ein eventuell vorhandenes magnetisches Moment des Kerns ist entweder parallel oder in seltenen Fällen antiparallel¹⁷ zum Kernspin \vec{I} orientiert. Die Energie eines Dipolmoments in einem homogenen Feld ist allgemein proportional zu deren Skalarprodukt. Die magnetische Dipol-Dipol Wechselwirkungsenergie von Hülle und Kern ist demnach in erster Ordnung durch

$$\mathbf{H}_{HFS}^{MAG} \equiv A \vec{J} \cdot \vec{I} \quad (2.50)$$

gegeben¹⁸. Der dabei auftretende sogenannte “ A -Faktor der magnetischen Hyperfeinstruktur” läßt sich nur mit der genauen Kenntnis der Ortswellenfunktionen der Elektronenhülle berechnen (Anhang D). Für die Beschreibung hier kann man sich allerdings mit einem gemessenen Wert zufriedengeben.

Eine weitere Wechselwirkung zwischen dem Kern und der Hülle beruht auf den elektrostatischen Kräften, die noch nicht im ungestörten Hamilton-Operator des Atoms enthalten sind. Dieser beinhaltet nur die Kräfte zwischen den Elektronen und einem punktförmigen Kern, d.h., die Monopol-Wechselwirkung mit dem Feld der Elektronen. Die totale Wechselwirkungsenergie zweier beschränkter Ladungsverteilungen, bestehend aus Punktladungen e entgegengesetzten Vorzeichens, ist aber allgemein:

$$-e^2 \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.51)$$

¹⁷Das magnetische Moment der Neutronen steht antiparallel zu ihrem Spin.

¹⁸Um die Operatoren von den Quantenzahlen unterscheiden zu können, werden diese hier Fett gedruckt.

Der Bruch läßt sich in eine Reihe nach Kugelflächenfunktionen und in eine Potenzreihe von $R_i = |\vec{R}_i|$ bzw. $r_j = |\vec{r}_j|$ entwickeln [11, S.122]. Falls die Orte der Z Protonen mit \vec{R}_i und die der Elektronen mit \vec{r}_j bezeichnet werden, gilt sicherlich in guter Näherung¹⁹ $r_i > R_j$ d.h. [20, S.314]:

$$-e^2 \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} = -e^2 \sum_{i,j} \sum_{lm} (-1)^m \frac{4\pi}{2l+1} \frac{R_i^l}{r_j^{l+1}} Y_{l,-m}(\theta_i, \varphi_i) Y_{l,m}(\theta_j, \varphi_j) \quad (2.52)$$

Der erste Term (mit $l = 0$), $-\sum_j Ze^2/r_j$ ist die Wechselwirkung der Hülle mit dem Kernmonopolmoment und ist bereits im ungestörten Hamilton-Operator berücksichtigt. Der zweite ($l = 1$) Term ist identisch Null, da er die elektrische Dipol-Dipol-Wechselwirkung beschreibt und Kerne aus Paritätsgründen kein elektrisches Dipolmoment besitzen. Das bedeutet, daß der größte Term der elektrischen Hyperfeinstruktur die Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung zwischen Kern und Hülle ist.

Die Reihe (2.52) läßt sich auch als eine Reihe von Produkten von irreduziblen Tensoroperatoren²⁰ auffassen, die die elektrische Wechselwirkungsenergie zwischen Kern und Hülle beschreiben. Die Produkte sind Skalarprodukte, ein Spezialfall eines verallgemeinerten Produkts von irreduziblen Tensoren, das als Ergebnis wieder einen irreduziblen Tensor liefert [9, S.80]:

$$[A^{l_1} \times B^{l_2}]_q^k \equiv \sum_{q_1 q_2} \langle l_1 l_2 q_1 q_2 | k q \rangle A_{q_1}^{l_1} B_{q_2}^{l_2} \quad (2.53)$$

Aus den Eigenschaften der Clebsch-Gordan-Koeffizienten (Anhang A)²¹ folgt, daß der Rang des Tensors auf der linken Seite nur die Werte $|l_1 - l_2| \dots |l_1 + l_2|$ annehmen kann. Insbesondere ist es möglich, einen Skalar (Rang 0) zu erzeugen, falls die zu multiplizierenden Tensoren den gleichen Rang besitzen,

$$[A^l \times B^l]_0^0 = \frac{(-)^l}{\sqrt{2l+1}} \sum_q (-)^q A_q^l B_{-q}^l \equiv \frac{(-)^l}{\sqrt{2l+1}} A^l \cdot B^l \quad (2.54)$$

wobei $\langle llq_1q_2|00 \rangle = (-)^{l+q_1} \delta_{q_1, -q_2} / \sqrt{2l+1}$ benutzt wurde. Dieses Skalarprodukt ist (bis auf den Faktor $(-)^l \sqrt{2l+1}$) identisch mit dem Skalarprodukt zweier Vektoren in (2.24), die auch als irreduzible Tensoren vom Rang 1 aufgefaßt werden können²². Die elektrische Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung zwischen Kern und Hülle ist durch das folgende

¹⁹Wegen der endlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen am Kernort ist dies nicht exakt. Die daraus resultierenden Abweichungen von der Theorie bezeichnet man als Hyperfeinanomalien.

²⁰Die Funktionen Y_{2m} sind per Definition irreduzible Tensoren.

²¹Die Dreiecksungleichung muß für die drei Drehimpulsbeträge l_1 , l_2 und k erfüllt sein, damit diese ungleich Null sind.

²²Auch in kartesischen Koordinaten können Vektoren $l = 1$ auf drei ($l = 0$, $l = 1$ und $l = 2$) Arten miteinander multipliziert werden, um einen kartesischen Tensor der Stufe 1,2 und 3 zu formen: das Skalarprodukt, das Vektorprodukt und das dyadische Produkt, also die Matrix $a_i b_j$ aus den Vektoren \vec{a} und \vec{b} .

Skalarprodukt gegeben:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{HFS}^{EL} &= \sum_m (-1)^m \left(-e \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \sum_i \frac{\mathbf{Y}_{2,-m}(\theta_i, \varphi_i)}{r_i^3} \right) \left(e \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \sum_j \mathbf{R}_j^2 \mathbf{Y}_{2,m}(\theta_j, \varphi_j) \right) \\ &\equiv \sum_m (-)^m \mathbf{U}_{-m}^2 \mathbf{Q}_m^2 = \mathbf{U}^2 \cdot \mathbf{Q}^2 \end{aligned} \quad (2.55)$$

wobei \mathbf{Q}_m^2 die m-te Komponente eines sphärischen Tensoroperators vom Rang 2 ist, der das Quadrupolmoment des Kerns angibt. \mathbf{U}^2 ist auch ein sphärischer Tensoroperator vom Rang 2 und gibt den Gradienten der elektrischen Feldstärke²³ an, welcher durch die Elektronen am Kernort erzeugt wird. Durch die Benutzung von sphärischen Koordinaten ist das Wigner-Eckart-Theorem (2.26) anwendbar, wenn die Matrixelemente von (2.55) berechnet werden sollen.

Eine andere Darstellung des Wechselwirkungsoperators der elektrischen Hyperfeinstruktur führt diesen direkt auf die Drehimpulsoperatoren des Kernspins \mathbf{I} und des Hüllenspins \mathbf{J} zurück [21, S.70]. Um diese Darstellung zu gewinnen, überlegt man sich anhand des Wigner-Eckart-Theorems (2.26), daß sich die Matrixelemente aller (irreduziblen) Operatoren vom gleichen Rang nur um eine multiplikative Konstante, nämlich dem Verhältnis der reduzierten Matrixelemente, unterscheiden, solange die beiden Operatoren auf die Drehimpulszustände bezüglich derer das Matrixelement berechnet werden, überhaupt wirken. Das bedeutet, daß der Operator \mathbf{Q}^2 durch *jeden* irreduziblen Tensoroperator vom Rang 2 ersetzt werden kann, der auf die Kerndrehimpulszustände $|Im_I\rangle$ wirkt, wenn man ihn nur mit einem entsprechenden konstanten Faktor wichtet. Dasselbe gilt natürlich auch für den Operator \mathbf{U}^2 und den Hüllendrehimpulszuständen $|Jm_J\rangle$. Um auf diese Weise die gewünschte Darstellung zu bekommen ist folgende Ersetzung notwendig:

$$\mathbf{Q}_q^2 \longrightarrow [\mathbf{I} \times \mathbf{I}]_q^2 \quad \mathbf{U}_q^2 \longrightarrow [\mathbf{J} \times \mathbf{J}]_q^2 \quad (2.56)$$

Aus (2.55) wird dadurch ein Ausdruck, der zu dem Skalarprodukt der neuen Operatoren proportional ist.

$$\begin{aligned} \langle JIm_Jm_I | \mathbf{U}^2 \cdot \mathbf{Q}^2 | JIm'_Jm'_I \rangle &= \\ &= \frac{3B}{2J(2J-1)I(2I-1)} \langle JIm_Jm_I | [\mathbf{J} \times \mathbf{J}]^2 \cdot [\mathbf{I} \times \mathbf{I}]^2 | JIm'_Jm'_I \rangle \end{aligned} \quad (2.57)$$

In der Proportionalitätskonstanten ist der sogenannte “B-Faktor der elektrischen Hyperfeinstruktur”²⁴ B enthalten. Die Produktzustände $|Jm_J\rangle|Im_I\rangle$ wurden abkürzend als $|JIm_Jm_I\rangle$ bezeichnet. Alle \hbar 's, die gewöhnlich vor den Quantenzahlen J und I auftauchen, werden in diesem Abschnitt weggelassen, damit die Einheit des Hamilton-Operators Hz ist. Soll der B-Faktor berechnet werden, so müssen die reduzierten Matrixelemente

²³Dieser “Gradient” entspricht dem kartesischen Tensor $\partial E_j / \partial x_i$.

²⁴Es sind verschiedene Definitionen des B-Faktors im Gebrauch! Die hier verwendete ist die aus [21] (dort als “b” bezeichnet), welche auch von [19, 22] benutzt wird. [20] bezeichnet B/4 als “B” und [9] läßt den Konstanten Term (siehe unten) in \mathbf{H}_{HFS}^{EL} weg.

von U^2 und Q^2 und damit der kompletten Wellenfunktionen von Hülle und Kern bekannt sein. Während die außerdem benötigten reduzierten Matrixelemente von $[\mathbf{J} \times \mathbf{J}]^2$ und $[\mathbf{I} \times \mathbf{I}]^2$ leicht zu berechnen sind, ist die Berechnung der Wellenfunktionen mit einigem Aufwand verbunden. Im folgenden wird daher der B-Faktor als gegeben (gemessen oder berechnet) betrachtet. Die Operatoren in (2.57) wirken im strengen Sinne nur innerhalb eines Feinstruktur-Niveaus, da B vom Feinstruktur-Niveau abhängt. Um die rechte Seite auswerten zu können, verwendet man die folgende, im Anhang E hergeleitete Operatoridentität²⁵ [21, S.70]:

$$[\mathbf{J} \times \mathbf{J}]^2 \cdot [\mathbf{I} \times \mathbf{I}]^2 = (\mathbf{J} \cdot \mathbf{I})^2 + \frac{1}{2}(\mathbf{J} \cdot \mathbf{I}) - \frac{1}{3}\mathbf{J}^2\mathbf{I}^2 \quad (2.58)$$

Damit ergibt sich:

$$\mathbf{H}_{HFS}^{EL} = B \left(\frac{3(\mathbf{J} \cdot \mathbf{I})^2 + 3/2(\mathbf{J} \cdot \mathbf{I}) - \mathbf{J}^2\mathbf{I}^2}{2J(2J-1)I(2I-1)} \right) \quad (2.59)$$

Der Vorteil an dieser Darstellung ist, daß sie dieselben Operatoren enthält, wie die magnetische Hyperfeinstruktur. Man erkennt auch, daß die gesamte Hyperfeinstruktur eines Feinstruktur-Niveaus bei Abwesenheit eines äußeren Feldes, nur eine Funktion von $\vec{J} \cdot \vec{I}$ ist. Daraus ergibt sich, daß die elektrische Hyperfeinstruktur keine zusätzliche Aufspaltung neben der der magnetischen Hyperfeinstruktur, sondern nur eine Verschiebung dieser Komponenten bewirkt (oder umgekehrt). Der letzte Term in (2.59) bewirkt überhaupt keine Aufspaltung, da er für alle Einstellungen von \vec{J} relativ zu \vec{I} denselben Wert hat. Dieser darf jedoch, bei dieser Anwendung, nicht zum Linienschwerpunkt gezählt und damit weggelassen werden, weil er für verschiedene Isotope unterschiedliche Werte haben kann. Weil das Hyperfeinstruktur-Niveau eindeutig durch die Angabe der relativen Orientierung von \vec{J} und \vec{I} gekennzeichnet werden kann, ist dies auch durch die Summe $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$ oder den Betrag davon, F , möglich.

Bei der Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes ist das anders. In diesem Fall kann der Zustand höchstens näherungsweise für kleine Felder durch die Angabe von F charakterisiert werden. Die Operatoren der elektrischen und magnetischen Hyperfeinstruktur bleiben zwar durch das Feld unbeeinflusst, aber es kommt ein dritter Teil zum Wechselwirkungsoperator: $g_J\mu_B\vec{J} \cdot \vec{B}$, wobei die direkte Ankopplung des Kerns, wegen des viel kleineren magnetischen Moments, an das äußere Feld vernachlässigt wurde. Daraus ergibt sich der komplette (bis einschließlich der elektrischen Quadrupol-Energie) Hyperfeinstruktur-Hamilton-Operator [21, S.124].

$$\mathbf{H}_{HFS} \equiv A\vec{J} \cdot \vec{I} + B \left(\frac{3(\mathbf{J} \cdot \mathbf{I})^2 + \frac{3}{2}\mathbf{J} \cdot \mathbf{I} - \mathbf{J}^2\mathbf{I}^2}{2J(2J-1)I(2I-1)} \right) + g_J\mu_B\vec{J} \cdot \vec{B} \quad (2.60)$$

Unter dem Einfluß der magnetischen und elektrischen Wechselwirkung zwischen Kern und Hülle koppeln \vec{I} und \vec{J} zu einem Gesamtdrehimpuls $|FM_F\rangle$. Ohne äußeres Magnetfeld

²⁵Die Skalarprodukte auf der rechten Seite sind die von den kartesischen Koordinaten gewohnten, bzw. diejenigen von (2.24) in sphärischen Koordinaten.

geschieht dies durch die Vektoraddition²⁶ von quantenmechanischen Drehimpulsen mittels der Clebsch-Gordan-Koeffizienten [9, 23]:

$$|FM_F\rangle = \sum_{m_I m_J} \langle JIm_J m_I | FM_F \rangle |Jm_J\rangle |Im_I\rangle \quad (2.61)$$

Nur wenn man diese Linearkombination²⁷ verwendet, ist $|FM_F\rangle$ eine Eigenfunktion des Gesamtdrehimpulsoperators $\vec{F} \equiv \vec{J} + \vec{I}$, was heißt, die Quantenzahlen F und M_F charakterisieren den gesamten Drehimpuls des Atoms. Der Drehimpuls F kann dabei die Werte $|I - J| \dots I + J$ annehmen. Das sind $2J + 1$ oder $2I + 1$ verschiedene Gesamtdrehimpulse, je nachdem welches kleiner ist. Dies äußert sich auch in (2.61), da die Beträge der Drehimpulse in den Clebsch-Gordan-Koeffizienten die Dreiecksungleichung erfüllen müssen, um von Null verschieden zu sein (siehe auch Anhang A).

Im Falle eines schwachen äußeren Magnetfeldes wird die Wirkung auf die Dipole im Atom näherungsweise mit der Wirkung auf den Gesamtdrehimpuls beschrieben. Diese wird als Zeeman-Effekt der Hyperfeinstruktur bezeichnet, der analog zum Zeeman-Effekt der Feinstruktur ist, nur daß F die Rolle von J übernimmt, welches nun mit I zusammen L und S ersetzt. Der diese Wechselwirkung beschreibende Hamilton-Operator²⁸ ist vollkommen analog zum Zeeman-Effekt der Feinstruktur. Mit der Magnetfeldrichtung als z -Achse lautet er:

$$\mathbf{H}_{MAG}^{ZEE} = \mu_B g_F \mathbf{F}_z B_z \quad g_F \equiv g_J \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)} \quad (2.62)$$

In einem Feld das stark genug²⁹ ist entkoppeln der Kern und der Hüllendrehimpuls bzw. koppeln einzeln an das äußere Magnetfeld. Der Unterschied zur Feinstruktur liegt darin, daß die Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie zwischen Kern und Hülle, viel schwächer ist als diejenige zwischen \vec{L} und \vec{S} . Das hat zur Folge, daß schon relativ geringe Magnetfeldstärken ausreichen, um den Übergang zum Paschen-Back-Effekt der Hyperfeinstruktur, auch Back-Goudsmit-Effekt genannt, zu vollziehen. In diesem Limit ist F keine gute Quantenzahl und damit auch keine Erhaltungsgröße, weil die sphärische Symmetrie des Hamilton-Operator zu stark gestört ist. Gute Quantenzahlen sind in diesem Fall die entkoppelten Drehimpulse von Kern und Hülle J, I, m_J und m_I . Der Wechselwirkungs-Hamilton-Operator für den Back-Goudsmit-Effekt ist,

$$\mathbf{H}_{MAG}^{BG} = \mu_B g_J \mathbf{J}_z B_z \quad (2.63)$$

wobei die direkte Ankopplung des Kerns, wie schon bei der Definition von g_F , vernachlässigt wurde. In diesem Grenzfall sind die möglichen Zustände alle Kombinationen

²⁶Da bei quantenmechanischen Drehimpulsen nicht alle Komponenten gleichzeitig definierte Werte haben, ist klar, daß man sie nicht einfach wie kartesische Vektoren addieren kann.

²⁷Die Clebsch-Gordan-Koeffizienten sind vollkommen äquivalent zu den 3j-Symbolen (siehe Anhang A)

²⁸Hier wurde die direkte Wechselwirkung des Kerns mit dem äußerem Feld vernachlässigt [19, S.18].

²⁹Ein "starkes" Feld bedeutet, daß die Wechselwirkungsenergie zwischen \vec{J} und \vec{I} kleiner ist als die zwischen \vec{F} und \vec{B} .

von $|Jm_J\rangle|Im_I\rangle$, deren Anzahl gleich der Zahl der verschiedenen $|FM_F\rangle$ ist. Soll mit beliebigen Feldstärken gerechnet werden, so läßt sich weder der Back-Goudsmit- noch der Zeeman-Effekt voraussetzen. Da aber die Eigenfunktionen des Kerns und der Hülle innerhalb eines Feinstruktur-Niveaus eine vollständige Basis bilden, läßt sich für alle Felder eine Entwicklung wie (2.61) verwenden.

$$|\Phi^{\gamma,i}\rangle = \sum_{m_J m_I} \Phi_{m_J, m_I}^{\gamma,i} |Jm_J\rangle |Im_I\rangle \quad (2.64)$$

Der Index γ soll stellvertretend für die zur vollständigen Beschreibung des Zustands noch fehlenden Quantenzahlen stehen, während i die Zustände durchnummerieren soll, von denen es $(2I+1)(2J+1)$ Stück, also genausoviele wie es $|FM_F\rangle$'s gibt. Im Grenzfall starker Felder lassen die Koeffizienten $\Phi_{m_J, m_I}^{\gamma,i}$ dann jeweils nur einen Summanden übrig. Dies ist für jede Wellenfunktion eine andere Kombination $|Jm_J\rangle|Im_I\rangle$. Man könnte die Wellenfunktionen $|\Phi^{\gamma,i}\rangle$ in diesem Fall also z.B. so wählen, daß

$$\Phi_{m_J, m_I}^{\gamma,1} = \delta_{m_J, J} \delta_{m_I, I} \quad \Phi_{m_J, m_I}^{\gamma,2} = \delta_{m_J, J-1} \delta_{m_I, I} \quad \Phi_{m_J, m_I}^{\gamma,3} = \delta_{m_J, J-1} \delta_{m_I, I-1} \quad \text{usw} \quad (2.65)$$

Ist das äußere Magnetfeld jedoch Null, so ergibt sich genau (2.61) das heißt, die Koeffizienten Φ_{m_J, m_I}^{γ} sind identisch mit den Clebsch-Gordan-Koeffizienten³⁰. Für alle Fälle, die dazwischen liegen, muß man den Hamilton-Operator, zum Beispiel in der Basis $|Jm_J\rangle|Im_I\rangle$, diagonalisieren, d.h., die Eigenwerte $\omega^{\gamma,i}$ und die Eigenvektoren des folgenden Gleichungssystems bestimmen (vgl. (3.7)).

$$\sum_{m'_J m'_I} (\langle \gamma J I m_J m_I | (\mathbf{H}_{HFS}^{MAG} + \mathbf{H}_{HFS}^{EL} + \mathbf{H}_{HFS}^{BG}) | \gamma J I m'_J m'_I \rangle - \delta_{m_J, m'_J} \delta_{m_I, m'_I} \omega^{\gamma,i}) \Phi_{m'_J, m'_I}^{\gamma,i} = 0 \quad (2.66)$$

Da hier $\hbar = 1$ gesetzt wurde, haben alle so bestimmten Energien (Eigenwerte) Frequenzeinheiten. Für die praktische Handhabung der Lösung von (2.66) ist es günstig, die Koeffizienten $\Phi_{m_J, m_I}^{\gamma,i}$ als Vektor aufzufassen, indem sie in irgendeiner festen Reihenfolge angeordnet werden. Dies ist im folgenden, wie auch in dem zu beschreibenden Programm so geschehen:

$$\vec{\Phi}^{\gamma,i} \equiv (\Phi_{-J, -I}^{\gamma,i}, \Phi_{-J+1, -I}^{\gamma,i}, \dots, \Phi_{J, -I}^{\gamma,i}, \Phi_{-J, -I+1}^{\gamma,i}, \dots, \Phi_{J, -I+1}^{\gamma,i}, \dots, \Phi_{J, I}^{\gamma,i}) \quad (2.67)$$

Die Matrixelemente $\langle \gamma J I m_J m_I | (\mathbf{H}_{HFS}^{MAG} + \mathbf{H}_{HFS}^{EL} + \mathbf{H}_{HFS}^{BG}) | \gamma J I m'_J m'_I \rangle$ werden demzufolge, in dieser Reihenfolge, in einer gewöhnlichen $(2J+1)(2I+1)$ mal $(2J+1)(2I+1)$ Matrix \hat{H} abgespeichert. Die Wahl der Reihenfolge der Komponenten mag zwar auf den ersten Blick etwas umständlich erscheinen, sie läßt sich aber in Programmen am leichtesten verwenden, weil man alle Komponenten des Vektors $\vec{\Phi}^{\gamma,i}$ und auch die Matrixelemente durch zwei ineinandergeschachtelte Schleifen in dieser Reihenfolge durchzählen kann. Um das Gleichungssystem (2.66) lösen zu können, muß man noch die Matrixelemente des Wechselwirkungsoperators in der Basis $|Jm_J\rangle|Im_I\rangle$ kennen. Diese werden im Anhang G hergeleitet [2, 24]:

³⁰Dies und der Grenzwert hoher Feldstärken ist eine Möglichkeit den benutzten Programm-Code zu testen.

$$\begin{aligned}
& \langle \gamma J I m_J m_I | \mathbf{H}_{HFS}^{MAG} + \mathbf{H}_{HFS}^{EL} + \mathbf{H}_{HFS}^{BG} | \gamma J I m'_J m'_I \rangle = \\
& A^\gamma(-)^{m'_J+m_I+J+I} \sqrt{J(J+1)(2J+1)I(I+1)(2I+1)} \begin{pmatrix} J & 1 & J \\ m'_J & m_J - m'_J & -m_J \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & 1 & I \\ m'_I & m'_I - m_J & -m_I \end{pmatrix} \\
& + B^\gamma(-)^{m_I+m'_J-I-J} \frac{15(2J+1)(J+1)(2I+1)(I+1)}{2(2J-1)(2I-1)} \begin{pmatrix} J & 2 & J \\ m'_J & m_J - m'_J & -m_J \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ m'_I & m'_I - m_J & -m_I \end{pmatrix} \times \\
& \times \left\{ \begin{matrix} 1 & J & J \\ J & 1 & 2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1 & I & I \\ I & 1 & 2 \end{matrix} \right\} + \delta_{m_J m'_J} \delta_{m_I m'_I} B_z \mu_B g_J m_J \quad (2.68)
\end{aligned}$$

Die Koeffizienten $\{:::\}$ sind die sogenannten 6j-Symbole, die eigentlich die Transformation zwischen verschiedenen Kopplungsarten beschreiben [9, 23], die aber auch in anderen Zusammenhängen, so z.B. hier auftreten. Es handelt sich, wie bei den 3j-Symbolen, nur um Zahlen, zu deren Berechnung eine Formel von Racah (Kapitel 3.1) verwendet werden kann. Die A^γ und B^γ -Faktoren tragen jetzt einen Index γ , weil sie von der elektronischen Zustandsfunktion abhängen. Die durch die Diagonalisierung gefundenen Lösungen werden in der Reihenfolge, in der sie gefunden werden, durchnummeriert. Dies geschieht, weil es im intermediären Feld keine Möglichkeit gibt, durch die Angabe von guten Quantenzahlen den Zustand zu charakterisieren, da dies neben J und I nur die Summe $m_J + m_I$ ist³¹. Werden A und B in MHz eingesetzt, so ergeben sich die Aufspaltungen aus (2.68) und (2.66) auch in MHz. Da (2.68) eine reelle und symmetrische Matrix ist, sind alle Eigenvektoren, und damit die Koeffizienten $\Phi_{m_J, m_I}^{\gamma, i}$ in (2.64) reell.

2.6 Brechungsindex mit Magnetfeld und HFS

Den Brechungsindex, unter Berücksichtigung eines äußeren Magnetfeldes und der HFS, bekommt man durch das Lösen des Gleichungssystems (2.66) für den Grundzustand $\gamma = g$ und den angeregten Zustand $\gamma = e$. Mit Hilfe der Darstellung (2.64) werden dann in (2.41) die Übergangsmatrixelemente bezüglich der Hyperfeinstruktur-Zustände eingesetzt. Ausserdem muß die gesamte Teilchendichte nun auf die Anzahl der Hyperfein-Grundzustände $(2I + 1)(2J_g + 1)$ statt auf $2J_g + 1$ verteilt werden. Ersetzt man auch hier wieder das reduzierte Matrixelement durch die Oszillatorstärke (2.45), so ergibt sich mit (2.42):

$$n_q - 1 = \frac{3e^2 f_{eg} N \sqrt{\pi} i}{4\epsilon_0 m_e \omega_0 \delta} \sum_{i,j} \frac{|\langle \Phi^{e,j} | \mathbf{D}_q | \Phi^{g,i} \rangle|^2}{(2I + 1) |\langle J_e || D || J_g \rangle|^2} W \left(\frac{\omega - \omega_{j,i}}{\delta} + i \frac{\Gamma}{2\delta} \right) \quad (2.69)$$

Die Frequenzen der Linienkomponenten berechnen sich dabei aus den Energieeigenwerten in (2.66) mittels $\omega_{j,i} = \omega^{e,j} - \omega^{g,i}$. Wie schon erwähnt, ist der Brechungsindex n_{+1} derjenige für die σ^+ -Komponente während n_{-1} für σ^- zuständig ist. Der Faktor $1/(2I + 1)$ steht innerhalb der Summe, da möglicherweise verschiedene Isotope mit verschiedenem

³¹wobei in diesem Fall $m_J + m_I$ nicht die z-Komponente von F ist, da F keine gute Quantenzahl ist.

Kernspin berücksichtigt werden müssen. Benutzt man die Erhaltung der z-Komponenten des Drehimpulses³², so lassen sich die Übergangsmatrixelemente

$$\frac{|\langle \Phi^{e,j} | \mathbf{D}_q | \Phi^{g,i} \rangle|^2}{|\langle J_e || D || J_g \rangle|^2} = \left| \sum_{\substack{m_J m_I \\ m'_J m'_I}} \Phi_{m_J, m_I}^{e,i} \Phi_{m'_J, m'_I}^{g,j} \frac{\langle J_e m_J | \langle I m_I | \mathbf{D}_q | J_g m'_J \rangle | I m'_I \rangle}{|\langle J_e || D || J_g \rangle|^2} \right|^2 \quad (2.70)$$

noch etwas vereinfachen. Der Dipoloperator wirkt nur auf Ladungsverteilungen und nicht auf Eigendrehimpulse (Spins), weil mit diesen gewöhnlich kein elektrisches Dipolmoment verbunden ist³³. Die Erhaltung der z-Komponenten offenbart sich, wenn das Wigner-Eckart-Theorem (2.26) auf die letzte Gleichung angewendet wird:

$$\begin{aligned} \frac{|\langle \Phi^{e,i} | \mathbf{D}_q | \Phi^{g,j} \rangle|^2}{|\langle J_e || D || J_g \rangle|^2} &= \left| \sum_{\substack{m_J m_I \\ m'_J m'_I}} \Phi_{m_J, m_I}^{e,i} \Phi_{m'_J, m'_I}^{g,j} (-)^{J_e - m_J} \begin{pmatrix} J_e & 1 & J_g \\ -m_J & q & m'_J \end{pmatrix} \langle I m_I | I m'_I \rangle \right|^2 \\ &= \left| \sum_{m_J m_I} \Phi_{m_J, m_I}^{e,i} \Phi_{m_J - q, m_I}^{g,j} (-)^{J_e - m_J} \begin{pmatrix} J_e & 1 & J_g \\ -m_J & q & m_J - q \end{pmatrix} \right|^2 \end{aligned} \quad (2.71)$$

Im letzten Schritt wurde ausgenutzt, daß das 3j-Symbol nur einen Beitrag liefert, falls die Summe der unteren Reihe Null ergibt (Anhang A). Das unbekannte reduzierte Matrixelement fällt also heraus und die Sechsfach-Summe in (2.69) ist auf eine Vierfach-Summe³⁴ reduziert, was für die Berechnung nicht unwesentlich ist (vgl. Abschnitt 3.4).

An dieser Stelle soll auf die Winkelabhängigkeit der soeben ausgerechneten Größen eingegangen werden. Das Matrixelement des Dipoloperators ist proportional zur jeweiligen Intensität des Übergangs. Diese Intensitäten sind allerdings Gesamtintensitäten, also integriert über alle Emissionsrichtungen (oder Beobachtungsrichtungen, nicht zu verwechseln mit der Richtung der Polarisation). Die Abstrahlung (oder Absorption) ist nicht isotrop, denn betrachtet man zum Beispiel die σ -Komponenten, so werden diese im Gegensatz zur π -Komponente sowohl entlang des Magnetfelds als auch senkrecht dazu emittiert, solange die anregende Strahlung senkrecht zum Magnetfeld polarisiert ist. Die genaue Winkelabhängigkeit für alle Beobachtungsrichtungen findet man in [9, S.207]. Für die Anwendung sind jedoch meist nur zwei Fälle von Bedeutung, die Beobachtung entlang des Magnetfeldes, wie dies in der Faraday-Konfiguration verwirklicht ist, sowie die Beobachtung senkrecht dazu (Voigt-Konfiguration). Für die Intensitäten ergibt sich, daß die σ -Komponenten nur halb so intensiv sind wie dies das Matrixelement angibt, wenn man senkrecht zum Feld beobachtet, und die π -Komponenten die Intensität Null haben,

³²Die Beträge der Drehimpulse sind in einem äußeren Feld nicht erhalten, solange dieses nicht in der Drehimpulsbilanz auftaucht, d.h. F ist keine gute Quantenzahl.

³³Das Elektron hat keine innere Struktur und damit kein elektrisches Dipolmoment. Der Kern hat aus Paritätsgründen kein elektrisches Dipolmoment.

³⁴Verwendet man die Indizierung von (2.67), so wird die Doppelsumme über m_J und m_I in eine einfache Summe gepackt, wie dies in der Dreifachschleife in der Prozedur "Linien" (Abschnitt 3.4) geschehen ist.

wenn man in Feldrichtung beobachtet [9, S.215]. Dies läßt sich für die Voigt-Konfiguration berücksichtigen, indem der Brechungsindex durch $1 + |q|$ dividiert wird.

$$\text{Voigt-Konfiguration:} \quad n_q - 1 \longrightarrow \frac{n_q - 1}{1 + |q|} \quad (2.72)$$

Für die Berechnung der Transmission einer Faraday-Konfiguration wird nur n_{-1} und n_{+1} benötigt, aus welchen in diesem Fall das Verhalten der zwei zirkularen Polarisationen folgt.

Ohne ein äußeres Magnetfeld läßt sich das Matrixelement mit Hilfe der im Anhang C erläuterten Formel weiter bearbeiten. Dies ist zum Beispiel nützlich, um den erzeugten Programm-Code zu testen, oder um die Diagonalisierung zu sparen, falls man sich nur für diesen Fall interessiert. Das Ergebnis lautet:

$$n_q - 1 = \frac{3e^2 f_{eg} N \sqrt{\pi} i}{4\varepsilon_0 m_e \omega_0 \delta} \sum_{F_g F_e M_F} \frac{(2F_e + 1)(2F_g + 1)}{(2I + 1)} \left\{ \begin{array}{ccc} J_e & F_e & I \\ F_g & J_g & 1 \end{array} \right\}^2 \times \\ \times \left(\begin{array}{ccc} F_e & 1 & F_g \\ -M_F & q & M_F - q \end{array} \right)^2 W \left(\frac{\omega - \omega_{F_e, F_g}}{\delta} + i \frac{\Gamma}{2\delta} \right) \quad (2.73)$$

mit der Nullfeld HFS-Aufspaltung [19, S.15]

$$\omega_{F_e, F_g} \equiv \frac{A^e C^e - A^g C^g}{2} + B^e \frac{3C^e(C^e + 1) - 4J_e(J_e + 1)I(I + 1)}{8J_e(2J_e - 1)I(I - 1)} - B^g \frac{3C^g(C^g + 1) - 4J_g(J_g + 1)I(I + 1)}{8J_g(2J_g - 1)I(I - 1)} \\ C^e \equiv F_g(F_g + 1) - J_g(J_g + 1) - I(I + 1) \quad C^g \equiv F_e(F_e + 1) - J_e(J_e + 1) - I(I + 1) \quad (2.74)$$

2.7 Jones-Kalkül

Um die Transmission einer beliebigen Apparatur zu berechnen, ist das Jones-Kalkül eine anschauliche und zugleich einfache Methode [25, 26]. Dazu wird einem Lichtstrahl entlang der x' -Achse ein Vektor zugeordnet, der über den Polarisationszustand und die Intensität des Strahls Auskunft gibt.

$$\begin{pmatrix} a \\ 0 \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{für } y'\text{-polarisiertes Licht} \\ \text{mit der Intensität } |a|^2 \end{array} \quad \begin{pmatrix} 0 \\ a \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{für } z'\text{-polarisiertes Licht} \\ \text{mit der Intensität } |a|^2 \end{array} \quad (2.75)$$

Die optischen Bauteile und auch die Wechselwirkungszone einer CFS Apparatur können durch Matrizen charakterisiert werden. Das einfachste Beispiel hierfür ist der Polarisator.

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{Polarisator} \\ \text{in } y'\text{-Richtung} \end{array} \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{Polarisator} \\ \text{in } z'\text{-Richtung} \end{array} \quad (2.76)$$

Wie man leicht sieht, liefert die Multiplikation der ersten Matrix mit einem beliebigen Vektor nur seine y' -Komponente, während die z' -Komponente auf Null gesetzt wird. Die Matrix eines drehbaren Polarisators ergibt sich durch die Multiplikation dieser Matrizen

mit zwei geeigneten Drehmatrizen, die das Koordinatensystem um den Winkel φ drehen, bevor der Polarisator wirkt und es danach wieder zurück (um den Winkel $-\varphi$) drehen:

$$\begin{pmatrix} \cos(\varphi) & -\sin(\varphi) \\ \sin(\varphi) & \cos(\varphi) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\varphi) & \sin(\varphi) \\ -\sin(\varphi) & \cos(\varphi) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos^2(\varphi) & \sin(\varphi)\cos(\varphi) \\ \sin(\varphi)\cos(\varphi) & \sin^2(\varphi) \end{pmatrix}$$

Falls $\varphi = 90^\circ$ ist, steht dieser Polarisator in z' -Richtung und ist deshalb mit dem Analysator gekreuzt, da dieser parallel zur y' -Richtung und feststehend gewählt werden soll (Abb. 2.4). Die Wechselwirkung mit der Probe im Magnetfeld bekommt man durch die Multiplikation mit der folgenden Matrix³⁵:

$$\begin{pmatrix} V_\sigma & 0 \\ 0 & V_\pi \end{pmatrix} \quad V_\sigma \equiv \exp\left(i\frac{\omega L}{c} \frac{n_{+1} + n_{-1}}{2}\right) \quad V_\pi \equiv \exp\left(i\frac{\omega L}{c} n_0\right) \quad (2.77)$$

Läuft eine monochromatische Welle $\exp(i\omega n x/c - i\omega t)$ eine Strecke L durch ein Medium mit dem Brechungsindex n so wird sie dadurch in ihrer Phase um $\exp(i\omega n L/c)$ verschoben. Deswegen kann der Effekt der Probe auf die y -Polarisation durch die Multiplikation mit V_σ und für die z -Polarisation durch die Multiplikation mit V_π beschrieben werden. Dies ist ähnlich dem Lambert-Beer-Gesetz (2.47). Da hier aber auch der Realteil von

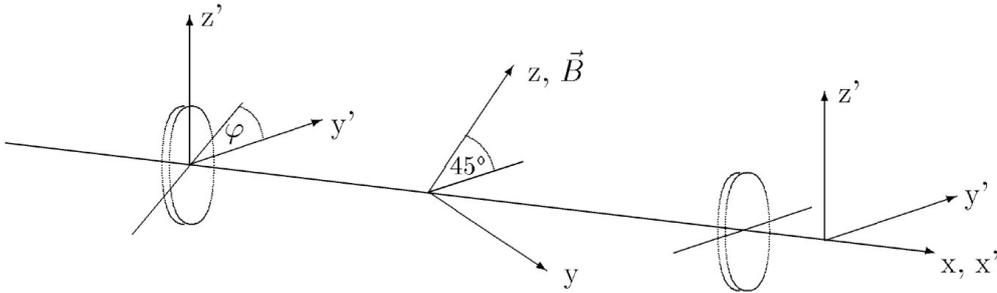


Abbildung 2.4: Zur Transmission einer CFS-Apparatur in Voigt-Konfiguration

n eingeht, werden auch Phasenverschiebungen relativ zur wechselwirkungsfreien Welle berücksichtigt. Da das Magnetfeld in der Voigt-Konfiguration um 45° gegenüber dem auf 90° gestellten Polarisator geneigt ist, muß vor der Anwendung der Matrix, die die Wechselwirkung beschreibt, das Koordinatensystem in geeigneter Weise so gedreht werden, daß die obere Komponente des Polarisationsvektors die π -Komponente ist und die untere Komponente die σ -Polarisation repräsentiert. Nach der Probe wird das Koordinatensystem wieder zurückgedreht, um die Wechselwirkung mit dem Analysator beschreiben zu können.

$$\begin{pmatrix} \sqrt{1/2} & \sqrt{1/2} \\ -\sqrt{1/2} & \sqrt{1/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_\sigma & 0 \\ 0 & V_\pi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sqrt{1/2} & -\sqrt{1/2} \\ \sqrt{1/2} & \sqrt{1/2} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} V_\pi + V_\sigma & V_\pi - V_\sigma \\ V_\pi - V_\sigma & V_\pi + V_\sigma \end{pmatrix}$$

³⁵Soll der Phasenfaktor, der die Propagation durch den leeren Raum ($n_q = 1$, d.h. bei Abwesenheit der Probe) beschreibt, nicht berücksichtigt werden, wie dies auch für die Strecke zwischen den optischen Komponenten der Fall ist, so wird $n_q - 1$ statt n_q in dieser Matrix verwendet. Da dieser zusätzliche Phasenfaktor für alle Polarisationen gleich ist, ändert sich dadurch am Ergebnis nichts.

Wie die Matrizen in der richtigen Reihenfolge multipliziert werden, läßt sich der Abbildung 2.4 entnehmen. Dabei ist darauf zu achten, daß die Matrix, die das erste vom Lichtstrahl durchlaufene optische Bauteil repräsentiert, ganz rechts steht, da diese auch zuerst auf den Polarisationsvektor wirken muß.

$$M = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_\pi + V_\sigma & V_\pi - V_\sigma \\ V_\pi - V_\sigma & V_\pi + V_\sigma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos^2(\varphi) & \sin(\varphi) \cos(\varphi) \\ \sin(\varphi) \cos(\varphi) & \sin^2(\varphi) \end{pmatrix} \\ = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} (V_\pi + V_\sigma) \cos^2(\varphi) + (V_\pi - V_\sigma) \sin(\varphi) \cos(\varphi) & (V_\pi + V_\sigma) \sin(\varphi) \cos(\varphi) + (V_\pi - V_\sigma) \sin^2(\varphi) \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Mit Hilfe des Jones-Kalküls berechnet sich die transmittierte Intensität I_t einer beliebigen Anordnung von optischen Bauteilen, die durch die Matrix M repräsentiert sind, mit:

$$I_t = \frac{I'_0}{2} \text{Sp} (M^\dagger M) = \frac{I'_0}{2} (|M_{11}|^2 + |M_{12}|^2 + |M_{21}|^2 + |M_{22}|^2) \quad (2.78)$$

Dies wird sofort klar, wenn man bedenkt, daß sich die Spur über M^+M auch durch $|M \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}|^2 + |M \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}|^2$ berechnen läßt, welches das Betragsquadrat des E-Vektors nach dem Durchlaufen der Apparatur ist. Der Faktor $I'_0/2$ normiert den Vektor der einfallenden Welle auf die Intensität I'_0 , falls dieser die Komponenten $\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$ hat³⁶. Im folgenden soll die einfallende Intensität *nach* dem Passieren des ersten Polarisators gemessen werden, da sich diese experimentell durch einfaches, Parallelstellen der Polarisatoren bestimmen läßt. Bei unpolarisierter Einstrahlung ist diese "offene Polarisator Transmission" gegeben durch $I_0 = I'_0/2$. Setzt man die Definition für V_π und V_σ in (2.78) ein, so ergibt sich für die Voigt-Konfiguration³⁷:

$$I_{Voigt} = \frac{I_0}{2} \exp \left(-\frac{\omega L}{c} (n''_\pi + n''_\sigma) \right) \left\{ \cosh \left[\frac{\omega L}{c} (n''_\pi - n''_\sigma) \right] - \sinh \left[\frac{\omega L}{c} (n''_\pi - n''_\sigma) \right] \sin(2\varphi) + \cos \left[\frac{\omega L}{c} (n'_\pi - n'_\sigma) \right] \cos(2\varphi) \right\} \quad (2.79)$$

mit den reellen Größen $n'_\pi, n''_\pi, n'_\sigma, n''_\sigma$ (vgl. 2.72):

$$n'_\pi + in''_\pi = n_0 \quad n'_\sigma + in''_\sigma = \frac{n_{-1} + n_{+1}}{2} \quad (2.80)$$

Wird die Anordnung mit gekreuzten Polarisatoren gewählt ($\sin(2\varphi) = 0, \cos(2\varphi) = -1$), so ist es auch sinnvoll, zwei Anteile der Transmission zu betrachten, von denen der eine auf die in der Einleitung erwähnte Phasenverschiebung zwischen π - und σ -Komponenten zurückzuführen ist, nämlich den sogenannten dispersiven Anteil

$$I_{Voigt}^{DIS} = \frac{I_0}{2} \exp \left(-\frac{\omega L}{c} (n''_\pi + n''_\sigma) \right) \left\{ 1 - \cos \left[\frac{\omega L}{c} (n'_\pi - n'_\sigma) \right] \right\}, \quad (2.81)$$

³⁶Diese Polarisation liefert dasselbe Ergebnis wie die unpolarisierte Einstrahlung, die sich mit diesem Formalismus eigentlich nicht beschreiben läßt.

³⁷Die doch recht aufwendigen Matrixmultiplikationen und die Berechnung des analytischen Ausdrucks der Transmissionsfunktion läßt sich im übrigen sehr komfortabel mit dem CA-Paket "Mathematica" der Firma Wolfram Research Inc. bewerkstelligen.

und den Anteil, der verschieden starken Abschwächungen zugrunde liegt.

$$I_{Voigt}^{DIC} = \frac{I_0}{2} \exp\left(-\frac{\omega L}{c}(n''_\pi + n''_\sigma)\right) \left\{ \cosh\left[\frac{\omega L}{c}(n''_\pi - n''_\sigma)\right] - 1 \right\} \quad (2.82)$$

Der letzte wird als dichroitischer Anteil bezeichnet. Wie man unschwer sieht, verschwinden beide Anteile, falls das Medium isotrop ist, d.h. keinen unterschiedlichen Brechungsindex für die σ - und π -Polarisation aufweist. Wiederholt man diese Rechnung für eine Anordnung ohne Analysator, so ergibt sich ein Ausdruck für das entsprechende Absorptionssignal (ZAAS), wobei sich mit dem drehbaren Polarisator die Polarisation der anregenden Strahlung vorgeben läßt. Das Ergebnis lautet:

$$I_{Voigt}^{AAS} = I_0 \exp\left(-\frac{\omega L}{c}(n''_\pi + n''_\sigma)\right) \left\{ \cosh\left[\frac{\omega L}{c}(n''_\pi - n''_\sigma)\right] - \sinh\left[\frac{\omega L}{c}(n''_\pi - n''_\sigma)\right] \sin(2\varphi) \right\} \quad (2.83)$$

so daß sich mit (fast) dem gleichen Programm auch Absorptionsprofile rechnen lassen, die natürlich auch die Aufspaltung der Hyperfeinstruktur im Magnetfeld richtig wiedergeben. Der Index "Voigt" soll hierbei nur andeuten, daß es sich um ein Absorptionssignal mit transversalem Magnetfeld handelt.

Alle diese Intensitäten lassen sich auch für die Faraday-Konfiguration (vgl. Abb. 2.5) angeben. Dazu wird eine andere Wechselwirkungsmatrix und eine andere Art von Polari-

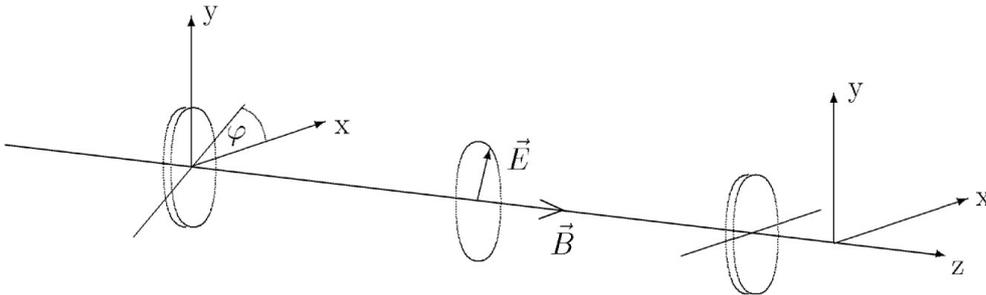


Abbildung 2.5: Zur Transmission einer CFS-Apparatur in Faraday-Konfiguration

sationsvektoren benötigt. Diese müssen zwischen der σ^+ - und der σ^- -Komponente, die in dieser Konfiguration beide zirkular polarisiert sind, unterscheiden. Ordnet man der oberen Komponente die σ^+ - und der unteren die σ^- -Komponente zu, so sieht diese Matrix wie folgt aus:

$$\begin{pmatrix} V_+ & 0 \\ 0 & V_- \end{pmatrix} \quad V_+ \equiv \exp\left(i\frac{\omega L n_{+1}}{c}\right) \quad V_- \equiv \exp\left(i\frac{\omega L n_{-1}}{c}\right) \quad (2.84)$$

Die obere Komponente (σ^+) hat demnach den Brechungsindex n_{+1} und die untere (σ^-) den Brechungsindex n_{-1} (vgl. (2.69)). Um die Matrix (2.84) zusammen mit den bisherigen Polarisationsvektoren (2.75) verwenden zu können, wird die Hin- und Rücktransformation von der "zirkularen" zur "linearen" Basis benötigt, wobei diesmal in der "linearen"

Basis die obere Komponente die Polarisation in x-Richtung und die untere Komponente die Polarisation in Richtung der y-Achse angeben soll, damit das Magnetfeld wieder in z-Richtung steht (Abb. 2.5). Wie die Transformation auszusehen hat, macht man sich anhand der Bewegungen der Spitze des elektrischen Feldvektors bei den verschiedenen Polarisationen plausibel:

Eine sich in z-Richtung ausbreitende, zirkular polarisierte Welle mit dem Wellenzahlvektor k ist durch

$$\vec{E}(z, t) = \frac{E_0}{\sqrt{2}} (\vec{e}_x \pm i\vec{e}_y) \exp(ikz - i\omega t) = \mp E_0 \vec{e}_{\pm 1} \exp(ikz - i\omega t) \quad (2.85)$$

gegeben. Einigt man sich darauf, unter dem physikalisch beobachteten Feld den Realteil von (2.85) zu verstehen, so ergibt sich im Falle des oberen Vorzeichens, daß die Spitze von $\vec{E}(z, t)$ zu einem festen Zeitpunkt eine linksgedrehte Schraubenlinie³⁸ als Funktion des Ortes beschreibt. Denkt man sich diese Schraubenlinie in Richtung der positiven z-Achse in Bewegung versetzt, so wird klar, daß dieser Bewegung eine Linksdrehung³⁹ der Spitze von $\vec{E}(z, t)$ entspricht, falls man sich auf einen festen Ort z bezieht und in den ankommenden Strahl blickt. Die σ^+ -Komponente, die genau diesen Drehsinn⁴⁰ hat, entspricht somit dem oberen Vorzeichen in (2.85). Daraus ergibt sich, daß die Transformationsmatrix, die von der "zirkularen" zur "linearen" Basis führt, die Lösung von

$$\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_0 \\ 0 \end{pmatrix}_Z = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}_L \quad \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ E_0 \end{pmatrix}_Z = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}_L \quad (2.86)$$

sein muß, wobei in der "zirkularen" Basis (angedeutet durch Z) die obere Komponente der linkszirkularen Polarisation und in der "linearen" Basis (angedeutet durch L) die obere Komponente der Polarisation in x-Richtung entspricht. Wird \vec{E} für die lineare Polarisation als $\vec{E} = E_0 \vec{e}_{x,y} \exp(ikz - i\omega t)$ und für die zirkulare Polarisation wie in (2.85) gewählt, so ergeben sich die beiden zirkular polarisierten Zustände in der "linearen" Basis als die rechten Seiten von (2.86). Die Rücktransformation findet sich durch das Berechnen der inversen Matrix.

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ i & -i \end{pmatrix} \begin{matrix} \text{Transformation zirkulare} \\ \rightarrow \text{lineare Basis} \end{matrix} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -i \\ 1 & i \end{pmatrix} \begin{matrix} \text{Transformation lineare} \\ \rightarrow \text{zirkulare Basis} \end{matrix} \quad (2.87)$$

Die weitere Rechnung verläuft analog zur Berechnung der Transmission in der Voigt-Konfiguration. Mit den reellen Größen n'_+ , n''_+ , n'_- , n''_- :

$$n'_+ + in''_+ = n_{+1} \quad n'_- + in''_- = n_{-1} \quad (2.88)$$

ergibt sich

$$I_{Faraday} = \frac{I_0}{2} \exp\left(-\frac{\omega L}{c}(n''_- + n''_+)\right) \left\{ \cosh\left[\frac{\omega L}{c}(n''_- - n''_+)\right] + \cos\left[\frac{\omega L}{c}(n'_- - n'_+) + 2\varphi\right] \right\} \quad (2.89)$$

³⁸Für die Helizität der Schraubenlinie ist die Blickrichtung belanglos.

³⁹Das Vorzeichen von E_0 ändert nichts am Drehsinn.

⁴⁰Dies kann man sich anhand von (2.23) und (2.28) überlegen. Demnach ist es die E_{-1} -Komponente die zum oberen Vorzeichen in (2.85) gehört und damit zur Komponente α_{+1} der Polarisierbarkeit.

Für $\phi = 90^\circ$ erfolgt die Aufteilung in den dispersiven und den dichroitischen Anteil wie bei der Voigt-Konfiguration.

$$I_{Faraday}^{DIS} = \frac{I_0}{2} \exp\left(-\frac{\omega L}{c}(n''_- + n''_+)\right) \left\{ 1 - \cos\left[\frac{\omega L}{c}(n'_- - n'_+)\right] \right\} \quad (2.90)$$

$$I_{Faraday}^{DIC} = \frac{I_0}{2} \exp\left(-\frac{\omega L}{c}(n''_- + n''_+)\right) \left\{ \cosh\left[\frac{\omega L}{c}(n''_- - n''_+)\right] - 1 \right\} \quad (2.91)$$

Daraus wird deutlich, daß bei gekreuzten Polarisatoren n_π gegen n_+ und n_σ gegen n_- ausgetauscht werden muß, um die Gleichungen für die Voigt-Konfiguration in diejenigen für die Faraday-Konfiguration zu überführen. Das AAS-Signal mit longitudinalem Magnetfeld berechnet sich mit der Faraday-Konfiguration ohne Analysator.

$$I_{Faraday}^{AAS} = I_0 \exp\left(-\frac{\omega L}{c}(n''_- + n''_+)\right) \cosh\left[\frac{\omega L}{c}(n''_- - n''_+)\right] \quad (2.92)$$

Wie zu erwarten war, ist das AAS-Signal mit longitudinalem Feld unabhängig von der Richtung der linearen Polarisation, die das anregende Licht besitzt.

3. Methodik und Verfahren

3.1 Berechnung von 3j- und 6j-Symbolen

Für die maschinelle Berechnung der 3j- und 6j-Symbole eignen sich die Formeln von Racah ([23] und [27, Bd.III §106]), die diese auf eine Reihe mit wenigen Gliedern zurückführen. Die allgemeine Formel für die 3j-Symbole sieht zwar kompliziert aus, enthält jedoch nur elementare Rechenoperationen:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} &= \Xi(j_1 j_2 j_3 m_1 m_2 m_3) \times \\ &\times \sum_q \frac{(-)^{q+j_1-j_2-m_3}}{q!(q+j_3-j_2+m_1)!(q+j_3-j_1-m_2)!(j_1+j_2-j_3-q)!(j_1-m_1-q)!(j_2+m_2-q)!} \end{aligned} \quad (3.1)$$

mit dem Vorfaktor

$$\begin{aligned} \Xi(j_1 j_2 j_3 m_1 m_2 m_3) &\equiv \sqrt{\frac{(j_1+j_2-j_3)!(j_1-j_2+j_3)!(-j_1+j_2+j_3)!}{(j_1+j_2+j_3+1)!}} \times \\ &\times \sqrt{(j_1+m_1)!(j_1-m_1)!(j_2+m_2)!(j_2-m_2)!(j_3+m_3)!(j_3-m_3)!} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Um dies berechnen zu können, wird lediglich eine Routine für die Fakultät und eine Schleife zum Aufaddieren benötigt. Des weiteren muß man sich überlegen, wieviele Glieder die Summe, die eigentlich von $-\infty$ bis ∞ läuft, wirklich hat. Dazu muß berücksichtigt werden, daß die Fakultät einer negativen ganzen Zahl¹ entweder ∞ oder $-\infty$ ist, je nachdem, ob diese Zahl gerade oder ungerade ist. Das heißt, die Fakultät einer negativen ganzen Zahl im Nenner der rechten Seite von (3.1), läßt den betroffenen Summanden Null werden. Weil dort unter anderem $q!$ steht, kann also die Summation frühestens mit $q = 0$ beginnen. Genauso überlegt man sich auch bis zu welchem Maximalwert von q noch Summanden auftauchen können, die ungleich Null sind. Daß dies bei einem Wert von q , der groß genug ist, der Fall sein muß geht aus den Fakultäten $(\dots - q)!$ hervor. Wenn q den Wert, der durch \dots angedeutet ist, überschreitet, gibt es keine von Null verschiedenen Summanden mehr. Das bedeutet, daß die Summe nur bis zum kleinsten der Werte $j_1 + j_2 - j_3$, $j_1 - m_1$ und $j_2 + m_2$ läuft. Auf diese Weise läßt sich auch der Anfangswert q unter Umständen noch auf den größten der Werte 0 , $-j_3 + j_2 - m_1$ und $-j_3 + j_1 + m_2$ verbessern, falls eine der letzten beiden Zahlen positiv ist. Die Summe läuft also

$$\text{von } q = \text{Max} \{0, -j_3 + j_2 - m_1, -j_3 + j_1 + m_2\}$$

¹Eigentlich müßte hier die Γ -Funktion verwendet werden, für die $\Gamma(n) = (n-1)!$ gilt, falls n ganzzahlig und positiv ist.

$$\text{bis } q = \text{Min} \{j_1 + j_2 - j_3, j_1 - m_1, j_2 + m_2\} \quad (3.3)$$

Weil zu halbzahligen (ganzzahligen) Drehimpulsen j_i auch halbzahlige (ganzzahlige) z-Komponenten m_i gehören, ist die Summe und die Differenz zweier Argumente des 3j-Symbols mit demselben Index i immer ganzzahlig. Die j_i 's müssen die Dreiecksungleichung erfüllen, damit das 3j-Symbol überhaupt definiert ist (Anhang A). Deswegen sind alle Terme der Form $\pm j_1 \pm j_2 \pm j_3$ ganze Zahlen (wobei alle drei Vorzeichen unabhängig voneinander gewählt werden können). Ist eine dieser Bedingungen nicht erfüllt, so wird eine der Fakultäten im Vorfaktor ein halbzahliges oder negativ ganzzahliges Argument enthalten. Um einen Zahlenüberlauf beim Bilden der Summanden zu vermeiden, sollte die Fakultätsroutine bei einem negativen, ganzzahligen Argument nicht einfach auf \pm Maschinen-Unendlich² gesetzt werden, wie dies vielleicht naheliegend ist, da es möglicherweise mehrere Fakultäten von negativen ganzen Zahlen in nur einem Summanden gibt, die dann beim Multiplizieren (Dividieren) einen Überlauf (Unterlauf) erzeugen. Bei dem hier benutzten Verfahren wird die Fakultät einer negativen ganzen Zahl auf -1 gesetzt, um der Prozedur, die die 3j-Symbole berechnet, zu signalisieren, daß der entsprechende Summand weggelassen werden soll. Verzichtet man auf eine Überprüfung des Arguments, so könnte diese Prozedur in Pascal wie folgt aussehen:

```
function Fac(x:real):real;
var y:real;
    i,xx:integer;
begin
  if x<0 then Fac:=-1; { Fakultaet einer negativen ganzen Zahl }
  if x=0 then Fac:=1; { Fakultaet von 0 }
  if x>0 then
  begin
    xx:=round(x);
    if x<21 then
    case xx of
      1 : Fac:=1.0;
      2 : Fac:=2.0;
      3 : Fac:=6.0;
      4 : Fac:=24.0;
      5 : Fac:=120.0;
      6 : Fac:=720.0;
      7 : Fac:=5040.0;
      8 : Fac:=40320.0;
      9 : Fac:=362880.0;
     10 : Fac:=3628800.0;
     11 : Fac:=39916800.0;
     12 : Fac:=479001600.0;
     13 : Fac:=6227020800.0;
```

²Das Vorzeichen ist hierbei irrelevant, da es bei gültigen Argumenten, nur ein ± 0 in der Summe erzeugt.

```

14 : Fac:=87178291200.0;
15 : Fac:=1307674368000.0;
16 : Fac:=20922789888000.0;
17 : Fac:=355687428096000.0;
18 : Fac:=6402373705728000.0;
19 : Fac:=121645100408832000.0;
20 : Fac:=2432902008176640000.0;
end
else
begin
  y:=2432902008176640000.0;
  for i:=round(x) downto 21 do y:=y*i;
  Fac:=y;
end;
end;
end;

```

Um Zeit zu sparen und weil die Fakultät voraussichtlich sowieso nur für relativ kleine Werte berechnet wird, sind in dieser Prozedur die ersten zwanzig Fakultäten als Tabelle enthalten. Die Implementation von (3.1) in Pascal, die diese Prozedur verwendet, könnte die folgende sein:

```

function DreiJ(j1,j2,j3,m1,m2,m3:real):real;
var a,b,c,d,e,Xi,qmin,qmax,sum:real;
    x1,x2,x3,x4,x5,x6:real;
    q:integer;
begin
if (m1+m2+m3<>0) then DreiJ:=0
else
begin
  { Summation von qmin... }
  qmin:=0;
  a:=-j3+j2-m1;if a>qmin then qmin:=a;
  b:=-j3+j1+m2;if b>qmin then qmin:=b;
  { ...bis qmax }
  c:=j1+j2-j3;qmax:=c;
  d:=j1-m1;if d<qmax then qmax:=d;
  e:=j2+m2;if e<qmax then qmax:=e;
  { Vorfaktor }
  Xi:=sqrt( Fac(j1+j2-j3)*Fac(j1-j2+j3)*Fac(-j1+j2+j3)/Fac(j1+j2+j3+1)
  *Fac(j1+m1)*Fac(j1-m1)*Fac(j2+m2)*Fac(j2-m2)*Fac(j3+m3)*Fac(j3-m3) );
  sum:=0;
  for q:=round(qmin) to round(qmax) do { Summe }
  begin
    x1:=Fac(q);x2:=Fac(q-a);x3:=Fac(q-b);

```

```

x4:=Fac(c-q);x5:=Fac(d-q);x6:=Fac(e-q);
if (x1>0) and (x2>0) and (x3>0) and (x4>0) and (x5>0) and (x6>0)
then sum:=sum+Minus(q+j1-j2-m3)/(x1*x2*x3*x4*x5*x6);
end;
DreiJ:=Xi*sum;
end;
end;

```

In dieser Prozedur werden keine Fehler durch eventuell ungültige 3j-Symbole abgefangen. Um dies zu tun, müßte man lediglich prüfen, ob einer der Argumente der Fakultät von “Xi” halbzahlig oder negativ ganzzahlig ist und hätte damit alle Eingabefehler, die möglich sind, abgefangen. Die nicht abgedruckte Funktion “Minus(x)” liefert den Wert von $(-1)^X$.

Zur Berechnung der 6j-Symbole wird eine ähnliche Formel [23] [27, Bd.III §108] wie (3.1) verwendet:

$$\begin{aligned}
\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{array} \right\} &= \Delta(j_1 j_2 j_3) \Delta(j_1 j_5 j_6) \Delta(j_4 j_2 j_6) \Delta(j_4 j_5 j_3) \times \\
&\times \sum_q \frac{(-)^q}{(q-j_1-j_2-j_3)!(q-j_1-j_5-j_6)!(q-j_4-j_2-j_6)!(q-j_4-j_5-j_3)!} \\
&\times \frac{(q+1)!}{(j_1+j_2+j_4+j_5-q)!(j_2+j_3+j_5+j_6-q)!(j_3+j_1+j_6+j_4-q)!} \quad (3.4)
\end{aligned}$$

$$\text{mit} \quad \Delta(abc) \equiv \sqrt{\frac{(a+b-c)!(a-b+c)!(-a+b+c)!}{(a+b+c+1)!}} \quad (3.5)$$

Die Vorfaktoren $\Delta(abc)$ repräsentieren, wie bei der Berechnung der 3j-Symbole der erste Faktor in Ξ , die Dreiecksungleichungen, die erfüllt sein müssen, damit das 6j-Symbol überhaupt definiert (ungleich Null) ist. Falls eine der geforderten Dreiecksungleichungen nicht erfüllt ist oder nur ein oder alle drei j 's in $\Delta(abc)$ halbzahlig sind, gibt es negative ganzzahlige oder halbzahlige Argumente der Fakultäten in $\Delta(abc)$. Die Grenzen der Summation finden sich durch dieselben Betrachtungen wie bei der Berechnung der 3j-Symbole.

$$\begin{aligned}
\text{von} \quad q &= \text{Max} \{ j_1 + j_2 + j_3, j_1 + j_5 + j_6, j_4 + j_2 + j_6, j_4 + j_5 + j_3 \} \\
\text{bis} \quad q &= \text{Min} \{ j_1 + j_2 + j_4 + j_5, j_2 + j_3 + j_5 + j_6, j_3 + j_1 + j_6 + j_4 \} \quad (3.6)
\end{aligned}$$

Eine Funktion in Pascal, die bei einer ungültigen Eingabe das Ergebnis auf Null setzt, könnte wie folgt aussehen:

```

function SechsJ(j1,j2,j3,j4,j5,j6:real):real;
label ende;

```

```

var a,b,c,d,e,f,g,sum,qmin,qmax:real;
    x1,x2,x3,x4,x5,x6,x7:real;
    q:integer;

function dungl(a,b,c:real):boolean;
{ ueberprueft ob a,b,s die Dreiecksungleichung erfuellen }
begin
    dungl:=true;
    if (b<abs(a-c)) or (b>a+c) then dungl:=false;
    { Ein oder drei halbzahlige Argumente : }
    if trunc(a+b+c)<>a+b+c then dungl:=false;
end;

begin
    { Dreiecksungleichungen ueberpruefen }
    if not dungl(j1,j2,j3) then begin SechsJ:=0;goto ende;end;
    if not dungl(j4,j5,j3) then begin SechsJ:=0;goto ende;end;
    if not dungl(j1,j5,j6) then begin SechsJ:=0;goto ende;end;
    if not dungl(j4,j2,j6) then begin SechsJ:=0;goto ende;end;
    { Summation von qmin... }
    a:=j1+j2+j3; qmin:=a;
    b:=j1+j5+j6; if b>qmin then qmin:=b;
    c:=j4+j2+j6; if c>qmin then qmin:=c;
    d:=j4+j5+j3; if d>qmin then qmin:=d;
    { ...bis qmax }
    e:=j1+j2+j4+j5;qmax:=e;
    f:=j2+j3+j5+j6;if f<qmax then qmax:=f;
    g:=j3+j1+j6+j4;if g<qmax then qmax:=g;
    { Summe }
    sum:=0;
    for q:=round(qmin) to round(qmax) do
    begin
        x1:=Fac(q-a);x2:=Fac(q-b);x3:=Fac(q-c);x4:=Fac(q-d);
        x5:=Fac(e-q);x6:=Fac(f-q);x7:=Fac(g-q);
        if (x1>0) and (x2>0) and (x3>0) and (x4>0)
        and (x5>0) and (x6>0) and (x7>0) then
            sum:=sum+Minus(q)*Fac(q+1)/(x1*x2*x3*x4*x5*x6*x7);
        end;
        SechsJ:=sum*sqrt(dd(j1,j2,j3)*dd(j1,j5,j6)*dd(j4,j2,j6)*dd(j4,j5,j3));
    ende:
end;

```

Die Funktion “Fac(x)”, die die Fakultät berechnet, ist genau wie die Funktion “Minus(x)” dieselbe wie sie schon für die Berechnung der 3j-Symbole benutzt wurde. Die Funktion “dd(abc)”, die die Faktoren $\Delta(abc)$ liefert, wurde nicht abgedruckt.

3.2 Besetzung der Matrix $\langle JIm_Jm_I|H|JIm'_Jm'_I\rangle$

Um die Matrix des Hamilton-Operators H mit den Matrixelementen (2.68) zu füllen, läßt sich die folgende Prozedur verwenden.

```

procedure setmatrix(var H:Hamiltonian;I,J,AF,BF,B,gJ:real);
var m,n:integer;
    mj1,mj2,mi1,mi2,F,sj:real;
begin
  sj:=SechsJ(1,J,J,J,1,2);
  sj:=sj*SechsJ(1,I,I,I,1,2);
  mj1:=-J;m:=1;
  repeat
    mi1:=-I;
    repeat
      mj2:=-J;n:=1;
      repeat
        mi2:=-I;
        repeat
          H[m,n]:=delta(mi1,mi2)*delta(mj1,mj2)*B*mb*gj*mj1;
          if (I>0) and (J>0) then
            H[m,n]:=H[m,n]+AF*Minus(mj2+mi1+J+I)
              *sqrt(J*(J+1)*(2*J+1)*I*(I+1)*(2*I+1))
              *DreiJ(J,1,J,mj2,mj1-mj2,-mj1)
              *DreiJ(I,1,I,mi2,mj2-mj1,-mi1);
          if (I>0.5) and (J>0.5) then
            H[m,n]:=H[m,n]+BF*Minus(mj2+mi1-J-I)*15/2
              *((2*J+1)*(J+1)*(2*I+1)*(I+1))/((2*J-1)*(2*I-1))
              *DreiJ(J,2,J,mj2,mj1-mj2,-mj1)
              *DreiJ(I,2,I,mi2,mj2-mj1,-mi1)*sj;
          n:=n+1;
          mi2:=mi2+1;
        until mi2=I+1;
      until mj2=J+1;
    until mj2=J+1;
  until mj2=J+1;
  m:=m+1;
  mi1:=mi1+1;
until mi1=I+1;
mj1:=mj1+1;
until mj1=J+1;
end;

```

Die Zuweisung $H[m,n] = \langle I, J, mi1, mj1 | \mathbf{H} | I, J, mi2, mj2 \rangle$ geschieht hierbei durch einfaches Durchzählen der Indizes m und n . Die Zuordnung dieser Indizes zu den Quantenzahlen erfolgt dann nach dem Schema in (2.67). Die nicht wiedergegebene Funktion

“Minus(x)” ist bereits bei der Berechnung der 3j- und 6j-Symbole verwendet worden (Abschnitt 3.1). Die Funktion “delta(i,j)” berechnet den Wert des Kronecker-Symbols $\delta_{i,j}$. Beim Aufruf der Prozedur werden neben dem Magnetfeld B , dem g_J -Faktor und den Drehimpulsquantenzahlen J und I , auch die A- und B-Faktoren in AF und BF übergeben. Die Einheit der Matrixelemente ist dann diejenige, die für AF und BF vereinbart wurde. Der Datentyp “Hamiltonian”, der im Argument der Prozedur verwendet wird, um einen Zeiger auf die Matrize H zu übergeben, sollte im Deklarationsteil des Hauptprogramms als

```
type Hamiltonian = Array [1..n,1..n] of real;
```

definiert sein.

3.3 Bestimmung der Eigenvektoren und der Eigenwerte von \hat{H}

Die Eigenvektoren mit den dazugehörigen Eigenwerten der Matrix H des Hamilton-Operators (2.68) sind durch die Lösungen des Gleichungssystems

$$\hat{H}\vec{\Phi} = \omega\vec{\Phi} \quad (3.7)$$

für $\vec{\Phi}$ und ω definiert. Das Gleichungssystem kann nur eine (nichttriviale) Lösung besitzen, falls

$$\det |\hat{H} - \omega\mathbb{1}| = 0 \quad (3.8)$$

gilt. Wird dies vorausgesetzt, so folgt, daß es soviele (nicht notwendigerweise verschiedene) Eigenwerte geben muß, wie die Dimension der Matrix, bzw. der Grad der charakteristischen Gleichung (3.8) angibt. Im vorliegenden Fall ist dies $d \equiv (2J + 1)(2I + 1)$. Werden die Eigenvektoren als Koordinatensystem zur Darstellung verwendet, so hat \hat{H} nur auf der Hauptdiagonalen von Null verschiedene Elemente. Diese sind die Eigenwerte. Das bedeutet, daß es eine Drehung des abstrakten Zustandsraums, repräsentiert durch \hat{R} , geben muß für die

$$\hat{R}^{-1}\hat{H}\hat{R} = \begin{pmatrix} \omega_1 & & & 0 \\ & \omega_2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \omega_d \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

gilt, die also \hat{H} diagonalisiert. In den Spalten von \hat{R} stehen dabei die gesuchten Eigenvektoren von \hat{H} . Bei dem Jacobi-Verfahren wird dies angewendet, um durch sukzessive Drehungen des Raums, $\hat{P}(p, q)$, jeweils ein nichtdiagonal-Element ($p \neq q$), H_{pq} , Null zu

Hierbei wurde vorausgesetzt, daß \hat{H} eine symmetrische Matrix ist. Daß dies der Fall ist, läßt sich einfach durch Vertauschen der gestrichenen und ungestrichenen Größen in (2.68) nachprüfen, bzw. folgt direkt daraus, daß der Hamilton-Operator hermitesch und reell ist. Die Gleichungen für die Zeilen p und q ergeben sich demnach durch das Vertauschen aller Indexpaare in jeder Gleichung, denn durch die Transformation (3.11) bleibt \hat{H} symmetrisch. Fordert man jetzt $H'_{pq} = 0$, so ergibt sich daraus eine Gleichung für c und s :

$$t^2 + 2t\theta - 1 = 0 \quad \text{mit} \quad t \equiv \frac{s}{c} \quad \theta \equiv \frac{H_{qq} - H_{pp}}{2H_{pq}} \quad (3.15)$$

Zusammen mit $c^2 + s^2 = 1$ ergeben sich daraus zwei Lösungen für c und s . Wird diejenige gewählt, für die t betragsmäßig den kleineren Wert bekommt, so gewinnt das Verfahren einiges an Stabilität.

$$t = \text{Min} \left\{ -\theta \pm \sqrt{\theta^2 + 1} \right\} = \frac{\text{sgn}(\theta)}{|\theta| + \sqrt{\theta^2 + 1}} \quad \text{mit} \quad \text{sgn}(\theta) = \begin{cases} -1 & \text{für } \theta < 0 \\ +1 & \text{für } \theta \geq 0 \end{cases} \quad (3.16)$$

Sollte θ jedoch so groß sein, daß die Berechnung von θ^2 einen Überlauf erzeugen würde, so wird $t = 1/2\theta$ gesetzt. Feststellen läßt sich dies durch den Vergleich von Nenner und Zähler in der Definition von θ , indem man überprüft, ob sich durch Addieren des 100-fachen Werts von $2H_{pq}$ zu $H_{pp} - H_{qq}$ dessen Wert verändert. Definiert man weiter noch

$$\tau \equiv \frac{s}{1+c} = \frac{1-c}{s} \quad (3.17)$$

so wird aus den Gleichungen (3.13) und (3.14):

$$H'_{rp} = H_{rp} - s(H_{rq} + \tau H_{rp}) \quad H'_{rq} = H_{rq} + s(H_{rp} - \tau H_{rq}) \quad \text{für} \quad r \neq p, q \quad (3.18)$$

und für $r = p, r = q$:

$$H'_{pp} = H_{pp} - tH_{pq} \quad (3.19)$$

$$H'_{qq} = H_{qq} + tH_{pq} \quad (3.20)$$

$$H'_{pq} = 0 \quad (3.21)$$

Dabei ergibt sich (3.19) und (3.20) durch die Verwendung von (3.21) zusammen mit der letzten Gleichung in (3.14). Der Vorteil, die Gleichungen³ in dieser Form zu verwenden, und nicht wie in (3.13) und (3.14), besteht darin, daß jede der zu berechnenden Größen der linken Seite, sich aus seinem alten Wert plus einer Korrektur errechnet und H'_{pq} seinen theoretischen Wert zugewiesen bekommt. Dies macht die Gleichungen (3.18) bis (3.21), obwohl mathematisch äquivalent, unempfindlicher gegenüber Rundungsfehlern. Für die Akkumulation der Drehmatrizen wird beim Beginn des Programms eine $d \times d$ Einheitsmatrix $\hat{E}V$ erzeugt und dann mit

$$EV'_{r,p} = cEV_{r,p} - sEV_{r,q} \quad EV'_{r,q} = sEV_{r,p} + cEV_{r,q} \quad (3.22)$$

³Auch hier ergeben sich die neuen Werte für die Spalten durch Vertauschen der Indexpaare in allen Gleichungen.

nach jeder Rotation aktualisiert.

Durch die wiederholte Anwendung auf alle nichtdiagonal-Elemente konvergiert

$$\begin{aligned} \hat{H} &\longrightarrow \hat{P}(p_1, q_1)^{-1} \hat{H} \hat{P}(p_1, q_1) \longrightarrow \hat{P}(p_2, q_2)^{-1} \hat{P}(p_1, q_1)^{-1} \hat{H} \hat{P}(p_1, q_1) \hat{P}(p_2, q_2) \\ &\longrightarrow \hat{P}(p_3, q_3)^{-1} \hat{P}(p_2, q_2)^{-1} \hat{P}(p_1, q_1)^{-1} \hat{H} \hat{P}(p_1, q_1) \hat{P}(p_2, q_2) \hat{P}(p_3, q_3) \dots \end{aligned} \quad (3.23)$$

die symmetrische Matrix \hat{H} gegen die Diagonalmatrix ihrer Eigenwerte. Dies ist der Fall, obwohl jede Drehung die Nullsetzungen der Vorangegangenen, zumindest teilweise, rückgängig macht. Man sieht dies an der Summe der Absolutquadrate aller Nichtdiagonalelemente, die nach jedem Schritt um $-2|H_{pq}|^2$ abnimmt, also eine monoton fallende, nach unten beschränkte Folge darstellen. Die akkumulierten Drehmatrizen

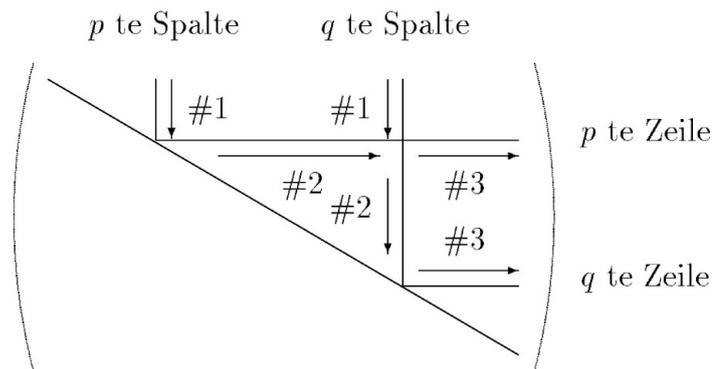
$$\prod_{i=1}^{\infty} \hat{P}(p_i, q_i) = \hat{R}, \quad (3.24)$$

wobei man am besten mit der Einheitsmatrix beginnt, enthalten in ihren Spalten die Eigenvektoren. Bei diesem Verfahren werden nur Elemente der Matrix \hat{H} benötigt, die oberhalb (oder unterhalb) der Hauptdiagonalen (einschließlich) liegen. Diese werden dadurch auch überschrieben. Das stört jedoch nicht, da der Hamilton-Operator danach nicht mehr benötigt wird.

Bei der Umsetzung durch ein Programm, muß man sich überlegen, in welcher Reihenfolge die Nichtdiagonalelemente Null gesetzt werden sollen. Der ursprüngliche Algorithmus von Jacobi setzte immer das betragsmäßig größte Element auf Null. Dies ist jedoch für ein Computer-Programm keine gute Strategie, da die Suche allein schon mehr Zeit kosten würde, als man dadurch gewinnt. Es ist daher günstiger irgendeine Reihenfolge zu wählen, als nach dem Betragsgößten Element zu suchen. Verwendet man nur eine Matrize um Speicherplatz zu sparen, so müssen die Gleichungen (3.18) bis (3.21) so angewendet werden, daß alle benötigten, ungestrichenen Elemente noch zur Verfügung stehen, wenn sie benötigt werden. Ein Prozedur, die die Transformationen in der in Abb. 3.1 angedeuteten Reihenfolge durchführt, ist die folgende, wobei sich die Nummern auf diejenigen im Quellcode beziehen. Bei der nun folgenden Prozedur werden die Elemente unterhalb der Hauptdiagonalen weder benutzt noch verändert. Das heißt, die komplette Matrix ist auch nach der Diagonalisierung reproduzierbar.

```

procedure Jacobi(var H,EV: Hamiltonian; d: integer);
var j,q,p:integer;
    theta,tau,t,s,c:real;
    Sum_neu,Sum_alt,z2,z1:real;
begin
  { EV soll die Drehmatrizen akkumulieren entpricht also am Ende R }
  for p:=1 to d do { EV mit Einheitsmatrix besetzen }
  begin
    for q:=1 to d do EV[p,q]:=0;
  
```

Abbildung 3.1: Reihenfolge der Transformation der Elemente von \hat{H}

```

EV[p,p]:=1;
end;
{Betragsquadrate der Diagonalelemente summieren }
Sum_neu:=0;for j:=1 to d do Sum_neu:=Sum_neu+sqr(H[j,j]);
repeat { Hauptschleife, wiederholen bis Diagonalelemente konstant }
  Sum_alt:=Sum_neu; { letzte Summe in Sum_alt merken }
  for p:=1 to d-1 do for q:=p+1 to d do
  begin
    z1:=100*abs(H[p,q]);
    if H[p,q]<>0 then
    begin
      z2:=H[q,q]-H[p,p]; { H[q,q]-H[p,p] >> H[p,q] ? }
      if abs(z2)+z1 = abs(z2) then t:=H[p,q]/z2
      else
      begin
        theta:=z2/H[p,q]/2;
        t:=1/(abs(theta)+sqrt(1.0+sqr(theta)));
        if theta < 0 then t:=-t
      end;
      c:=1/sqrt(1+sqr(t));
      s:=t*c;
      tau:=s/(1.0+c);
      z2:=t*H[p,q];
      H[p,p]:=H[p,p]-z2;
      H[q,q]:=H[q,q]+z2;
      H[p,q]:=0;
      for j:=1 to p-1 do { Transformation #1 }
      begin
        z1:=H[j,p];z2:=H[j,q];
        H[j,p]:=z1-s*(z2+z1*tau);

```

```

      H[j,q]:=z2+s*(z1-z2*tau)
    end;
  for j:=p+1 to q-1 do { Transformation #2 }
  begin
    z1:=H[p,j];z2:=H[j,q];
    H[p,j]:=z1-s*(z2+z1*tau);
    H[j,q]:=z2+s*(z1-z2*tau)
  end;
  for j:=q+1 to d do { Transformation #3 }
  begin
    z1:=H[p,j];z2:=H[q,j];
    H[p,j]:=z1-s*(z2+z1*tau);
    H[q,j]:=z2+s*(z1-z2*tau)
  end;
  for j:=1 to d do { Drehmatrizen akkumulieren }
  begin
    z1:=EV[j,p];z2:=EV[j,q];
    EV[j,p]:=z1-s*(z2+z1*tau);
    EV[j,q]:=z2+s*(z1-z2*tau)
  end;
end;
end;
Sum_neu:=0;for j:=1 to d do Sum_neu:=Sum_neu+sqr(H[j,j]);
until Sum_neu=Sum_alt;
{ Abbrechen wenn sich die Diagonalelemente nicht mehr aendern }
end;

```

Der Datentyp “Hamiltonian”, der im Argument der Prozedur verwendet wird, um die Matrizen \hat{H} und \hat{EV} zu übergeben, ist im Abschnitt 3.2 erläutert. Fertige Routinen, teilweise mit einigen Verbesserungen, die das Jacobi-Verfahren verwenden, findet man auch in [28] (Pascal) und in [29, 30] (Fortran).

3.4 Berechnung der Frequenzen und Intensitäten der HFS-Komponenten

Um mit (2.69) den Brechungsindex der verschiedenen Polarisationen zu bestimmen, müssen die folgenden Matrixelemente von (2.71) aus den durch die Diagonalisierung von (2.68) gewonnenen Zuständen berechnet werden:

$$\left| \sum_{m_J m_I} \Phi_{m_J, m_I}^{e,i} \Phi_{m_J-q, m_I}^{g,j} (-)^{J_e-m_J} \begin{pmatrix} J_e & 1 & J_g \\ -m_J & q & m_J-q \end{pmatrix} \right|^2 \quad (3.25)$$

Die Indizes e und g an den Entwicklungskoeffizienten kennzeichnen den angeregten Zustand und den Grundzustand. Die folgende Prozedur berechnet die relativen Intensitäten

der Hyperfeinübergänge $|\Phi^{g,i}\rangle \rightarrow |\Phi^{e,j}\rangle$ und deren Lage im Spektrum. Dazu wird die in Abschnitt 3.3 beschriebene Diagonalisierungsprozedur verwendet. Diese liefert auch die Positionen der Komponenten im Spektrum, die als Abweichung vom Linienschwerpunkt angegeben werden, wobei ein Offset `isover` aufaddiert werden kann, um die Linienisotopieverschiebung⁴ zu berücksichtigen. Beim Aufruf werden die Quantenzahlen des angeregten Zustands und des Grundzustands Jg, Lg, Sg, Je, Le, Se , und die Hyperfeinstrukturkonstanten Ag, Bg, Ae, Be , sowie der Kernspin I und die Magnetfeldstärke B übergeben. Die Prozedur speichert das Ergebnis in `pos[i,q]` und `int[i,q]` ab, wobei i die Komponente und $q = (-1, 0, +1) = (\sigma^-, \pi, \sigma^+)$ die Polarisation angibt. Die Anzahl der gefundenen Komponenten, die eine in der Prozedur festgelegte Intensitätsgrenze überschreiten, wird in `anz[q]` abgespeichert. Dieses Array enthält beim Aufruf die Werte, bei denen losgezählt werden soll. So ist es möglich, die Prozedur für mehrere Isotope nacheinander aufzurufen, um die Komponenten und Intensitäten in `pos[i,q]` und `int[i,q]` zuzufügen. Beim ersten Aufruf muß `anz[q]` in allen drei Komponenten den Wert Null enthalten. Außerdem gibt es noch ein Feld `II[i,q]`, in dem die Werte $(2I + 1)$ des gerade berechneten Isotops vermerkt werden. Dies ist wichtig, da in (2.69) für jede Komponente der dazugehörige Kernspin benötigt wird. Um die relative Häufigkeit der Isotope zu berücksichtigen, wird der Wert `R` übergeben, mit dem alle Intensitäten gewichtet werden. In gJg und gJe werden entweder experimentelle g -Faktoren übergeben oder, bei der Übergabe eines negativen Werts, die Prozedur veranlaßt, die Landschen g -Faktoren selbst zu berechnen.

```

procedure Linien(I, Jg, Je, Lg, Le, Sg, Se, Ag, Ae, Bg, Be, gJe, gJg, B, R, isover:real;
    var H, EVg, EVe:hamiltonian;
    var EWg, EWe:state;
    var pos, int, II:uebergaenge;
    var anz:intarray3;min_int:real);
var Summe, mj, z:real;
    q:shortint;
    de, dg, l1, l2, k1, k2, zaehler:integer;
begin
    if (gJg<0) then if (Jg>0) then
        gJg:=1+(Jg*(Jg+1)+Sg*(Sg+1)-Lg*(Lg+1))/2/Jg/(Jg+1) else gJg:=0;
    if (gJe<0) then if (Je>0) then
        gJe:=1+(Je*(Je+1)+Se*(Se+1)-Le*(Le+1))/2/Je/(Je+1) else gJe:=0;
    { Grundzustand }
    dg:=round((2*Jg+1)*(2*I+1));
    SetMatrix(H, I, Jg, Ag, Bg, B, gJg); { H fuer Grundzustands besetzen }
    Jacobi(H, EVg, EWg, dg);           { H diagonalsieren, EW->EWg, EV->EVg }
    { angeregter Zustand }
    de:=round((2*Je+1)*(2*I+1));
    SetMatrix(H, I, Je, Ae, Be, B, gJe); { H fuer angeregten Zustands besetzen }
    Jacobi(H, EVe, EWe, de);           { H diagonalsieren, EW->EWe, EV->EVe }

```

⁴Das ist die Verschiebung der Komponenten zweier Isotope, die übrig bleibt, wenn die A- und B-Faktoren Null gesetzt werden.

```

{ Uebergangsintensitaeten und Frequenzen ausrechnen }
q:=-1;
repeat
  zaehler:=anz[q];
  for k1:=1 to de do for k2:=1 to dg do
  begin
    Summe:=0;
    for l1:=1 to de do
    begin
      mj:=MJ(l1,I,Je);
      l2:=Index(MI(l1,I),mj-q,I,Jg);
      if (l2>0) and (l2<=dg) then
      begin
        z:=EVg^[l2,k2]*EVe^[l1,k1];
        if z<>0 then
          Summe:=Summe+Minus(Je-mj)*DreiJ(Je,1,Jg,-mj,q,mj-q)*z;
        end;
      end;
    end;
    if sqr(Summe)>min_int then { Grenzwert fuer die Intensitaet }
    begin
      zaehler:=zaehler+1;
      int^[zaehler,q]:=sqr(Summe)*R;
      pos^[zaehler,q]:=(EWe^[k1]-EWg^[k2])/hq/2/pi+isover;
      II^[zaehler,q]:=round(2*I+1);
    end;
  end;
  anz[q]:=zaehler;
  q:=q+1;
until q>1;
end;

```

Die Zeiger auf die Variablen H , EVg , EVe , EWg , EWe , pos , int , II und anz werden im Argument der Prozedur übergeben, damit ihre Werte eventuell an anderer Stelle benutzt werden können. Es würde aber auch reichen, nur die Intensitäten und Positionen im Spektrum zu übergeben, falls dies die einzig benötigten Größen sind. Die Typen “state”, “Uebergänge” und “intarray3” sollten im Hauptprogramm wie folgt definiert sein:

```

type state = array[1..NMAX] of real;
   Uebergänge = array[1..UEMAX,-1..1] of real;
   intarray3 = array[-1..1] of integer;

```

Der Typ “Hamiltonian” wurde bereits im Abschnitt 3.2 erwähnt. Um die Zuordnung der Indizes des Hamilton-Operators und der Zustandsvektoren zu den Quantenzahlen m_J und m_I und umgekehrt zu vereinfachen, benutzt die Prozedur “Linien” zwei der drei folgenden Funktionen, die diese Umrechnung in beiden Richtungen übernehmen.

m_I aus dem Index k und dem Kernspin I berechnen:

```
function MI(k:integer;I:real):real;
begin
  MI:=(k-1) mod round(2*I+1)-I;
end;
```

m_J aus dem Index k , dem Kernspin I und dem Hüllendrehimpuls J berechnen:

```
function MJ(k:integer;I,J:real):real;
begin
  MJ:=(k-1) div round(2*I+1)-J;
end;
```

Den Index aus m_I , m_J , dem Kernspin I und dem Hüllendrehimpuls J berechnen:

```
function Index(MI,MJ,I,J:real):integer;
begin
  Index:=round((MJ+J)*(2*I+1)+MI+I+1);
end;
```

3.5 Die Plasmadispersionsfunktion

Das spektrale Profil der Plasmadispersionsfunktion

$$Z(z) \equiv i\sqrt{\pi}W(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\left(\frac{\omega_0-\omega'_0}{\delta}\right)^2} d\omega'_0}{\omega'_0 - \omega - i\Gamma/2} \quad \text{mit} \quad z = \frac{\omega - \omega_0}{\delta} + i\frac{\Gamma}{2\delta} \quad (3.26)$$

also die dopplerverbreiterte Lorentz-Kurve (vgl. 2.38), tritt gewöhnlich bei der Spektroskopie von Gasen auf. Es kann jedoch vorkommen, daß die Lorentzbreite und die Dopplerverbreiterung (Gauß-Verteilung)

$$\Delta_{FWHM}^L = \frac{\Gamma}{2\pi} \quad \Delta_{FWHM}^G = \frac{\delta\sqrt{\ln 2}}{\pi} = \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{Mc^2}} \frac{\omega_0}{\pi} \quad (3.27)$$

(beides in Hz) von sehr unterschiedlicher Größenordnung sind. Im Grenzfall verschwindender Breite konvergiert sowohl die Lorentz- als auch die Gauß-Verteilung gegen die δ -Funktion, so daß die Integration des Imaginärteils (Absorption) in (3.26) nur den jeweils anderen Beitrag übrig läßt. Für Fälle mit vergleichbaren Breiten, muß allerdings mit dem nicht analytisch lösbaren Integral gearbeitet werden. Dazu wird ein Algorithmus verwendet, der die komplexe Fehlerfunktion $W(z)$ berechnet.

3.5.1 Berechnung der komplexen Fehlerfunktion

Grundlage des hier kurz erläuterten Algorithmus zur Berechnung von $W(z)$ ist eine Arbeit von W.Gautschi [17]. Dieser unterteilt den ersten Quadranten der komplexen Ebene der Argumente, um eine möglichst effektive Berechnung zu ermöglichen. Nutzt man nämlich die Symmetrierelationen

$$W(-z) = 2 \exp(-z^2) - W(z) \qquad W(z^*) = W^*(-z) \qquad (3.28)$$

so werden die Funktionswerte von $W(z)$ nur im ersten Quadranten⁵ benötigt. Eine Möglichkeit zur Berechnung von $W(z)$ bietet die Kettenbruchentwicklung [14, Abschn.7.1.14]:

$$W(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cfrac{1}{-iz + \cfrac{1/2}{-iz + \cfrac{2/2}{-iz + \cfrac{3/2}{-iz + \dots}}}} \qquad (3.29)$$

Als Rekursion mit dem Abbruch beim ν -ten Bruch stellt sich dies wie folgt dar:

$$r_\nu = 0, \quad r_{j-1} = \frac{1/2}{-iz + (j+1)r_j}, \quad j = \nu, \nu-1, \dots, 0 \quad \implies \quad W(z) \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} r_{-1} \qquad (3.30)$$

Das \approx soll hierbei, wie auch im folgenden, andeuten, daß die Gleichheit der Ausdrücke auf der linken und rechten Seite erst im Limes $\nu \rightarrow \infty$ erreicht wird. Die Konvergenz des Kettenbruchs ist scheinbar um so besser, je größer der Betrag von z ist. Dies stimmt auch, solange z nicht rein reell ist, dann konvergiert der Kettenbruch zwar, aber nicht zum richtigen Funktionswert. Falls jedoch bei festem ν für reelles z , $\text{Re}(z) \rightarrow \infty$, dann ergibt sich eine Abweichung zum gesuchten Funktionswert, der von der Größenordnung des Fehlers ist, der durch den Abbruch des Kettenbruchs gemacht wird. Das heißt, (3.29) ist brauchbar im 1.Quadranten⁶, einschließlich der reellen Achse, solange $\text{Re}(z) > x_0$ und $\text{Im}(z) > y_0$ für gewisse Werte von x_0 und y_0 . Die numerischen Werte von x_0 und y_0 sind, unter der Forderung, daß der berechnete Funktionswert beim Abbruch des Kettenbruchs (3.30) bei $\nu = 8$, eine absolute Genauigkeit von 10 Stellen nach dem Komma besitzen soll, von Gautschi numerisch bestimmt worden:

$$x_0 = 5,33 \qquad y_0 = 4,29 \qquad (3.31)$$

Innerhalb des Rechtecks, das aus $\text{Re}(z) < x_0$ und $\text{Im}(z) < y_0$ im ersten Quadranten gebildet wird, ist die Kettenbruchentwicklung nicht effektiv. In diesem Bereich wird daher

⁵Bei der speziellen Anwendung hier ist $\text{Im}(z) > 0$, der zu schildernde Algorithmus ist jedoch für alle z gültig.

⁶Weitere Möglichkeiten zur Berechnung ist die N -Punkt Gauß-Hermite Integration von (2.39), welche für $N = \nu + 1$ vollkommen äquivalent zur Kettenbruchentwicklung ist, und die Entwicklung des Integranden in eine Laurent-Reihe mit anschließender gliedweiser Integration. Letztere konvergiert allerdings langsamer als die Kettenbruchentwicklung.

die Taylor-Entwicklung von $W(z)$ um den Punkt $z + ih$, mit noch zu bestimmenden h verwendet⁷.

$$W(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{W^{(k)}(z + ih)}{k!} (-ih)^k \approx \sum_{k=0}^N \frac{W^{(k)}(z + ih)}{k!} (-ih)^k \quad (3.32)$$

Wird $h > 0$ gewählt, so ist es möglich, mit Hilfe der Werte r_j eine Beziehung⁸ zwischen dem $k - 1$ ten und dem k ten Term der Summe (3.32) anzugeben [17].

$$2ik r_{k-1} W^{(k-1)}(z) \approx W^{(k)}(z) \quad (3.33)$$

Wird in (3.30) z durch $z + ih$ ersetzt, so gilt die letzte Beziehung natürlich auch für dieses Argument. Dann kann der k -te Summand der Taylor-Reihe aus dem vorangegangenen $k - 1$ -ten durch die einfache Multiplikation mit $2hr_{k-1}$ berechnet werden, während der nullte Term durch $W(z + ih) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} r_{-1}$ gegeben ist. Man könnte also die Rekursion (3.30) wie folgt abändern,

$$r_{\nu} = 0 \quad r_{j-1} = \frac{1/2}{h - iz + (j+1)r_j} \quad j = \nu, \nu - 1, \dots, 0 \quad (3.34)$$

$$t_0 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} r_{-1} \quad t_k = 2h r_{k-1} t_{k-1} \quad k = 1, \dots, N \quad (3.35)$$

wobei im Falle von $\text{Re}(z) > x_0$ und/oder $\text{Im}(z) > y_0$ nur die erste Zeile, und zwar mit $h = 0$, ausgeführt wird, damit sich wieder (3.30) ergibt. Liegt das Argument z innerhalb des Bereichs, in dem die Kettenbruchentwicklung nicht besonders effektiv ist, werden mit $h > 0$, beide Teile ausgeführt, wobei das Endergebnis dann durch die Summe der Terme von (3.32), also durch $W(z) \approx \sum_k t_k$, gegeben ist. Dieser Algorithmus hat soweit den Vorteil, daß er besonders effektiv für alle Argumente des 1. Quadranten ist und ein einziger Algorithmus (mit $h = 0$ oder mit $h > 0$) dafür ausreichend ist. Er hat jedoch noch den Nachteil, daß es zwei Summen gibt, von denen die eine aufsteigende Indizes, und die andere absteigende hat. Das bedeutet, daß zwei Schleifen zur Programmierung notwendig wären und es ein "Array" geben muß, in dem die Werte r_j zwischengelagert werden. Dies läßt sich verhindern, wenn die Terme der Taylor-Reihe in absteigender Reihenfolge aufsummiert werden:

$$s_N = 0 \quad s_{j-1} = r_{j-1} ((2h)^j + s_j) \quad j = N, N - 1, \dots, 0 \quad (3.36)$$

$$W(z) \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} r_{-1} \quad \text{für } h = 0 \quad \text{und} \quad W(z) \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} s_{-1} \quad \text{für } h > 0 \quad (3.37)$$

Daß $2/\sqrt{\pi} s_{-1}$ mit der Summe $\sum_k t_k$ übereinstimmt, sieht man durch explizites Hinschreiben der ersten paar Terme. Der verwendete Algorithmus arbeitet mit den Gleichungen (3.34), (3.36) und (3.37) bei einer bestimmten Wahl der Parameter h , N und ν , falls

⁷Die Entwicklung um z liefert lediglich $W(z) = W(z)$, hilft also nicht sehr viel weiter.

⁸Diese Beziehung stimmt nur für $\text{Im}(z) > 0$, daher $h > 0$.

die Taylor-Reihe und nicht die Kettenbruchentwicklung verwendet wird. Diese Parameter wurden von Gautschi numerisch so bestimmt, daß sich die geforderte absolute Genauigkeit von 10 Dezimalstellen hinter dem Komma auch innerhalb des Bereichs ergibt, in dem die Taylor-Entwicklung verwendet wird. Die restlichen Freiheitsgrade wurden dazu genutzt, um die durchschnittlich benötigte Rechenzeit zu minimieren,

$$h = 1,6 s(z) \quad N = \{6 + 23 s(z)\} \quad \nu = \{9 + 21 s(z)\} \quad (3.38)$$

$$\text{mit} \quad s(z) = \left(1 - \frac{\text{Im}(z)}{4,29}\right) \sqrt{1 - \left(\frac{\text{Re}(z)}{5,33}\right)} \quad (3.39)$$

wobei automatisch sichergestellt ist, daß $\nu > N$ ist, damit auch alle Terme in der Taylor-Entwicklung berechnet werden können. Durch die Klammern { und } soll zum Ausdruck gebracht werden, daß hier die nächstgelegene ganze Zahl gemeint ist. Diese Parameterwahl ist diejenige für $\text{Re}(z) < x_0$ und $\text{Im}(z) < y_0$. Liegt z außerhalb dieses Bereichs, so wird nach wie vor die Kettenbruchentwicklung verwendet:

$$h = N = 0 \quad \nu = 8 \quad (3.40)$$

Ein Pascal-Programm, das mit diesem Algorithmus die komplexe Fehlerfunktion im ersten Quadranten berechnet, könnte wie folgt aussehen:

```

procedure w(var x,y:real);
const wpi:real=1.12837916709551; { = 2/sqrt(pi) }
var  lambda,h,h2,s,s_re,s_im,c,c_re,c_im,r_re,r_im,jp1:real;
     nu,N,j:integer;
     kettnbr:boolean;
begin
  if (y>=4.29) or (x>=5.33) then
  begin
    { Kettenbruchentwicklung verwenden }
    h:=0;N:=0;nu:=8;lambda:=0;kettnbr:=true;
  end
  else
  begin
    { Taylor-Entwicklung verwenden }
    s:=(1.0-y/4.29)*sqrt(1.0-sqr(x)/28.41);
    h:=1.6*s;h2:=2*h;
    N:=6+round(23*s);
    nu:=9+round(21*s);
    lambda:=exp(N*ln(h2)); { = (2h)^N }
    kettnbr:=(h=0) or (lambda=0);
  end;
  r_re:=0;r_im:=0;s_re:=0;s_im:=0;
  j:=nu+1;

```

```

repeat { Hauptschleife }
  j:=j-1;
  jp1:=j+1;
  c_re:=y+h+jp1*r_re;c_im:=x-jp1*r_im; { r_{j-1}=... Gl.(3.34) }
  c:=0.5/(sqr(c_re)+sqr(c_im));
  r_re:=c*c_re;r_im:=c*c_im;
  if (h>0) and (j<=N) then
    begin
      c_re:=lambda+s_re;
      s_re:=r_re*c_re-r_im*s_im;           { s_{j-1}=... GL.(3.36) }
      s_im:=r_im*c_re+r_re*s_im;
      lambda:=lambda/h2;
    end;
until j<=0;
if kettnbr then                               { Siehe Text }
begin
  if (y=0) then x:=exp(-sqr(x)) else x:=wpi*r_re;
  y:=wpi*r_im;
end
else
begin
  x:=wpi*s_re;y:=wpi*s_im;
end
end;

```

Diese Prozedur liefert in ihren Argumenten das Ergebnis zurück. Am Ende wird, falls die Kettenbruchentwicklung auf der reellen Achse gemacht wurde, der exakte Wert für den Realteil der Fehlerfunktion $\operatorname{Re}(W(z)) = \exp(-\operatorname{Re}(z)^2)$ eingesetzt. Um zu verhindern, daß die Taylor-Entwicklung wegen eines Rundungsfehlers mit $h = 0$ ausgeführt wird, wurde die Zuweisung `kettnbr:=(h=0) or (lambda=0)` eingefügt. Eine ähnliche Prozedur in Algol findet sich in [18]. Außerdem existieren Tabellen, die zum Testen des Algorithmus dienen können [31].

4. Das Programm CFS.PAS

4.1 Benutzung des Programms

Um das Transmissionsprofil einer CFS-Apparatur oder das AAS-Signal einer gasförmigen Probe mit (2.42) und der entsprechenden Transmissionsfunktion aus dem Abschnitt 2.7 berechnen zu können, braucht das Programm zur Ausführung, einen Satz an Eingaben, die über die Eingabemaske (Abb. 4.1) gemacht werden können. Um den betrachteten ato-

Evaluation of CFS and AAS Signals involving HFS at arbitrary Magnetic Fields.

```
excited state : J = 1.5   gJ .. : 1.66666666666667E+0000
ground state  : J = 0.5   gJ .. : 2.00000000000000E+0000
magnetic field strength /[T] ..... : 1.00000000000000E-0001
particle density /[m^-3] ..... : 8.00000000000000E+0017
temperature /[K] ..... : 7.00000000000000E+0002
length of the cell /[m] ..... : 1.50000000000000E-0002
Lorentzian width /[Hz] ..... : 1.00000000000000E+0008
wavelength /[m] ..... : 3.24700000000000E-0007
oscillator strength ..... : 4.40000000000000E-0001
mass of atoms /[kg] ..... : 1.05511000000000E-0025
number of isotopes ..... : 2
name of isotope <Pgup/Pgdn> ..... : Cu 63
nuclear spin of isotope ..... : 1.5
isotope lineshift /[Hz] ..... : -1.75000000000000E+0002
relative abundance of isotope ..... : 6.95000000000000E-0001
A of the excited state /[Hz] ..... : 1.94900000000000E+0008
B of the excited state /[Hz] ..... : -2.91000000000000E+0007
A of the ground state /[Hz] ..... : 5.86630000000000E+0009
B of the ground state /[Hz] ..... : 0.00000000000000E+0000
```

F1:CFS/AAS F2:(n-1) F3:lines F4:states F5:load F6:save F7:dir F8:about F9:end

Abbildung 4.1: Eingabemaske des Programms “CFS”.

aren Übergang zu charakterisieren, werden die Quantenzahlen des angeregten Zustands und des Grundzustands im oberen Teil des Bildschirms eingegeben. Hierbei gibt es die Möglichkeit, den Landschen g_J -Faktor mit (2.49) vom Programm berechnen zu lassen oder einen experimentellen Wert einzusetzen. Zwischen diesen Optionen wird mit der “F10” Taste gewählt. Wird mit experimentellen g_J -Faktoren gearbeitet, so werden die L und S Quantenzahlen nicht benötigt, da sie sonst nirgends in die Berechnungen einfließen.

Der mittlere Teil der Eingabemaske ist für die Parameter der Apparatur und für den Zustand der Probe reserviert. Dazu gehören:

- Die **MAGNETFELDSTÄRKE**, sie bestimmt die Verteilung der Linienkomponenten und ihre Intensität im Spektrum.

- Die TEILCHENDICHTE, welche in vielen Anwendungen sicherlich unbekannt sein dürfte. Durch Modellrechnungen mit verschiedenen Teilchendichten lassen sich aber optimale Betriebsparameter einer CFS-Apparatur bestimmen. Beim Vergleich mit hochaufgelösten Messungen kann die Teilchendichte auch durch Anpassung an das spektrale Profil und der absoluten Transmission bestimmt werden (vgl. Abschnitt 5).
- Die TEMPERATUR wird benötigt, um die Dopplerverbreiterung aus (2.36) zu bestimmen. Da diese proportional zur Wurzel aus der Temperatur ist, sind die Ergebnisse (besonders bei hohen Temperaturen) nicht sehr stark davon abhängig.
- Die LÄNGE DER ZELLE geht nur als Produkt zusammen mit der Teilchendichte in (2.69) ein¹.
- Die LORENTZVERBREITERUNG geht in die Plasmadispersionsfunktion für jede Hyperfeinstrukturkomponente ein (2.69).
- Die WELLENLÄNGE DES ÜBERGANGS geht in die Berechnung der Dopplerverbreiterung (als ω_0) (2.36) und in den Vorfaktor des Brechungsindex (2.42) ein.
- Mit der OSZILLATORSTÄRKE wird in (2.69) das unbekannt reduzierte Matrixelement ersetzt (vgl. (2.45)).
- Die MASSE DER ATOME geht in die Dopplerbreite ein, wird aber, genau wie die Temperatur, sonst nirgends benötigt.
- Die ANZAHL DER ISOTOPE, die in die Berechnung mit einbezogen werden sollen.

Die Lorentzbreite besteht gewöhnlich aus zwei Beiträgen, der natürlichen Linienbreite (2.32) und der Stoßverbreiterung. Letztere verursacht auch eine lorentzförmige Verbreiterung der Linie [20, S.41]. Sie hängt linear mit dem Gasdruck (Teilchendichte) zusammen und ist gewöhnlich ab einigen Torr der entscheidende Beitrag. Bei Normaldruck spielt die natürliche Linienverbreiterung normalerweise keine Rolle. Um die Stoßverbreiterung aus der Teilchendichte zu bestimmen, ist darauf zu achten, daß hierbei die Teilchendichte der die Stoßverbreiterung verursachenden Atome N_s eingeht. Die gesamte Lorentzbreite errechnet sich mit [15]

$$\Delta_{FWHM}^L = \Delta_{FWHM}^{L,NAT} + \Delta_{FWHM}^{L,COL} = \Delta_{FWHM}^{L,NAT} + N_s \sigma_c \bar{v}, \quad (4.1)$$

wobei $\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi\mu}$ die mittlere Relativgeschwindigkeit zwischen den beobachteten Atomen und den Störatomen und $\mu = 1/M + 1/M_s$ die reduzierte Masse angibt. Zahlenwerte

¹Es hätte daher auch genügt, vom Benutzer nur die Teilchenzahl pro Fläche zu verlangen, so ist es aber bequemer.

für die Wirkungsquerschnitte² σ_c und Hinweise auf weitere Quellen, findet man zum Beispiel in [32, 33]. Sollte es keine gemessenen Werte für die Stoßverbreiterung geben, so läßt sich diese auch näherungsweise³ durch folgende Formel bestimmen [34]:

$$\Delta_{FWHM}^{L,COL} = \frac{7,90}{2\pi} N_s \bar{v}^{3/5} |\Delta C_6|^{2/5} \quad (4.2)$$

wobei ΔC_6 die Differenz der Koeffizienten

$$C_6 = -\frac{\alpha e^2 a_0^2}{8\pi \epsilon_0 \hbar} n^{*2} (5n^{*2} + 1 - 3l(l+1)) \quad (4.3)$$

des angeregten und des Grundzustandes ist. Bei a_0 handelt es sich um den Bohr'schen Radius und n^* gibt die effektive Hauptquantenzahl an. Neben der Verbreiterung bewirken die Stöße auch eine Verschiebung der Spektrallinie um

$$\Delta_{SHIFT} = -0,363 \Delta_{FWHM}^{L,COL}. \quad (4.4)$$

Dies ist für die Berechnung von CFS-Signalen einer Apparatur mit Linienstrahler wichtig, da die Lichtquelle und die Zelle unter Umständen unter einem anderen Druck stehen und somit relativ zueinander verschoben erscheinen. Diese Verschiebung kann zur Isotopieverschiebung der Zelle oder der der Lampe addiert bzw subtrahiert werden.

Im unteren Teil der Eingabemaske werden die Eingaben, die sich für die einzelnen Isotope unterscheiden, gemacht. Zwischen den Isotopen wird mit den "PgUp" und "PgDn" Tasten gewählt.

- Um die Isotope auch bei der Ausgabe unterscheiden zu können, lassen sich diese benennen (z.B. "Cu63").
- Die KERNSPINS der Isotope werden in (2.68) und in (2.69) benötigt.
- Die LINIENISOTOPIEVERSCHIEBUNG gibt die gegenseitige Verschiebung des Schwerpunkts aller HFS-Komponenten eines Isotops gegenüber einem anderen an. Der Nullpunkt der Verschiebung kann hierbei willkürlich, zum Beispiel beim Isotop mit der größten Häufigkeit gewählt werden.
- Die RELATIVE HÄUFIGKEIT DER ISOTOPE ist der Faktor, mit dem die gesamte Teilchendichte multipliziert wird, um die Dichte der einzelnen Isotope zu berechnen. Die Summe dieses Wertes für alle Isotope sollte Eins ergeben.
- Die A- UND B-FAKTOREN der Hyperfeinstruktur werden zur Berechnung der Matrixelemente in (2.68) benötigt.

²Oft findet man auch Formeln für die Stoßverbreiterung mit $2\sigma_c$ statt σ_c .

³diese Näherung ist umso besser je tiefer die atomaren Zustände liegen und je niedriger die Störerdichte ist.

Beim Start des Programms besteht die Möglichkeit, eine Datei zu öffnen, in die die Integrale über die gerechneten Kurven zusammen mit der dazugehörigen Teilchendichte und dem Magnetfeld gespeichert werden. Diese Datei, die die Extension “.cal” erhält, wird erst beim Beenden des Programms wieder geschlossen und akkumuliert solange die Werte aller gerechneten Kurven. Damit ist es zum Beispiel möglich, eine Kalibrierkurve in Tabellenform als Funktion der Teilchendichte oder eine Tabelle, die die Gesamttransmission als Funktion des Magnetfeldes (Level-Crossing Kurve) wiedergibt, abzuspeichern. In den Spalten dieser Datei sind, wie bei allen anderen mit dem Programm erzeugbaren Dateien, die Zahlenwerte als ASCII-Zeichen kodiert und durch ASCII(9) (TAB) getrennt. Die erzeugten Ausgaben können daher mit einer Tabellenkalkulation weiter bearbeitet werden. Die berechneten Transmissionsfunktionen können ab gespeichert werden, um nachfolgende Rechnungen damit zu multiplizieren⁴. Falls der Analysator nicht verwendet wird, speichert das Programm statt der Transmission I/I_0 , die Werte $1 - I/I_0$ ab, die bei kleiner Teilchendichte proportional zum Emissionsspektrum der Probe sind⁵. Auf diese Weise ist es zum Beispiel möglich, spektral aufgelöste Signale einer CFS-Apparatur, die mit einem atomaren Linienstrahler als Lichtquelle (zum Beispiel einer Hohlkathodenlampe) betrieben wird, zu berechnen.

Mit den in der Menüleiste angegebenen Funktionstasten lassen sich verschiedene physikalische Größen anzeigen und in Dateien abspeichern:

“CFS/AAS”

rechnet die Transmissions- und Absorptionsprofile für die Voigt- und die Faraday-Konfiguration. Es besteht die Möglichkeit, den Polarisator um einen beliebigen Winkel zu drehen, wobei die Stellung 90° den Polarisator mit dem Analysator kreuzt (vgl. Abb. 2.4 und 2.5). Um ein AAS-Signal zu bekommen, kann der Analysator ganz entfernt werden. Das Transmissionsprofil wird aus einer einstellbaren Anzahl von Punkten in einem einstellbaren symmetrischen Intervall um ω_0 graphisch auf dem Bildschirm ausgegeben, wobei die Möglichkeit besteht, diese Punkte durch Geraden verbinden zu lassen (Vorsicht bei sehr spitzen Peaks). Die Frequenzachse ist dabei in einer angemessenen Zehnerpotenz von $\nu \equiv \omega/2\pi$ unterteilt. Ein Umrechnungsfaktor in Millikayser und eine Konvertierung in Wellenlängeneinheiten $\Delta\lambda = \Delta\nu\lambda^2/c$ (in *nm*) ist ebenfalls angegeben. Die Vergrößerung der Intensitätsskala muß vor dem Beginn der Rechnung vorgegeben werden. Ist die Rechnung beendet, so wird das Integral über das Profil in dem berechneten Bereich, das mit Hilfe der Trapezregel (wiederholte Anwendung) aus den einzelnen Punkten bestimmt wird, angegeben. Wurde die Rechnung mit Analysator durchgeführt, so ist dies die Fläche unter der Transmissionskurve. Ohne Analysator (AAS) oder bei parallel gestellten Polarisatoren wird statt dessen die Fläche zwischen der “Transmissionskurve” und der 100%-igen Transmission angegeben (**integrated loss**). Die Genauigkeit der Integrale hängt dabei

⁴Gemeint ist das Produkt der Werte der relativen Transmission der einen Kurve mit den dazugehörigen (gleiche Frequenz) Werten der anderen Kurve.

⁵Dies ist der Fall, weil bei Abwesenheit des Analysators I/I_0 das Absorptionsspektrum ist, welches gleich $\exp(-\beta_q(\omega))$ ist (vgl. 2.47). $\beta_q(\omega)$ ist dabei proportional zur Intensität der Emission und der Teilchendichte. Wird letztere klein genug gewählt, so läßt sich die Exponentialfunktion entwickeln $1 - I/I_0 \approx \beta_q(\omega)$.

von der Anzahl der berechneten Punkte ab. Die Transmissionsprofile können, falls der Analysator verwendet wird und dieser mit dem Polarisator gekreuzt ist, separiert nach ihrem dichroitischen- und dispersiven Anteilen gezeichnet werden. Es besteht weiter die Möglichkeit, alle Punkte (auch bei getrennter Darstellung) in eine Datei mitzuschreiben. Diese trägt die voreingestellte Extension “.sig”. Auf Knopfdruck (“P”) wird ein Graphikausdruck vom Bildschirm angefertigt, falls ein Drucker, der die Druckersprache “PCL” versteht, angeschlossen ist. Ebenfalls auf Knopfdruck (“C”) werden alle Hyperfeinkomponenten als Linien in den Graphen eingezeichnet, deren Länge proportional zu ihrer Gesamtintensität ist. Gemeint ist hierbei die Intensität, die über alle Emissionsrichtungen (Absorptionsrichtungen) integriert wurde. Das bedeutet, daß die σ -Komponenten, welche im Diagramm durch Linien nach unten repräsentiert sind, im Falle der Voigt-Konfiguration doppelt so groß wie angegeben sind, während die π -Komponenten weggelassen werden müßten, falls die Faraday-Konfiguration gewählt wurde.

“n-1”

berechnet den Brechungsindex (2.69) für die π - und σ -Komponenten, falls die Voigt-Konfiguration gewählt wurde. In der Faraday-Konfiguration wird der Brechungsindex für die σ^+ - und σ^- -Polarisationen angezeigt. Der Real- und der Imaginärteil werden jeweils getrennt dargestellt, wobei vom Realteil der Vakuumwert 1 abgezogen wird (daher $n - 1$). Die Wahl des Frequenzbereichs, die Maßstäbe der Achsen und die Anzahl der Punkte, wird genauso wie bei der Berechnung der CFS/AAS Transmissionsprofile vorgenommen. Auch die obigen Bemerkungen über die Frequenzachse treffen auf die Berechnung des Brechungsindex zu. Die Rechnungen können zusätzlich zum Bildschirm in eine Datei mit der Extension “.ior” abgespeichert werden. Weiterhin ist es möglich, mit der “P”-Taste einen “PCL” Graphikausdruck vom Bildschirm zu erzeugen und mit der “C”-Taste die HFS-Komponenten mit ihren Intensitäten einzuzichnen. Im Unterschied zur CFS/AAS-Graphik sind diese jedoch entweder nach σ - und π -Komponenten (Voigt) oder nach σ^+ - und σ^- -Komponenten (Faraday) geordnet.

“lines”

erzeugt eine Liste in der alle HFS-Komponenten mit ihrer Intensität und ihrer Position im Spektrum aufgeführt sind. Diese können auch in eine Datei mit der Extension “.lin” abgespeichert werden und als Graphik auf dem Bildschirm dargestellt werden, welche mit “P” gedruckt werden kann. Kommen bei der graphischen Darstellung mehrere Linien auf demselben Bildschirmpixel zu liegen, so ist die Darstellung irreführend, da es dann dort eine höhere Intensität gibt als durch die Graphik suggeriert wird. Die angegebenen Intensitäten sind Gesamtintensitäten, d.h. über alle Emissionsrichtungen (Absorptionsrichtungen) integriert. Beobachtet man senkrecht zum Magnetfeld, so sind die σ -Komponenten also nur halb so intensiv wie angegeben, während die π -Komponenten verschwinden, falls entlang des Magnetfeldes beobachtet wird.

“states”

zeigt das Ergebnis der Matrixdiagonalisierung (2.66) für den Grundzustand oder den angeregten Zustand eines Isotops. Das heißt, es werden die Energieeigenwerte in Hz und

die Koeffizienten der Eigenvektoren der Entwicklung (2.64) ausgegeben. Die Reihenfolge, in der die Eigenvektoren gezeigt werden, ist diejenige, mit der sie gefunden wurden, und hat keinen Bezug auf irgend eine Quantenzahl, da es im intermediären Feld kein Durchnummerieren nach solchen geben kann⁶.

“load” und “save”

liest bzw. schreibt die Eingaben der Eingabemaske und die Einstellungen für die graphischen Darstellungen in eine Datei. Diese Dateien tragen die Extension “.cfs”.

“dir”

zeigt alle Dateien mit der Extension “.cfs” im aktuellen Verzeichnis, in das auch alle Schreib- und Lesezugriffe erfolgen. Außerdem kann zu einem anderen aktuellen Verzeichnis gewechselt werden.

4.2 Die Programmstruktur

Das Programm CFS wurde komplett mit “Turbo-Pascal 6.0” der Firma Borland Inc. für IBM-Kompatible PC/AT Computer entwickelt. Die verwendeten “Units” (das sind mitgelieferte Pakete, die den Sprachumfang erweitern) wurden bis auf wenige Ausnahmen nur für die Ein- und Ausgabe-Prozeduren und -Funktionen verwendet. Die Verwendung der “Turbo-Pascal” Units in den Routinen, die die eigentlichen Berechnungen durchführen, beschränken sich auf das Löschen des Bildschirms und die formatierte Ausgabe beim Auftreten eines Fehlers und können daher entfernt werden, ohne den ordnungsgemäßen Ablauf des Programms zu beeinflussen. Das heißt, der Teil des Programms, der die Berechnungen durchführt, kann mit wenigen Änderungen auch von einem anderen Pascal-Compiler auf einem anderen Computertyp verarbeitet werden. Die Rechenroutinen sind alle in einer eigenen Unit mit dem Namen “Rechne.pas” zusammengefaßt. Im einzelnen befinden sich dort die folgenden Prozeduren (P) und Funktionen (F):

- DREIJ (F) und SECHSJ (F) berechnen 3j- und 6j-Symbole (vgl. Abschnitt 3.1)
- SETMATRIX (P) besetzt die Matrix des HFS-Hamiltonoperators (2.68) mit den richtigen Werten (vgl. Abschnitt 3.2) und ruft dabei DREIJ und SECHSJ auf.
- JACOBI (P) diagonalisiert den HFS-Hamiltonoperator (vgl. Abschnitt 3.3)
- LINIEN (P) berechnet alle HFS-Komponenten mit ihren Polarisierungen, Intensitäten und Positionen im Spektrum. Dabei wird SETMATRIX, DREIJ und JACOBI aufgerufen (vgl. Abschnitt 3.4).
- W (F) berechnet die komplexe Fehlerfunktion $W(z)$ (vgl. Abschnitt 3.5).

⁶Dazu gibt es zu wenig gute Quantenzahlen: $m_I + m_J \neq M_F$, I und J reichen nicht aus, um den Zustand zu charakterisieren.

- FAC (F) berechnet die Fakultät, wobei im Falle eines negativ ganzzahligen Arguments das Ergebnis auf -1 gesetzt wird. Wird von DREIJ und SECHSJ aufgerufen.
- EX (F) berechnet die e-Funktion, falls dabei kein Unterlauf erzeugt wird. Im Falle eines Unterlaufs wird das Ergebnis Null gesetzt. Bei welchem Wert dieser auftritt, hängt vom verwendeten Zahlenformat ab.
- SINH und (F) COSH (F) berechnen den hyperbolischen Sinus und Kosinus unter Verwendung von EX.
- MINUS (F) berechnet die Potenzen von (-1) und wird von DREIJ, SECHSJ, SETMATRIX und LINIEN aufgerufen.
- MJ (F) und MI (F) findet den Wert für m_J und m_I zu einer gegebenen Komponente des Vektors (2.67) (vgl. Abschnitt 3.2).
- INDEX (F) berechnet die Komponente des Vektors (2.67) für gegebene Werte von m_J und m_I (vgl. Abschnitt 3.2).
- DRUCKR (P) erzeugt eine Hardcopy vom Bildschirm, indem dieser pixelweise ausgelesen wird und nach LPT1,2 oder 3 kopiert. Wird von allen Prozeduren aufgerufen, die eine Grafik erzeugen.

Die letzte Prozedur und noch ein paar andere, die hier nicht aufgelistet sind, werden nicht für die Berechnung gebraucht und stehen nur aus Platzgründen in der Unit "Rechne.pas". In dieser Unit befindet sich noch jeweils eine Prozedur, die dazu dient, die Matrix des Hamilton-Operators anzuzeigen (ZEIG_MATRIX), zu testen ob dieser symmetrisch ist (TESTE_MATRIX) und um die Lösungen der Eigenwertgleichung durch Einsetzen zu überprüfen (TESTE_LOESUNG). Diese Prozeduren werden nirgends aufgerufen, jedoch können durch Einfügen entsprechender Zeilen (z.B. in LINIEN), Zwischenergebnisse überprüft werden.

Das Hauptprogramm "CFS.PAS" enthält die folgenden Prozeduren und Funktionen:

- MENUE (P) erzeugt die Eingabemaske und ruft alle nachfolgend aufgelisteten Prozeduren und Funktionen außer CFS_AAS_GRAPHIK, BRECHUNGSINDEX_GRAPHIK und EXIST_NAME auf.
- CFS_AAS_GRAPHIK (P) und BRECHUNGSINDEX_GRAPHIK (P) stellen die Transmissionsfunktionen und den Brechungsindex graphisch dar und können diese auch in eine Datei mitschreiben. Dazu müssen die Intensitäten und Frequenzen der HFS-Komponenten bereits berechnet sein. Die beiden Prozeduren rufen W und unter Umständen auch- DRUCKR auf.

- CFS_AAS (P) und BRECHUNGSINDEX (P) fragen nach den Skalierungen der Achsen und nach der Art der Darstellung, um mit diesen Eingaben CFS_AAS_GRAPHIK bzw. BRECHUNGSINDEX_GRAPHIK aufzurufen, nachdem die HFS-Komponenten mit LINIEN berechnet wurden.
- LINIEN_AUSDRUCKEN (P) ruft LINIEN auf, falls dies noch nicht durch eine andere Prozedur geschehen ist, und zeichnet daraufhin alle Komponenten, geordnet nach π - und σ -Polarisationen, in ein Diagramm ein. Die Komponenten können auch simultan in eine Datei geschrieben werden.
- ZUSTÄNDE (P) ruft für den angeregten Zustand oder den Grundzustand eines Isotops SETMATRIX und danach JACOBI auf, um dann die Energieeigenwerte und die Entwicklung (2.64) für alle gefundenen Zustände auszugeben.
- LADEN (P) und SPEICHERN (P) lädt, bzw. speichert alle Parameter, die mit der Eingabemaske gemacht werden und diejenigen, die die Graphikausgabe von CFS_AAS_GRAPHIK und BRECHUNGSINDEX_GRAPHIK steuern.
- DIRECTORY (P) zeigt alle Dateien des aktuellen Verzeichnisses, welche die Extension “.cfs” haben und ermöglicht das Wechseln zu einem anderen Verzeichnis.

5. Ergebnisse und Diskussion

Um die Berechnungen der CFS-Transmissionsfunktion mit dem Experiment vergleichen zu können, wurden Messungen anderer Autoren herangezogen. Da es nicht sehr viele hochauflösende Messungen solcher Transmissionsprofile gibt, beschränken sich die Vergleiche hier auf die Beispiele der Kupfer D₁- und D₂-, sowie der Natrium D₁-Linie.

5.1 Vergleich mit Messungen an Natrium

Der Natrium-D₁-Übergang $3^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{1/2}$ bei 589,6 nm wurde von Groß [4] an einer heizbaren Na-Zelle in einer CFS-Apparatur in Voigt-Konfiguration untersucht. Diese Zelle enthielt zusätzlich Argon mit einem Druck von etwa einem Torr. Damit das Transmissionsprofil aufgezeichnet werden konnte, wurde mit einem Laserspektrometer (Spectra-Physics 380D) im cw-Betrieb mit einer Linienbreite von etwa 1MHz die unmittelbare spektrale Umgebung des Übergangs abgetastet. Das Magnetfeld dabei betrug 0,5 Tesla. Die Teilchendichte in der Zelle konnte über die Temperatur vorgegeben werden, wobei ihr Wert mit Hilfe der Dampfdruckkurve nach dem idealen Gasgesetz errechnet wurde. Natrium hat nur ein stabiles Isotop, nämlich ^{23}Na das einen Kernspin von $3/2$ besitzt. Die

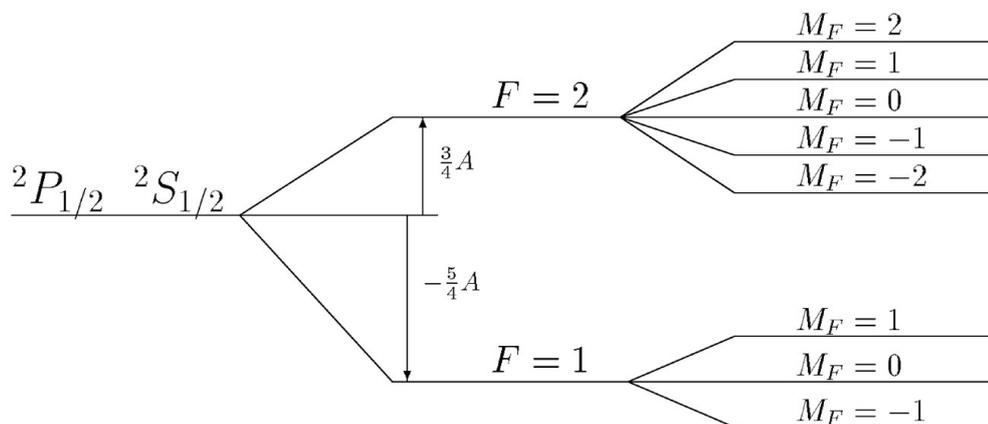


Abbildung 5.1: Hyperfeinstruktur-Zeeman Niveaus eines Zustands mit Hüllendrehimpuls $J = 1/2$ und Kernspin $I = 1/2$.

acht Hyperfeinstrukturzustände im Nullfeld des angeregten Zustands und des Grundzustands zeigt die Abbildung 5.1. Aus diesem Aufspaltungsmuster ergeben sich 12 mögliche π und σ , also insgesamt 36 Hyperfeinstrukturkomponenten ohne Magnetfeld. Da beide

Zustände $J = 1/2$ haben, gibt es keinen Beitrag zur elektrischen Hyperfeinstruktur. Der A-Faktor des Grundzustands ($A=886$ MHz) ist wesentlich größer als der des angeregten Zustands ($A=94,3$ MHz). Die Abbildungen 5.2 und 5.3 zeigen die gemessenen und gerechneten Transmissionsprofile bei einer Teilchendichte von $N=10^{17} \text{ m}^{-3}$, einer Temperatur von 348 K und einer Zellenlänge von $L=1,82$ cm. Als Oszillatorstärke wurde $f=0,327$ in die Rechnungen eingesetzt. Die Lorentzbreite berechnet sich mit (4.1) und dem Wirkungsquerschnitt $\sigma_c = 8,1 \times 10^{-19} \text{ m}^2$, [15] zu $\Delta_{FWHM}^L=12,5$ MHz, wobei eine natürliche Linienbreite von $\Delta_{FWHM}^{L,NAT}=10$ MHz angenommen wurde, so daß sie gegenüber der Dopplerverbreiterung von 1416 MHz kaum ins Gewicht fällt. Bei höheren Teilchendichten, sind die Transmissionsfunktionen stärker strukturiert, da der Dichroismus Drehungen der Polarisationssebene verursacht, die ein Vielfaches von 2π betragen. Daher kommt es in den Regionen, in denen durch die Linienverbreiterung σ -Komponenten mit π -Komponenten überlappen, zu einer Oszillation in der Transmissionsfunktion. Die Abbildungen 5.4 und 5.5 zeigen weitere Transmissionsprofile, jedoch bei einer Teilchendichte von $7 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ bzw. $5 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$, einer Temperatur von 698 K und einer Lorentzbreite von $\Delta_{FWHM}^L=11,8$ MHz. Die gerechneten Kurven stimmen weitgehend mit denen, die bereits von Groß gerechnet wurden, überein, obwohl dieser die Hyperfeinstruktur nicht berücksichtigt hatte. Bei einem Magnetfeld von 0.5 Tesla ist es auch nicht unbedingt nötig, diese zu berücksichtigen, da die Aufspaltung des Grundzustands bei dieser Feldstärke bereits dem Goudsmit-Back Limit sehr nahe kommt und die Hyperfeinstruktur des angeregten Zustands sowie so vergleichsweise gering ist. Wie man in Abbildung 5.6 sieht, sind in diesem Fall die Komponenten des Niveaus so gruppiert, daß die Vernachlässigung der Hyperfeinstruktur naheliegend ist. Aus diesem Grund, und weil es nur eine sehr kleine Anzahl von Komponenten gibt (nur ein Isotop, $J=1/2$), sind diese Beispiele nur bedingt geeignet, um die Spezialitäten des entwickelten Programm-Codes auf die Probe zu stellen.

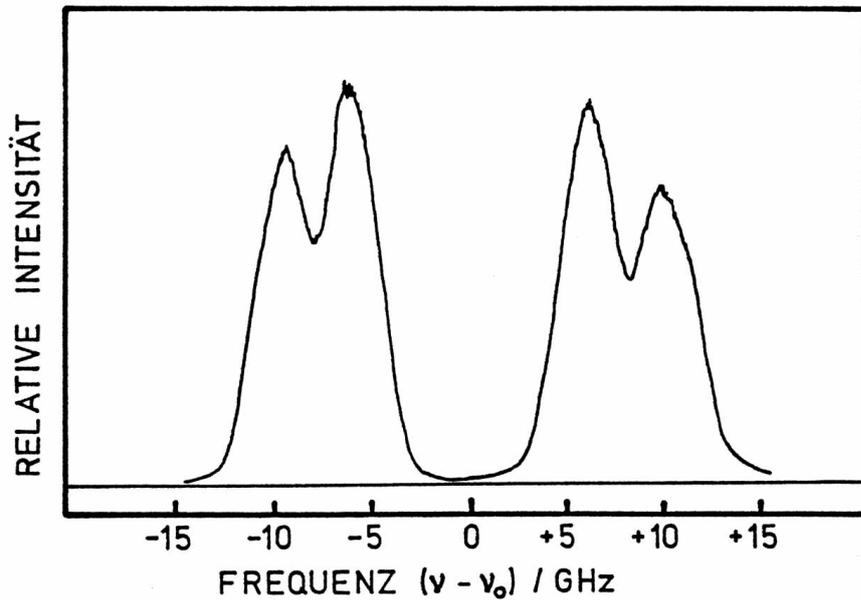


Abbildung 5.2: Gemessene Transmissionsfunktion einer Na-CFS Apparatur mit einer Na Teilchendichte von 10^{17} m^{-3} .

wavelength	= 589.5930 nm	temperature	= 348.0000 K
Lorentzian width	= 12.5000 MHz	magnetic field	= 0.50 T
Gaussian width	= 1416.9125 MHz	particle density	= 1.00E+0017 m ⁻³

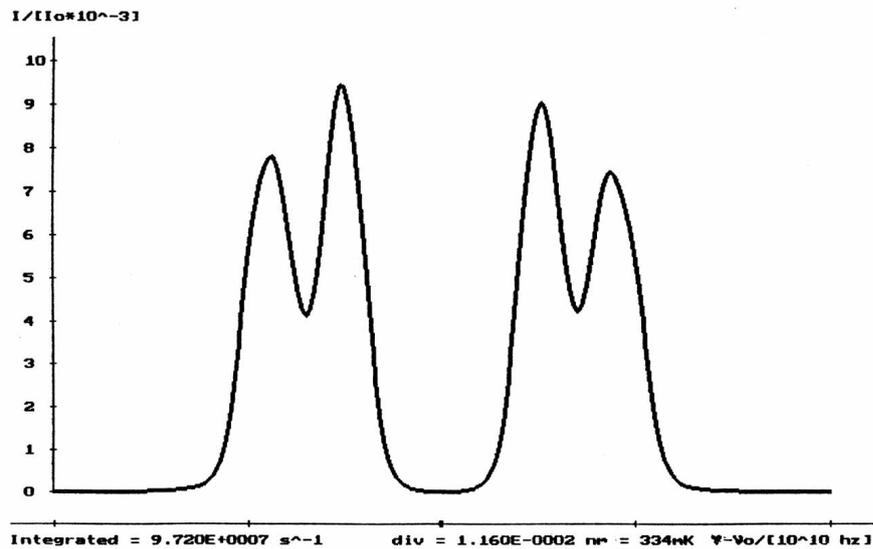


Abbildung 5.3: Gerechnete Transmission mit den Parametern von Abbildung 5.2.

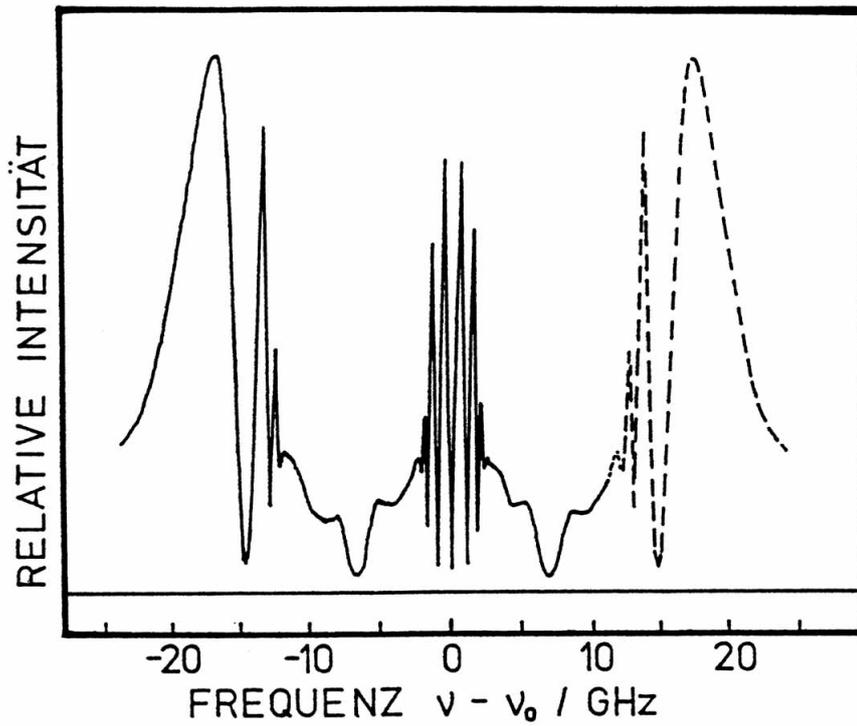


Abbildung 5.4: Gemessene Transmissionsfunktion einer Na-CFS Apparatur mit einer Na Teilchendichte von $7 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$.

wavelength	= 589.5930 nm	temperature	= 698.0000 K
Lorentzian width	= 11.8000 MHz	magnetic field	= 0.50 T
Gaussian width	= 2006.6938 MHz	particle density	= 5.00E+0019 m ⁻³

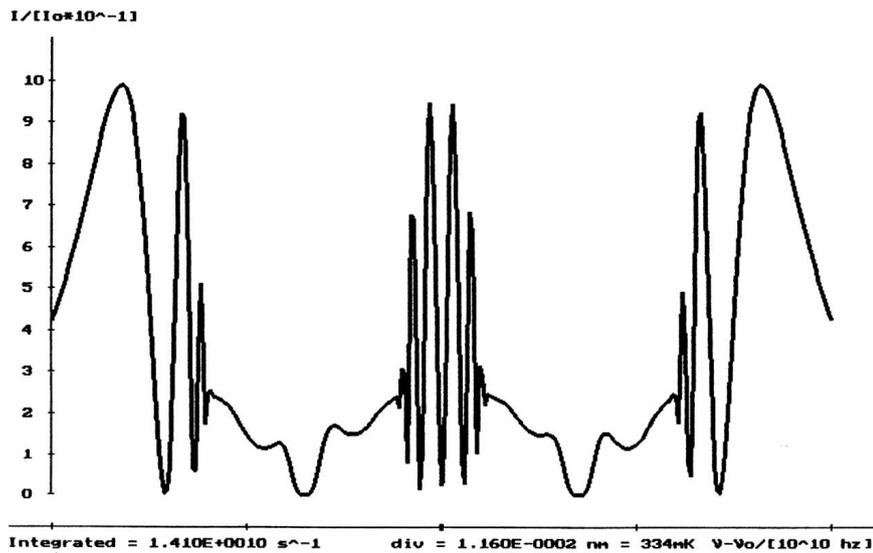
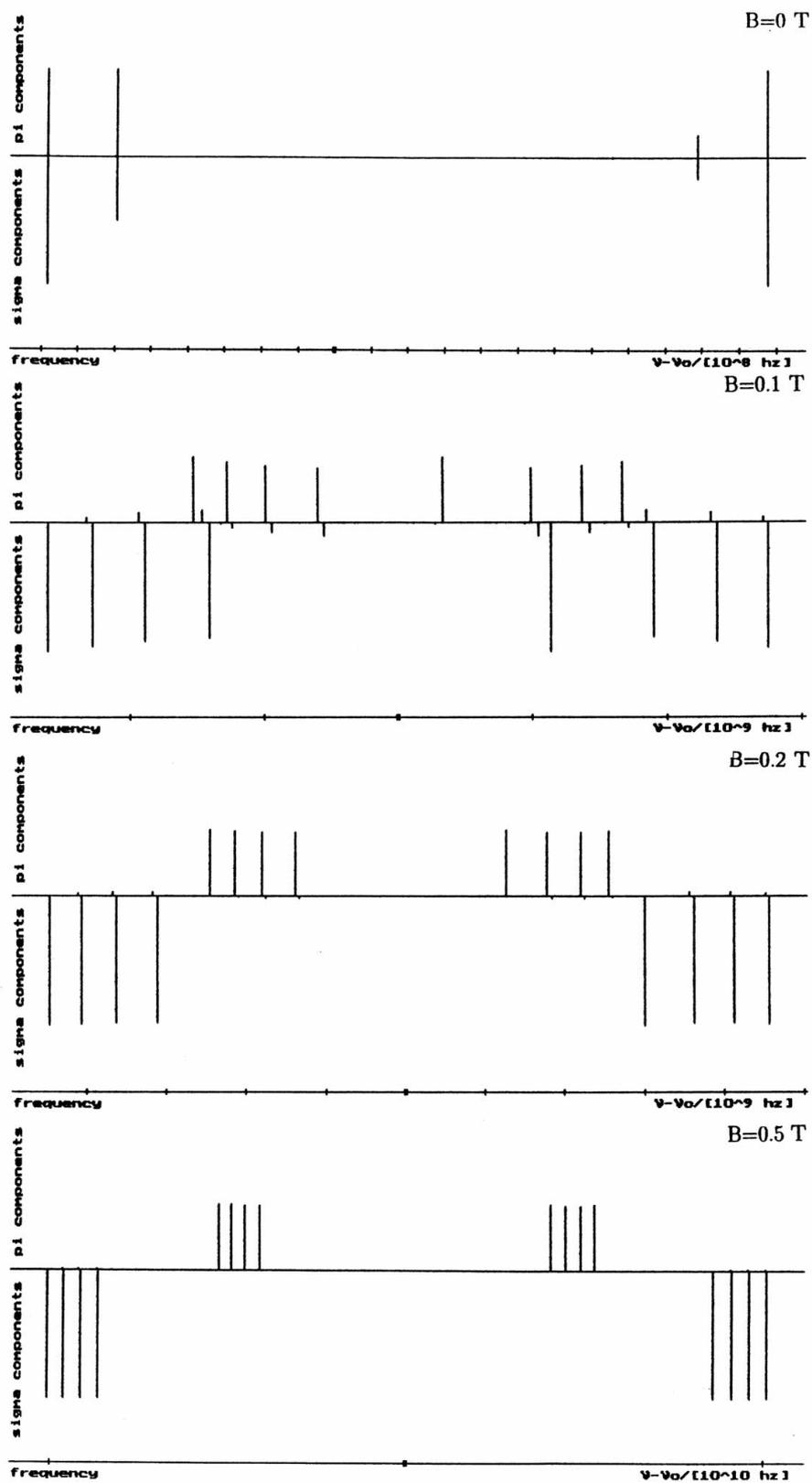


Abbildung 5.5: Gerechnete Transmission wie in Abb. 5.4, jedoch mit $N=5 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$

Abbildung 5.6: Linienkomponenten der Na D_1 -Linie für verschiedene Magnetfeldstärken.

5.2 Vergleich mit Messungen an Kupfer

Die hochauflösenden Messungen an den Kupferübergängen $4^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{1/2}$ (324,7nm) und $4^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{3/2}$ (327,4nm), die nun zum Vergleich herangezogen werden sollen, stammen von Carsten Schwabe [3] und sind an einer CFS-Apparatur mit einer Hohlkathodenentladungszelle durchgeführt worden. Die Zelle wurde von Argon durchströmt und dynamisch ein Druck von etwa 5 Torr eingestellt. Der Aufbau der Zelle mit Kathode und Elektromagnet, die dazu verwendet wurde, ist in der Abb. 5.7 wiedergegeben. Die spektralen Profile wurden dabei mit demselben Laserspektrometer gemessen,

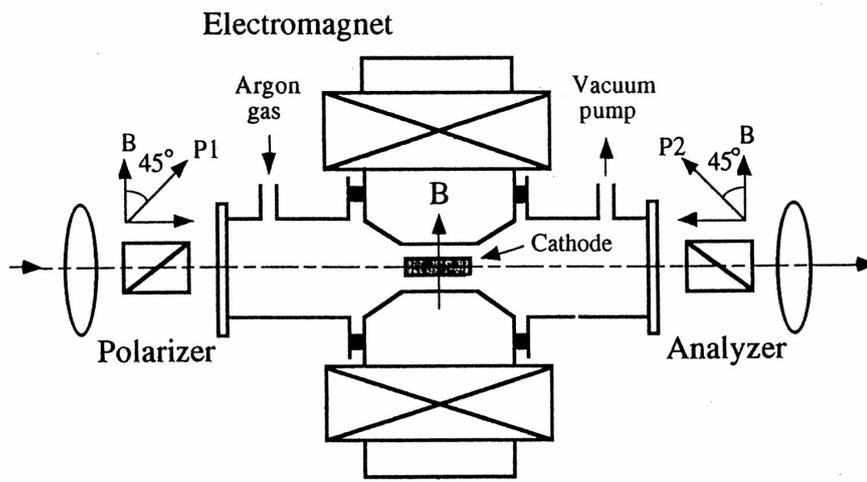


Abbildung 5.7: Aufbau der Meßzelle mit Hohlkathode.

das auch für die Messungen am Natrium bereits verwendet wurde. Allerdings mußte in diesem Fall der Farbstofflaser frequenzverdoppelt werden, da es keine Farbstoffe für den benötigten Wellenlängenbereich gibt, die im cw-Betrieb verwendet werden können. Die Teilchendichte in der Cu-Hohlkathodenentladung wurde bei diesem Experiment über den Entladungsstrom reguliert. Es war allerdings bei diesen Messungen nicht möglich, aus den Betriebsparametern die absolute Teilchenzahl abzuleiten. Das langsame Ausbrennen der Hohlkathoden und das darauf folgenden Auswechseln waren ein weiterer Unsicherheitsfaktor, so daß beim Vergleich der Teilchendichten verschiedener Hohlkathoden über den Entladungsstrom Vorsicht geboten ist. Da beide natürlich vorkommenden Kupferisotope ^{63}Cu (69,5%) und ^{65}Cu (30,5%) einen Kernspin von $I = 3/2$ haben, geht in die Hyperfeinstruktur des $4^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{3/2}$ Übergangs auch die Wechselwirkung der Elektronenhülle mit dem Kernquadrupolmoment ein. Die Zeeman-Aufspaltung der Hyperfeinstruktur im $4^2S_{1/2}$ und des $4^2P_{1/2}$ sieht genauso aus wie in Abbildung 5.1, weil auch ein Kernspin $1/2$ mit einem Hüllendrehimpuls von $3/2$ zu denselben Hyperfeinkomponenten koppeln. Auch die Beträge der Aufspaltung¹ im Nullfeld ($3/4$ A für $F = 2$ und $-5/4$ A für $F = 1$) sind die gleichen. Unterschiede gibt es beim $4^2P_{3/2}$ Zustand, dessen Nullfeld-Hyperfeinstruktur

¹Wie diese berechnet werden, findet man z.B. in [19]

in Abbildung 5.8 gezeigt ist. Daraus und aus der Hyperfeinstruktur des Grundzustands

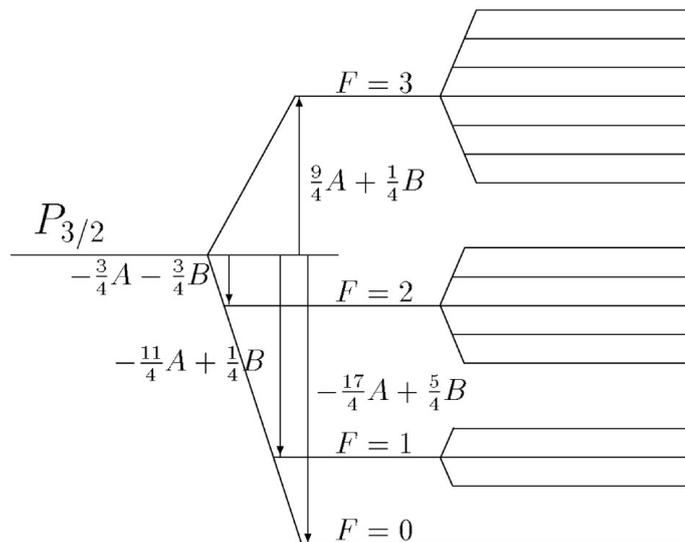


Abbildung 5.8: Hyperfeinstruktur-Zeeman Niveaus für $J = 3/2$ und $I = 3/2$.

(Abb. 5.1), ergibt sich durch einfaches Abzählen, daß es jeweils 18 mögliche π - σ^- und σ^+ -Übergänge ohne Magnetfeld gibt, da $\Delta F = 0, M_F = 0 \rightarrow 0$ Übergänge verboten sind. Berücksichtigt man beide Isotope, so sind dies bereits 108-Komponenten. Beim Einschalten des Magnetfeldes werden die Auswahlregeln, nach denen $\Delta F = 0, M_F = 0 \rightarrow 0$ und $|\Delta F| > 1$ verboten sind, aufgehoben, da F keine gute Quantenzahl², d.h. keine Erhaltungsgröße³ ist. Im intermediären Feld sind alle Übergänge, die $|\Delta M_F| \leq 1$ erfüllen, erlaubt. Das bedeutet, daß es 22 σ - und 24 π -Komponenten gibt. Bei Feldern ab etwa 10 Tesla sinkt die Anzahl der Komponenten wieder auf jeweils 8, weil in diesem Fall der Kernspin vollkommen vom Hüllenspin entkoppelt ist und das elektromagnetische Feld nicht am Kernspin angreift⁴. Die Verteilung der Komponenten im Spektrum für drei verschiedene Magnetfelder entnimmt man der Abbildung 5.9. Hier zeigt sich, daß bei den verwendeten Feldern, nicht mit dem Goudsmit-Back-Effekt gerechnet werden darf, wie dies bei den Messungen am Natrium gerechtfertigt war. Auf den folgenden Seiten finden sich einige Beispiele von Messungen der D_1 - ($4^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{1/2}$) und der D_2 -Linie ($4^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{3/2}$), die den Vergleichsrechnungen gegenübergestellt sind. Eine genaue Bestimmung der Temperatur in der Entladung war nicht möglich. Ein geschätzter Wert von 800 K wurde

²Eigentlich dürfte man in diesem Zusammenhang überhaupt nicht von F und M_F sprechen. Gemeint soll aber der Zustand sein, der stetig in $|FM_F\rangle$ übergeht, wenn das Magnetfeld gegen Null geht (vgl. Notation in [24]).

³Daß der Drehimpuls des Teilsystems (Atom + Photon) in einem äußeren Feld nicht erhalten ist, verwundert nicht, wenn man zum Beispiel an die Bewegung eines geladenen Teilchens quer zu einem elektrischen Feld denkt. Dieses ändert auch seinen Drehimpuls während der Bewegung.

⁴Die Entwicklung (2.64) hat dann jeweils nur ein Glied, welches zum Beispiel nur die π -Übergänge $m_J = 1/2 \rightarrow m_J = 1/2$ und $m_J = -1/2 \rightarrow m_J = -1/2$ für jede Einstellung von m_I (4 Stück) erlaubt.

daher bei allen Rechnungen eingesetzt. Da dies in die Dopplerverbreiterung nur mit der Wurzel eingeht (vgl. (2.35)), sollte das Transmissionsprofil nicht allzu stark variieren, wenn die Temperatur auf einem relativ hohen Wert verändert wird. Für die Stoßverbreiterung konnten keine Wirkungsquerschnitte in der Literatur ausgemacht werden. Da es in der Hohlkathodenentladung viele freie Ladungsträger gibt, die andere Mechanismen der Linienverbreiterung auslösen, ist es fraglich, ob der Wirkungsquerschnitt für die Verbreiterung der Kupferlinien durch Stöße mit neutralem Argon die Effekte überhaupt adäquat beschreiben würde. Mit (4.2) ergibt sich eine Stoßverbreiterung von 30 MHz. Es ist daher zu vermuten, daß die Lorentzverbreiterung, einschließlich einer eventuellen Starkverbreiterung, nicht über die geschätzten 100 MHz hinaus ging. Die ebenfalls nicht bekannte Teilchendichte wurde dann näherungsweise ermittelt, indem sie so gewählt wurde, daß sich eine möglichst gute Übereinstimmung mit den Meßkurven ergab. Weitere Parameter, die in den Rechnungen benutzt wurden, sind die Länge der Zelle $L=1,5$ cm und die Oszillatorstärken 0,22 für die D_1 - und 0,44 für die D_2 -Linie. Die A- und B-Faktoren der folgenden Tabelle sind [3] entnommen:

^{63}Cu	$4^2P_{3/2}$	A=195 MHz	B= - 29 MHz
^{65}Cu	$4^2P_{3/2}$	A=207 MHz	B= - 27 MHz
^{63}Cu	$4^2P_{1/2}$	A=506 MHz	—
^{65}Cu	$4^2P_{1/2}$	A=543 MHz	—
^{63}Cu	$4^2S_{1/2}$	A=5866 MHz	—
^{65}Cu	$4^2S_{1/2}$	A=6284 MHz	—

Als Linienisotopieverschiebung wurde für beide Übergänge +574 MHz eingesetzt, was bedeutet, daß der Linienschwerpunkt ($A=B=0$) des weniger häufigen Isotops ^{65}Cu gegenüber dem des ^{63}Cu um diesen Betrag verschoben ist. Die Kalibrierung der Frequenzachse der Meßkurven erfolgte mit einem Fabry-Perot-Etalon, dessen Transmissionspeaks simultan mit der Transmission der CFS-Apparatur aufgenommen wurden. Die Peaks des Etalons sind überlagert von einem Jod-Absorptionsspektrum am unteren Rand der Abbildungen zu sehen. Der freie Spektralbereich des Fabry-Perot betrug 150,4 MHz. Durch das Verdoppeln der Laserfrequenz muß dieser Wert (genau wie die Wellenzahlen des Jodspektrums) mit zwei multipliziert werden, um die Frequenz richtig zu zuordnen. Der Nullpunkt der Frequenzskala wurde hierbei willkürlich auf eine bestimmte Jod-Komponente gelegt⁵. Die Transmission wurde durch Aufnahmen kalibriert, bei denen die Polarisatoren parallel gestellt wurden, wobei gleichzeitig die Verstärkung des Signals zurückgesetzt wurde oder bei ausgeschaltetem Magnetfeld der Untergrund gemessen wurde. Die so gewonnene 5% Linie in Abbildung 5.10 verläuft, wie auch die anderen, nicht ganz horizontal, weil der Laser nicht leistungsstabilisiert war. Die Null-Linie ist ziemlich genau dort, wo die Kurve links und rechts auf einen konstanten Wert ausläuft.

Die Messungen in Abbildung 5.10 und 5.12 wurden mit der selben Hohlkathode durchgeführt. Die Vergleichsrechnungen in Abbildung 5.11 und 5.13 legen es nahe, daß eine

⁵Mit Hilfe des Jod-Spektrums wäre es natürlich auch möglich gewesen, die absolute Frequenz recht genau anzugeben, dies hätte aber keinen Informationsgewinn für den Vergleich bedeutet, da die Linie in der Rechnung nur so genau positioniert ist wie man sie eingegeben hat.

weit größere Teilchendichte mit einem nur halb so großen Strom erreicht wurde. Die Teilchendichten steigen also nicht notwendigerweise monoton mit der Stromstärke an. Dies ist vermutlich auf die gleichzeitig geänderte Magnetfeldstärke zurückzuführen, die aufgrund von Lorentz-Kräften das Entladungsmuster in der Hohlkathode beeinflusst. Auch trägt das Ausbrennen der Kathoden sicherlich seinen Teil zu dieser Unsicherheit bei.

Bei der Messung in Abbildung 5.14 ist es möglich, daß eine RC-Zeit im Detektorsystem zu groß gewählt wurde bzw. der Laser zu schnell durch das Spektrum gefahren wurde, da die Intensität zwischen den beiden mittleren Peaks nicht, wie bei der Rechnung, auf Null zurück geht. Der Vergleich von Abbildung 5.18 und 5.19 läßt vermuten, daß durch den Laser gewisse Hyperfeinkomponenten des Grundzustands gepumpt wurden. Die Strahlungsleistung war zwar mit 10-20 μW relativ schwach⁶, da aber der Grundzustand eine sehr lange Relaxationszeit besitzt [35], stellt sich möglicherweise schon bei geringen Leistungsdichten ein Gleichgewichtszustand bei einem Wert ein, der um einiges von der Gleichverteilung entfernt ist (vgl. Gl. 2.20 bzw. dem Pendant für die HFS). Die große Relaxationszeit des Grundzustands kommt dadurch zustande, daß er nur durch Stöße mit anderen Teilchen oder den Wänden oder einen schnellen Gasaustausch wieder in die Gleichverteilung kommen kann⁷.

Die Messung in Abbildung 5.20 und die Rechnung in Abbildung 5.21 zeigen, daß sich der Schwerpunkt der Gesamttransmission verschieben kann. Dies könnte z.B. in der Elementanalytik eingesetzt werden, um Überlagerungen der Transmission durch andere Elemente zu unterdrücken. Die Abbildungen 5.22 bis 5.25 zeigen Absorptionsprofile des $4^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{3/2}$ Übergangs. Um diese zu erzeugen, wurde der Polarisator auf $\varphi = 0^\circ$ gedreht (vgl. Abb. 2.4). Beide Messungen sind mit derselben Hohlkathode durchgeführt worden. Auch hier deutet die Rechnung darauf hin, daß die Stromstärke ein schlechtes Maß für die Teilchendichte ist.

⁶Die Strahlungsintensität (Watt/m^2) war leider nicht angegeben.

⁷Bei einem angeregten Zustand wäre dies anders, da dieser im allgemeinen nicht sehr lange lebt.

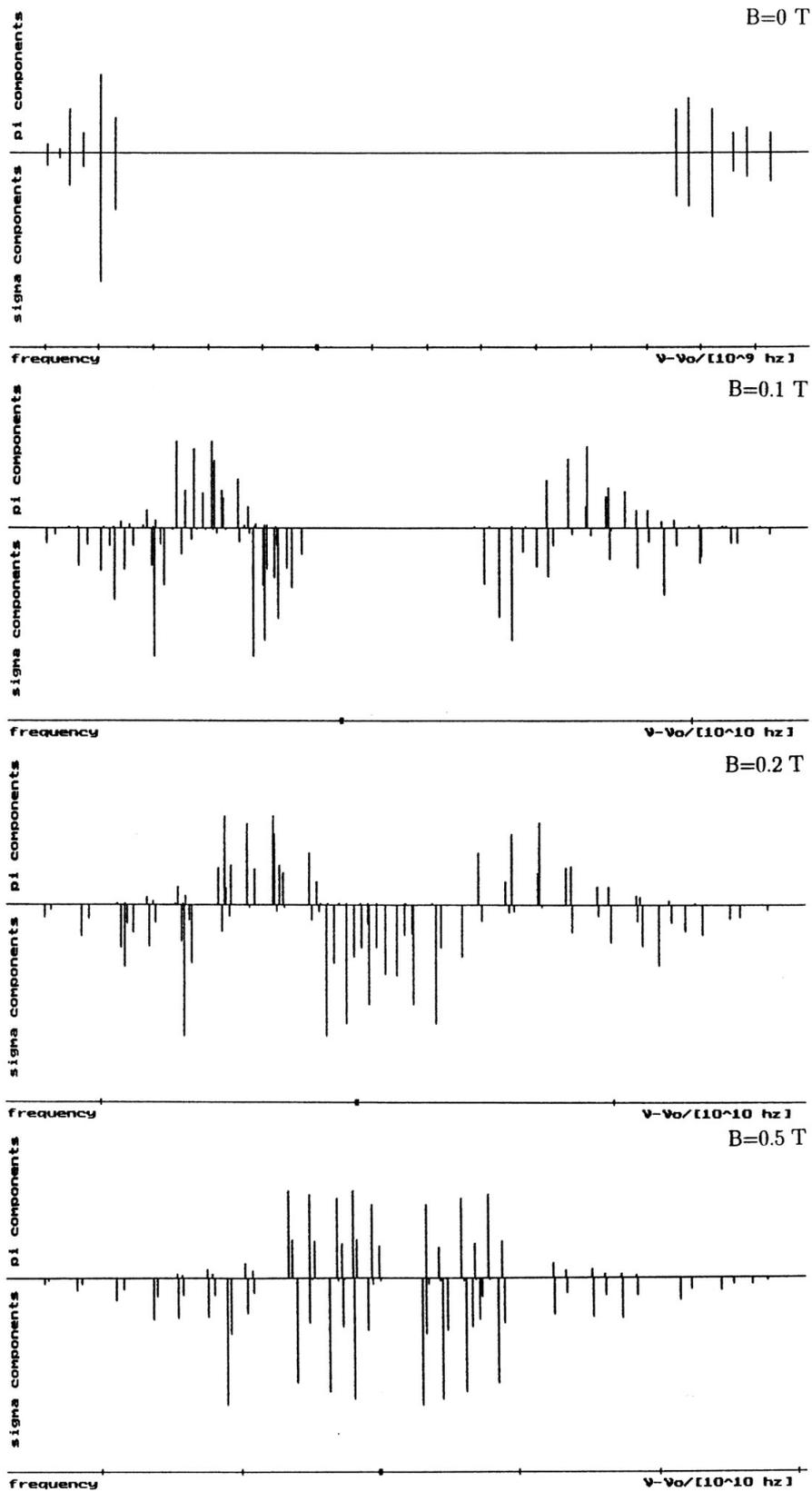


Abbildung 5.9: σ - und π Komponenten des $\text{Cu } 4^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{3/2}$ Übergangs mit ihrer relativen Intensität bei verschiedenen Magnetfeldern.

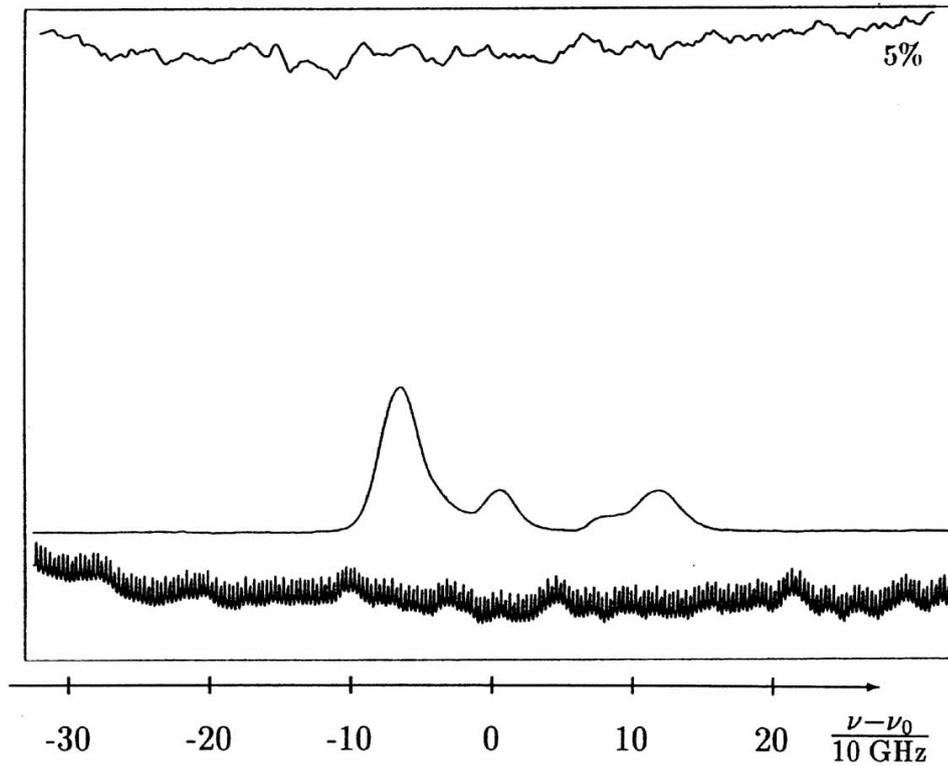


Abbildung 5.10: $4^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{1/2}$ Messung mit $B=0,1$ T, Entladestrom=30 mA.

wavelength	= 327.4698 nm	temperature	= 800.0000 K
Lorentzian width	= 100.0000 MHz	magnetic field	= 0.10 T
Gaussian width	= 2326.4806 MHz	particle density	= $2.50E+0018$ m ⁻³

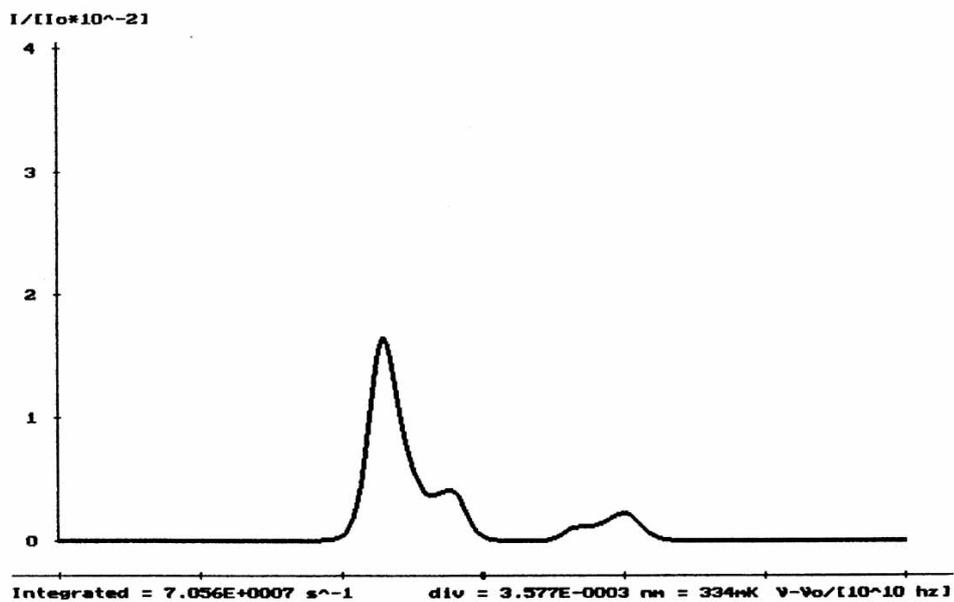


Abbildung 5.11: $4^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{1/2}$, Rechnung mit $B=0,1$ T, $N=2,5 \times 10^{18}$ m⁻³.

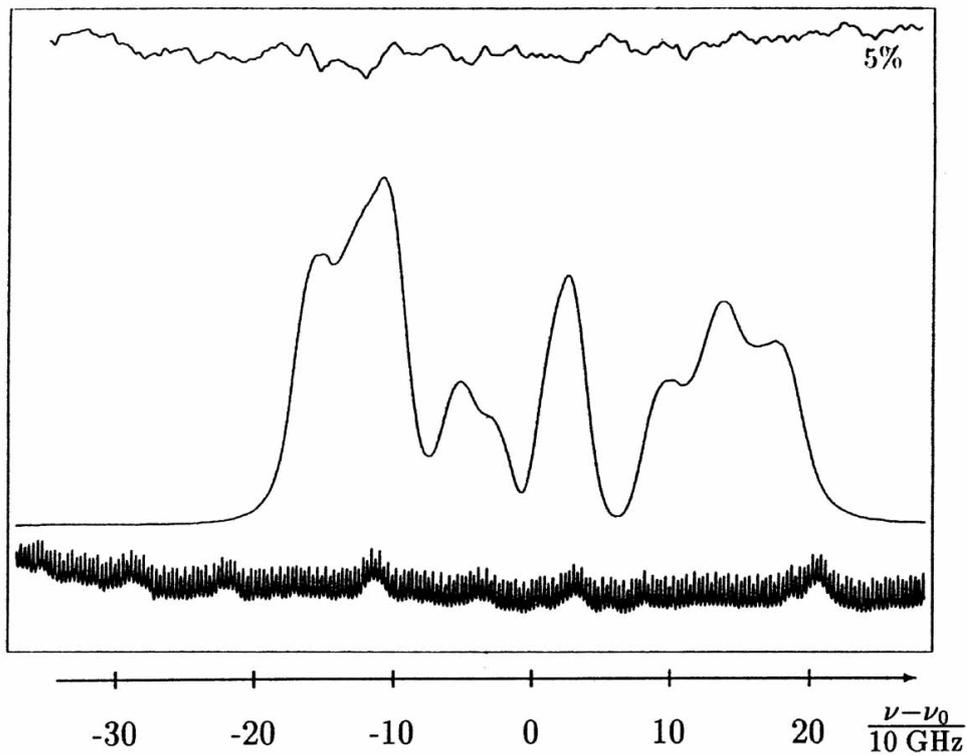


Abbildung 5.12: $4^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{1/2}$ Messung mit $B=0,5$ T, Entladestrom=60 mA.

wavelength	= 327.4898 nm	temperature	= 800.0000 K
Lorentzian width	= 100.0000 MHz	magnetic field	= 0.50 T
Gaussian width	= 2326.4806 MHz	particle density	= $1.75E+0018$ m ⁻³

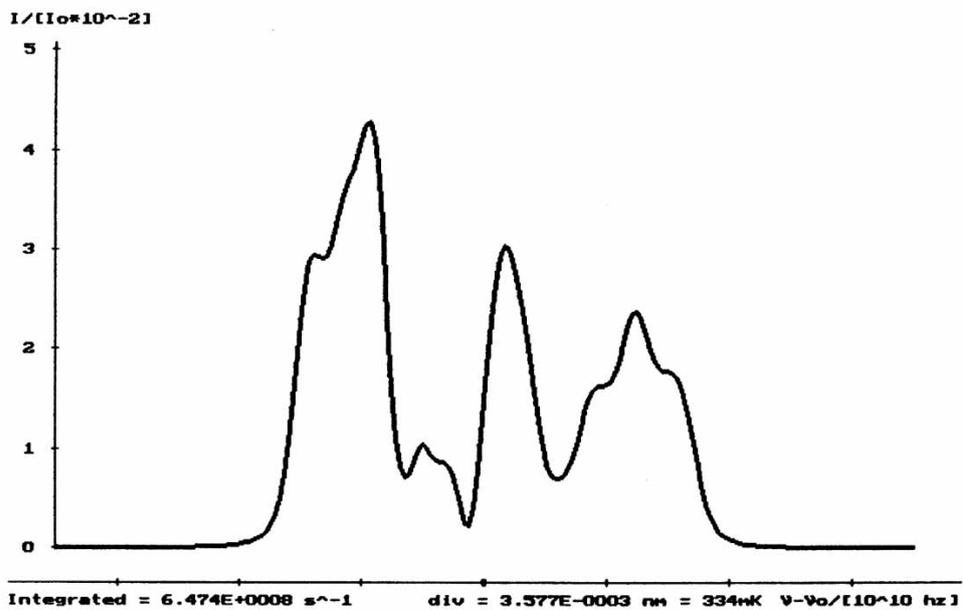


Abbildung 5.13: $4^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{1/2}$, Rechnung mit $B=0,5$ T, $N=1,75 \times 10^{18}$ m⁻³.

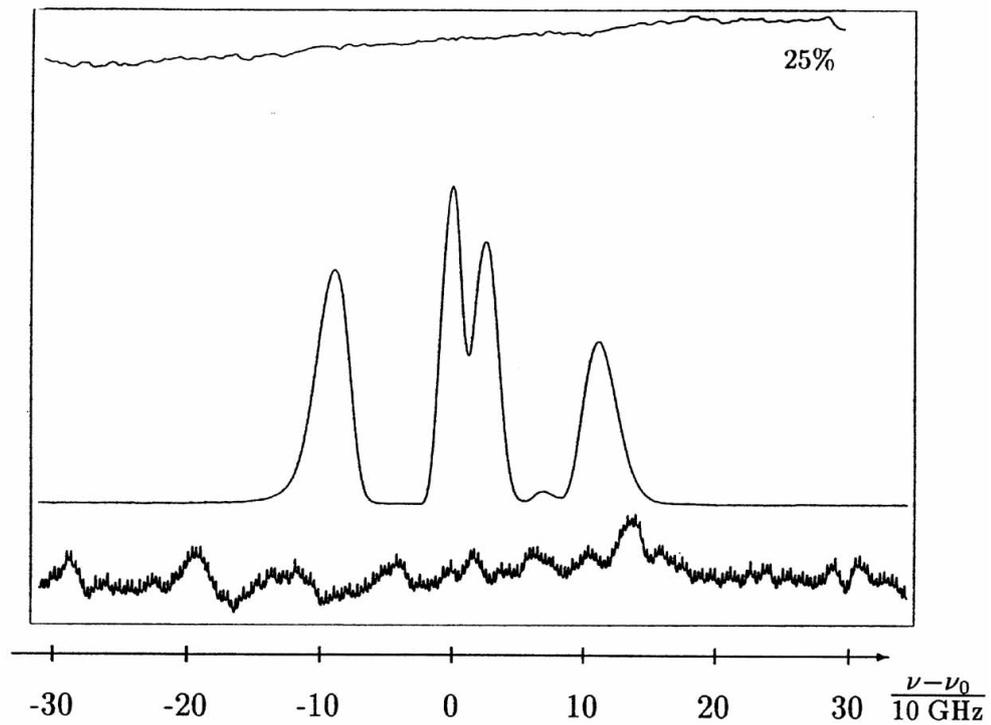


Abbildung 5.14: $4^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{3/2}$ Messung mit $B=0,1$ T, Entladestrom=40 mA.

wavelength	= 324.8474 nm	temperature	= 800.0000 K
Lorentzian width	= 100.0000 MHz	magnetic field	= 0.10 T
Gaussian width	= 2345.4050 MHz	particle density	= 8.00E+0018 m ⁻³

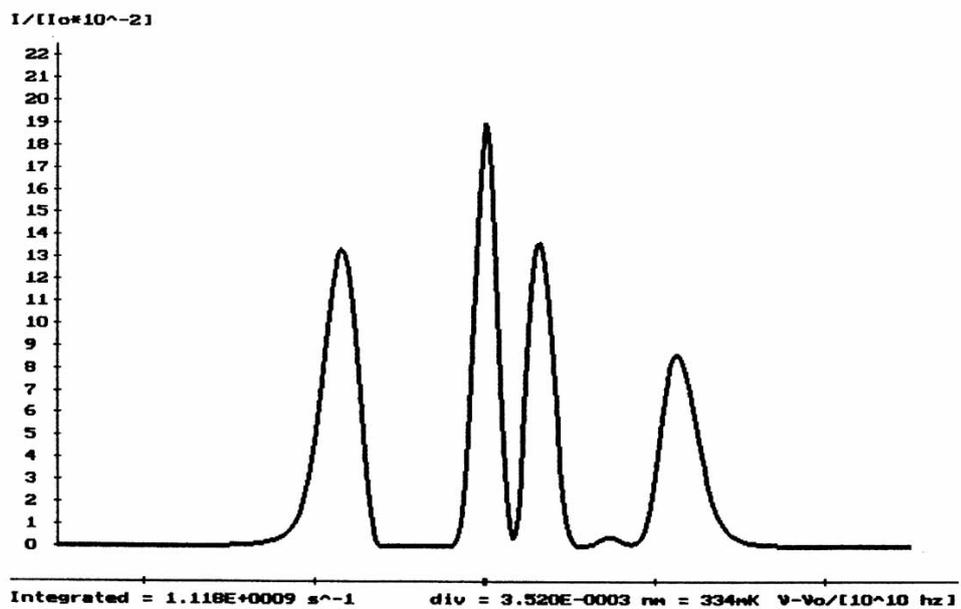


Abbildung 5.15: $4^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{3/2}$, Rechnung mit $B=0,1$ T, $N=8 \times 10^{18}$ m⁻³.

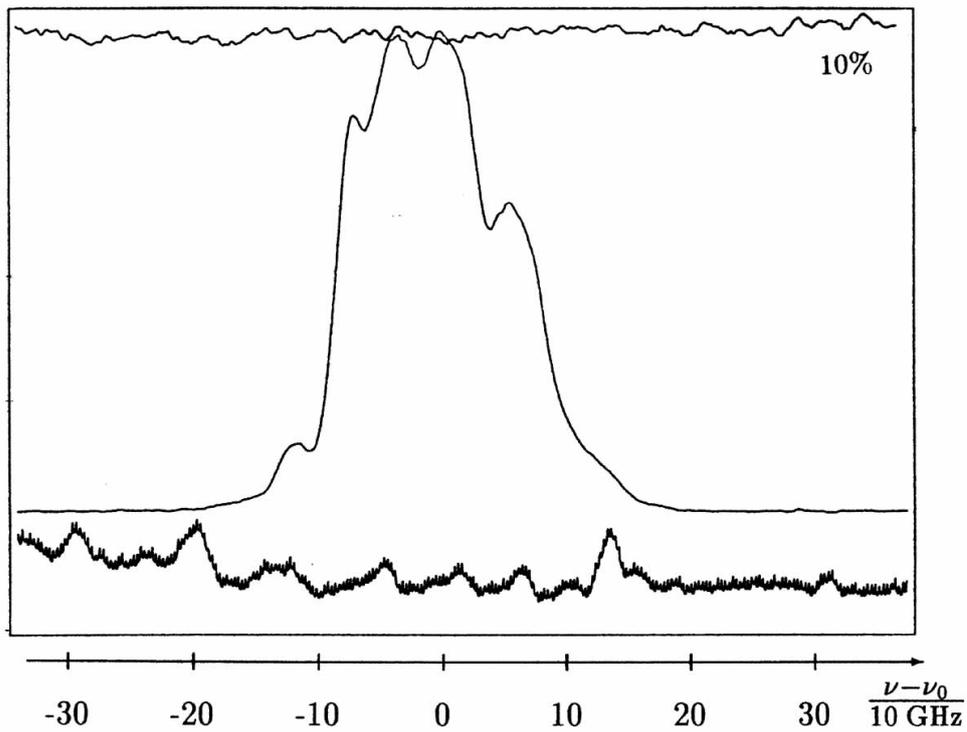


Abbildung 5.16: $4^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{3/2}$ Messung mit $B=0,3$ T, Entladestrom=35 mA.

wavelength	= 324.8474 nm	temperature	= 800.0000 K
Lorentzian width	= 100.0000 Mhz	magnetic field	= 0.30 T
Gaussian width	= 2345.4050 Mhz	particle density	= 1.00E+0018 m ⁻³

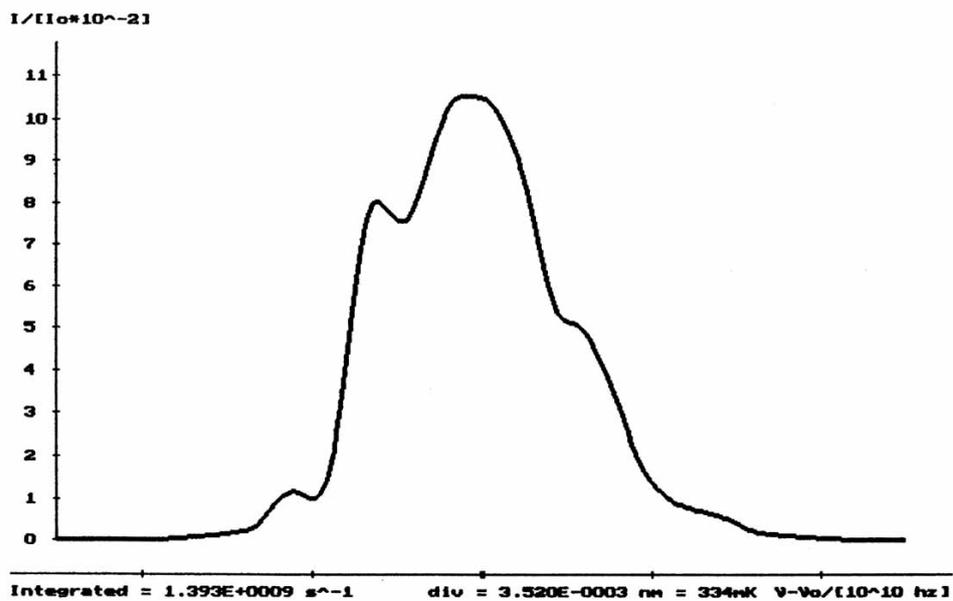


Abbildung 5.17: $4^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{3/2}$, Rechnung mit $B=0,3$ T, $N=1 \times 10^{18}$ m⁻³.

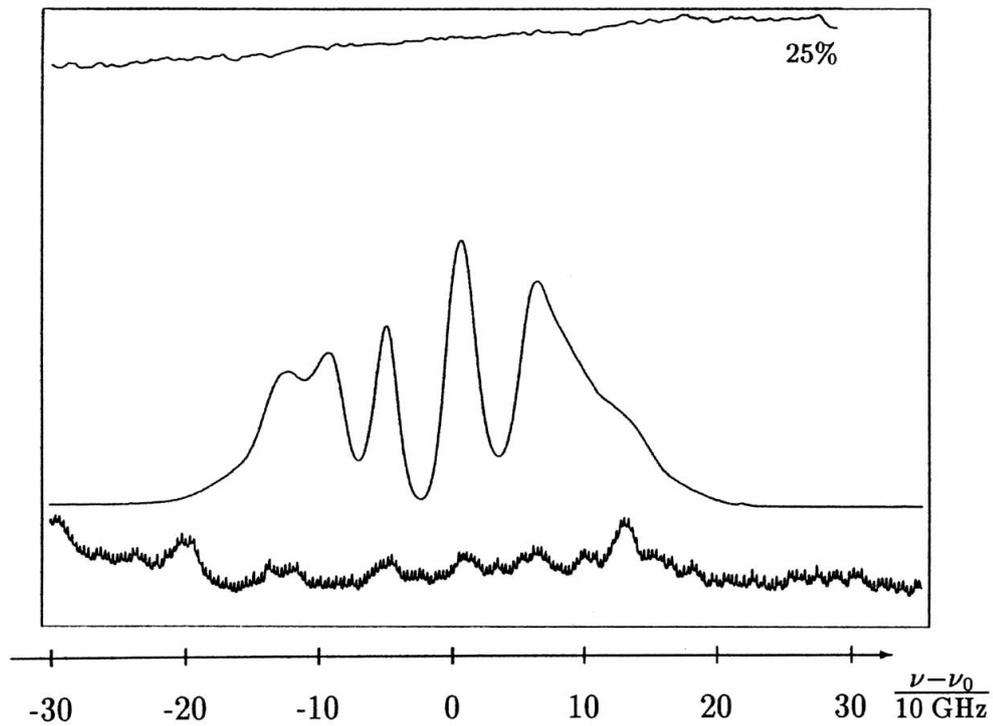


Abbildung 5.18: $4^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{3/2}$ Messung mit $B=0,4$ T, Entladestrom=30 mA.

wavelength	= 324.8474 nm	temperature	= 800.0000 K
Lorentzian width	= 100.0000 MHz	magnetic field	= 0.40 T
Gaussian width	= 2345.4050 MHz	particle density	= $7.50E+0018$ m ⁻³

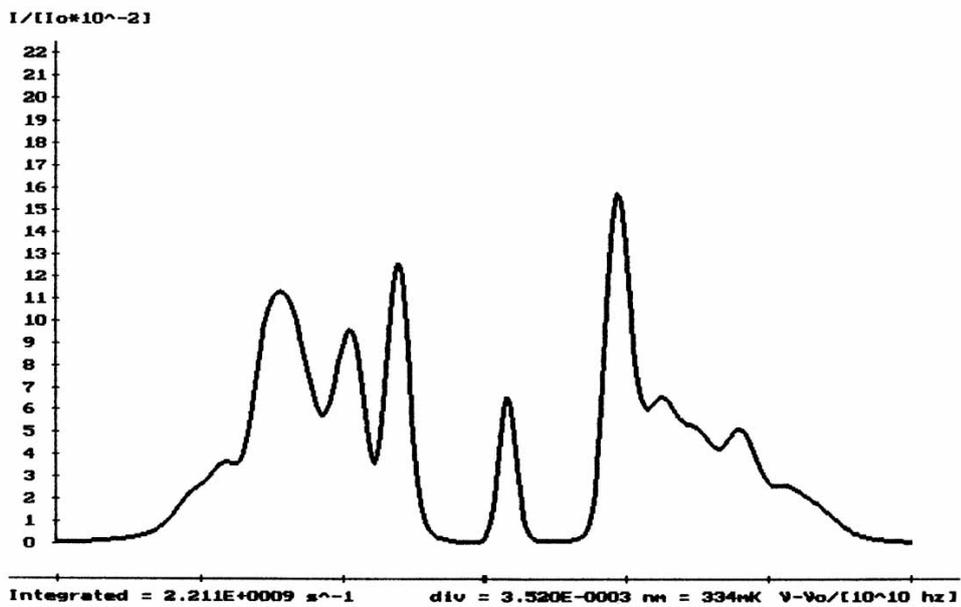


Abbildung 5.19: $4^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{3/2}$, Rechnung mit $B=0,4$ T, $N=7,5 \times 10^{18}$ m⁻³.

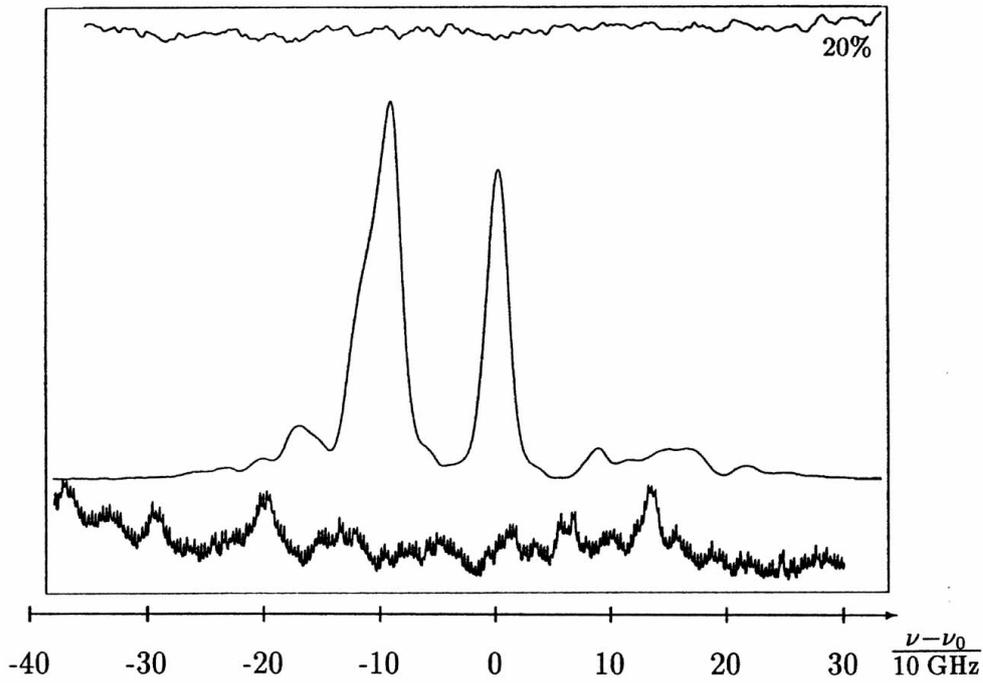


Abbildung 5.20: $4^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{3/2}$ Messung mit $B=0,5 \text{ T}$, Entladestrom=30 mA.

wavelength	= 324.8474 nm	temperature	= 800.0000 K
Lorentzian width	= 100.0000 MHz	magnetic field	= 0.50 T
Gaussian width	= 2345.4050 MHz	particle density	= 2.50E+0018 m ⁻³

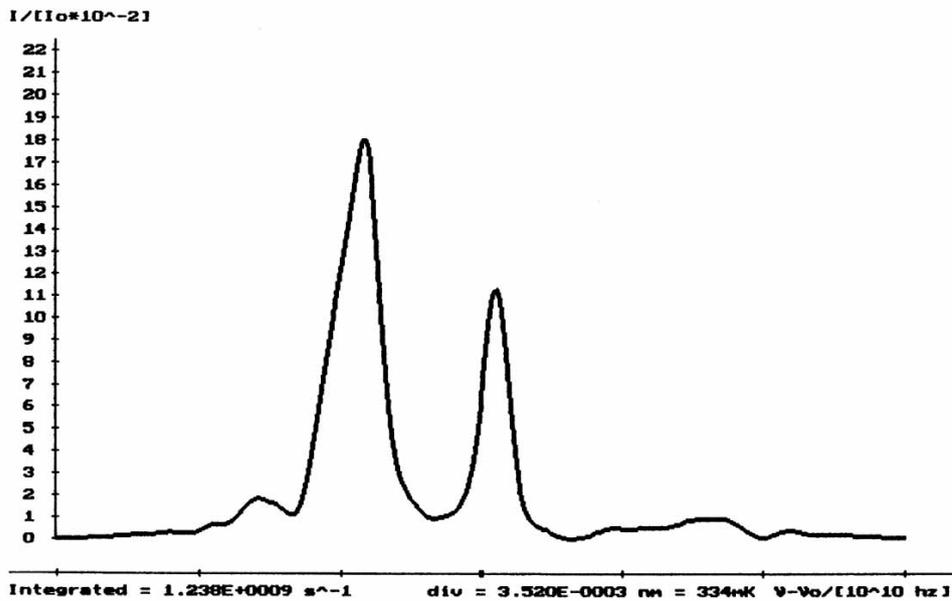


Abbildung 5.21: $4^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{3/2}$, Rechnung mit $B=0,5 \text{ T}$, $N=2,5 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$.

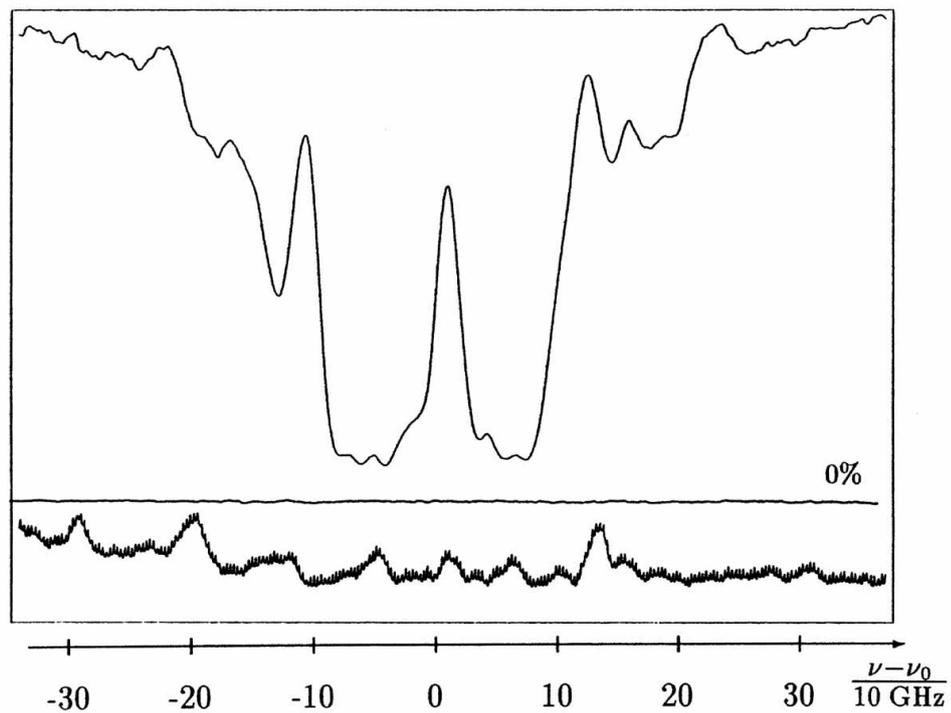


Abbildung 5.22: $4^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{3/2}$ Absorptionsmessung: $B=0,1$ T, Entladestrom= 35 mA.

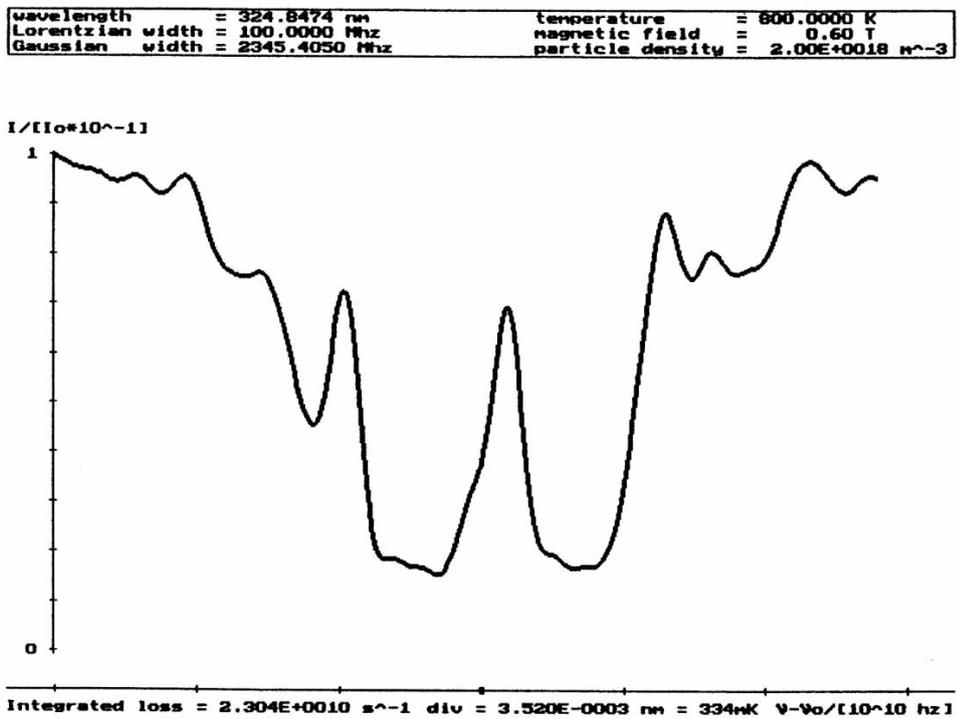


Abbildung 5.23: $4^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{3/2}$, Berechnung der Absorption: $B=0,1$ T, $N=1,8 \times 10^{18}$ m⁻³.

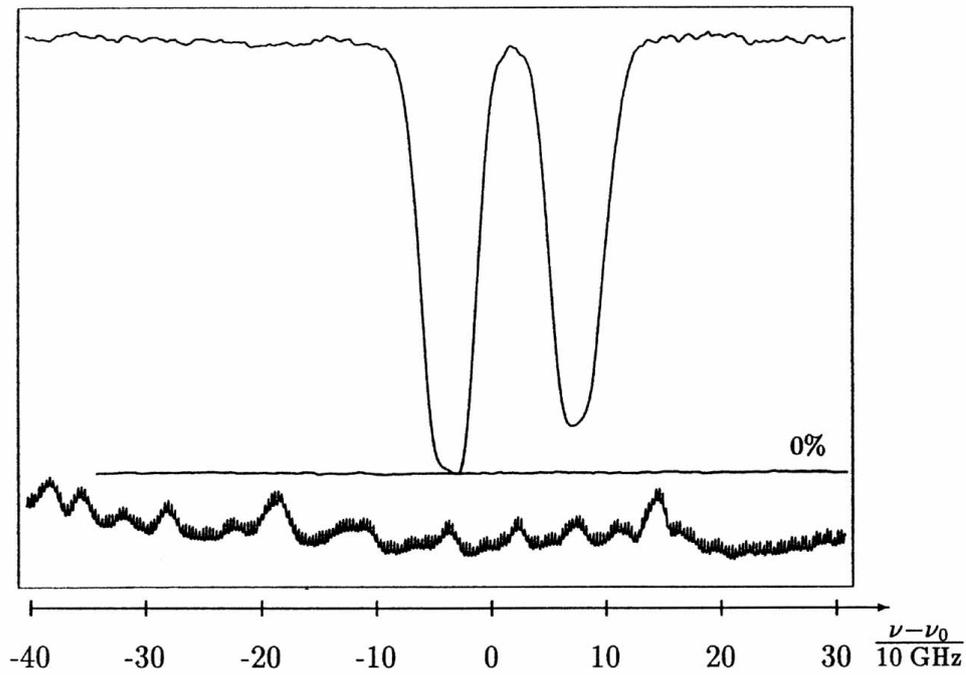


Abbildung 5.24: $4^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{3/2}$ Absorptionsmessung: $B=0,6$ T, Entladestrom=25 mA.

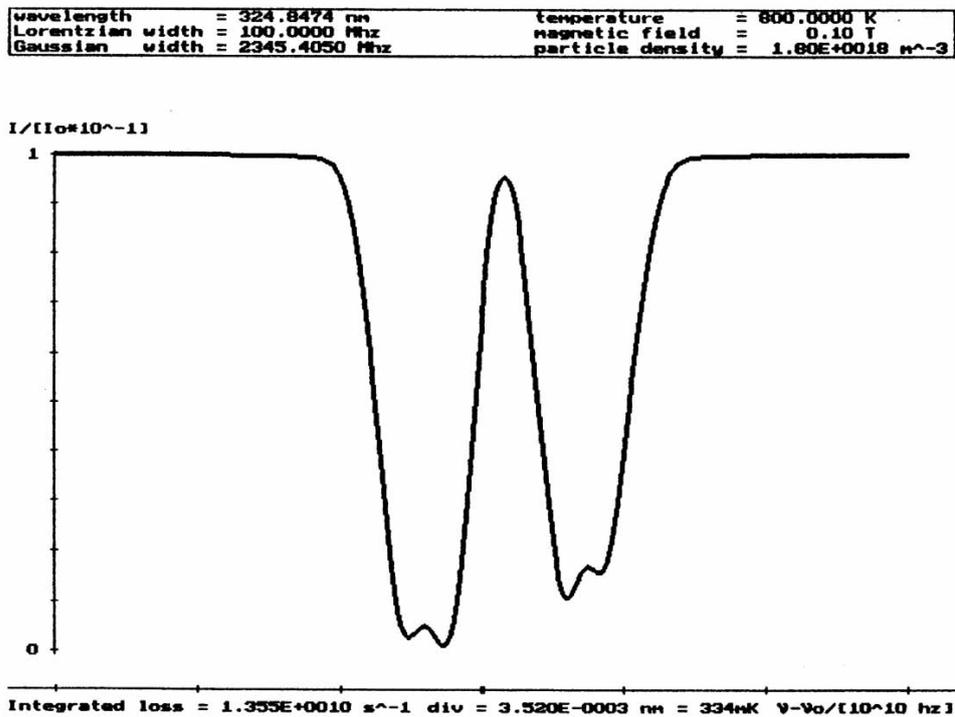


Abbildung 5.25: $4^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{3/2}$, Berechnung der Absorption: $B=0,6$ T, $N=2 \times 10^{18}$ m⁻³.

Zu weiteren Vergleichen wurden Messungen von K.Kitagawa *et al.* [36] verwendet. Diese wurden mit einer Kupferhohlkathodenlampe als Lichtquelle und einer CFS-Apparatur in Faraday-Konfiguration durchgeführt. Als Zelle diente hierbei ein Graphitrohrfen, in dem die einpipettierte Cu-Lösung bei einer Temperatur von 1700 - 2100 K atomisiert wurde. Die Kurven in Abbildung 5.26 und 5.27, deren linker Teil [36] entnommen wurde, geben die Gesamttransmission als Funktion des Magnetfeldes bei konstanter Teilchendichte an. Die

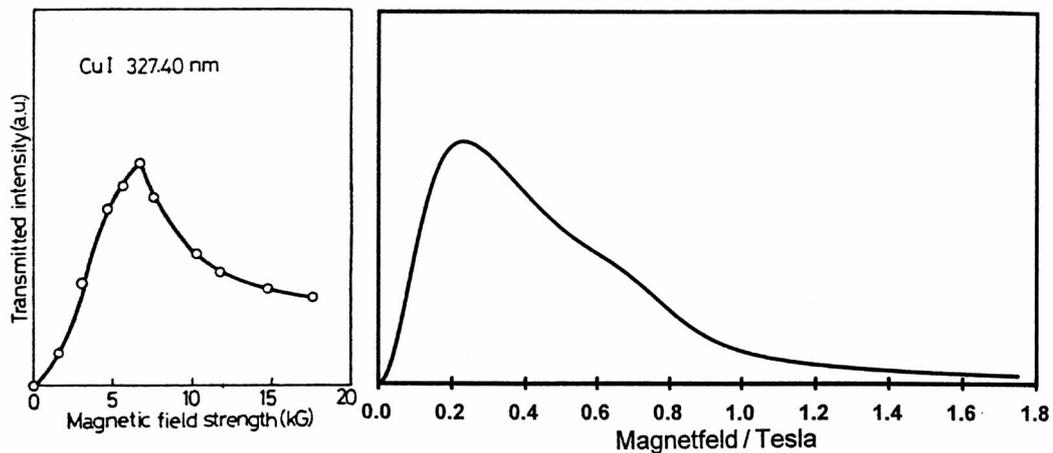


Abbildung 5.26: Gesamttransmission als Funktion des Magnetfeldes für den Kupfer Übergang $4^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{1/2}$. Linke Seite gemessen; rechte Seite gerechnet.

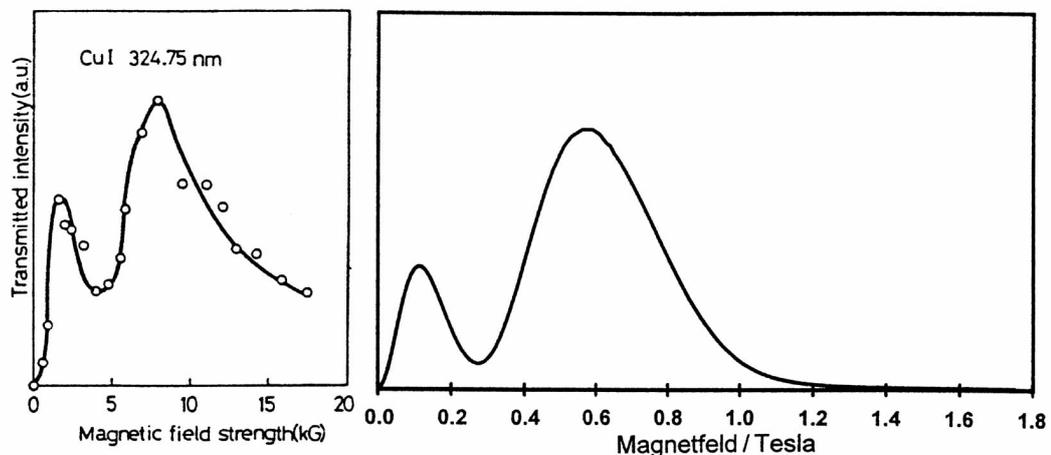


Abbildung 5.27: Gesamttransmission als Funktion des Magnetfeldes für den Kupfer Übergang $4^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{3/2}$. Linke Seite gemessen; rechte Seite gerechnet.

Intensitätskurve geht für verschwindende und sehr große Magnetfelder auf Null zurück, da im ersten Fall der komplexe Brechungsindex für die σ^+ - und die σ^- -Komponente gleich groß ist, und für den letzten Fall diese Komponenten so weit im Spektrum separiert sind, daß sie nicht mehr überlappen. Zwischen diesen Werten muß es demnach ein Maximum geben, das es zu bestimmen gilt, möchte man für eine gegebene Apparatur die optimalen Betriebsparameter wählen. Um die Messungen von K.Kitagawa *et al.* auf dem Rechner zu

reproduzieren, wurde zuerst das Emissionsspektrum der Kupfer-Hohlkathodenlampe berechnet und dann mit der Transmissionsfunktion der Apparatur multipliziert. Das Emissionsspektrum wurde auf dem beschriebenen Wege aus dem Absorptionsspektrum (Vgl. Abb. 5.28) gewonnen, wobei die Teilchendichte relativ hoch gewählt wurde, um die Effekte der Selbstabsorption in der Lampe, die die Intensität der Hyperfeinkomponenten angleicht, zu modellieren. Die Stoßverbreiterung und Verschiebung der Linien der Probe, die sich unter Atmosphärendruck befand, wurde mit Hilfe von (4.2) und (4.4) berechnet. Danach ergibt sich für die $4^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{1/2}$ Linie $\Delta_{FWHM}^{L,COL} = 2674$ MHz, $\Delta_{SHIFT} = -971$ MHz und für die $4^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{3/2}$ Linie $\Delta_{FWHM}^{L,COL} = 2130$ MHz, $\Delta_{SHIFT} = -773$ MHz. Die Temperatur der Lampe wurde mit 800 K angenommen, die der Probe mit 2000 K.

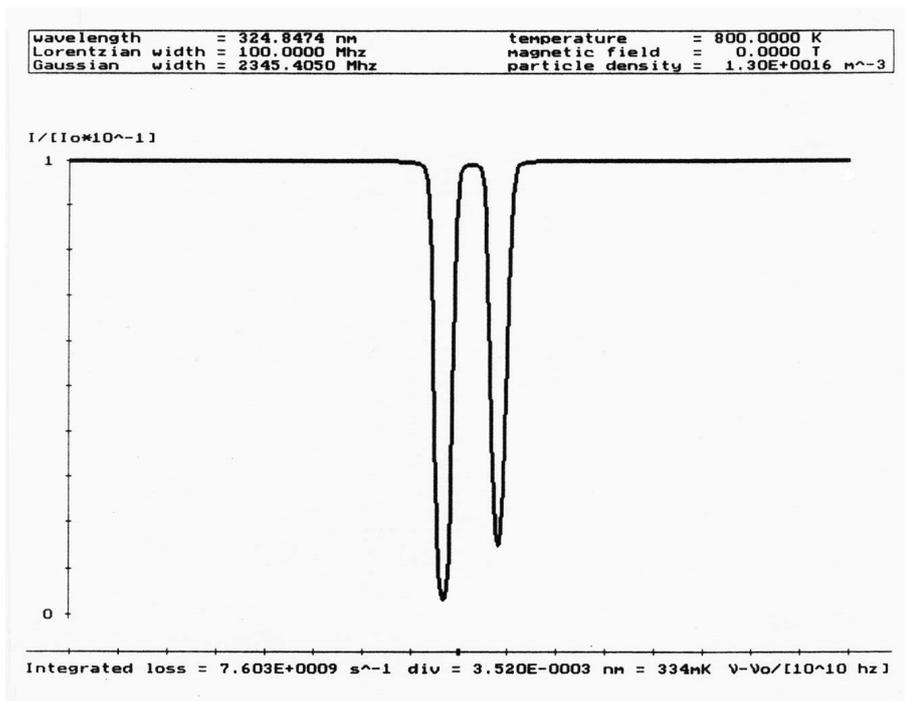


Abbildung 5.28: $4^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{3/2}$ Absorptionsspektrum

Durch die Wahl von $1 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$ (für $4^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{1/2}$) und $2 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ (für $4^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{3/2}$) für das Produkt von Teilchendichte und Länge des Ofens ergab sich eine qualitative Übereinstimmung in beiden Fällen. Die Abweichungen, insbesondere der Magnetfeldstärken, bei denen die Minima und Maxima auftreten, sind möglicherweise darauf zurückzuführen, daß bei diesen Messungen die Teilchendichte keine Konstante ist. Möglicherweise ist auch bei der Bestimmung des Magnetfeldes (Richtung und Stärke) ein Fehler gemacht worden, da das Minimum einer solchen Level-Crossing Kurve gewöhnlich bei der Magnetfeldstärke liegt, bei der sich die σ^+ - und σ^- Komponenten kreuzen. Dies ist für die $4^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{3/2}$ Linie bei etwa 0,2 bis 0,4 Tesla der Fall.

Eine weitere Level-Crossing Kurve wurde mit einer ähnlichen Apparatur, allerdings in der Voigt-Konfiguration, von B. Kling (Uni Gießen) gemessen. Dabei wurde das CFS-Signal nur über eine sehr kurze Zeitspanne der Atomisierungsphase aufintegriert um eine konstante Teilchenzahl zu erhalten. Die absolute Intensität wurde dabei durch den Vergleich mit der Intensität bei geöffnetem Analysator bestimmt. Das Minimum sollte in dieser Konfiguration bei der Magnetfeldstärke liegen, bei der sich π - und σ -Komponenten überlagern. Dies ist bei etwa 0,5 Tesla der Fall. Abbildung 5.29 zeigt die gemessenen und gerechneten Kurven für beide Übergänge. Die aus den gerechneten Kurven rekonstruierte Teilchendichte von $2,4 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$ ergibt in etwa 10% der einpipettierte Menge.

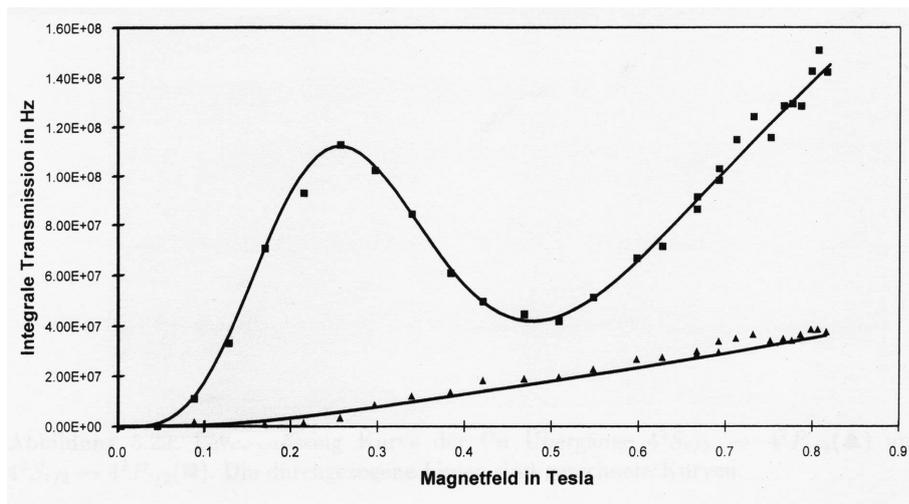


Abbildung 5.29: Level-Crossing Kurve der Cu Übergänge $4^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{1/2}(\Delta)$ und $4^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{3/2}(\square)$. Die durchgezogenen Linien sind gerechnete Kurven.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die theoretischen Grundlagen und die Entwicklung eines Programms beschrieben, das den komplexen Brechungsindex einer gasförmigen, atomaren Probe berechnet und daraus weitere physikalische Größen bestimmt. Der Brechungsindex hängt unter anderem von der atomaren Struktur, dem Polarisationszustand und der Wellenlänge des verwendeten Lichts sowie von der Richtung und der Stärke eines angelegten Magnetfelds ab. Das Programm berechnet die Transmissionsfunktion einer CFS-Apparatur in Faraday- oder in Voigt-Konfiguration. Des Weiteren können durch einen drehbaren Polarisator und einen entfernbarer Analysator auch Profile der AAS berechnet werden.

Die Berechnung des komplexen Brechungsindex berücksichtigt die Hyperfeinstruktur und die Möglichkeit, daß das atomare Gas aus einem Gemisch von Isotopen besteht. Bei der Hyperfeinstruktur wird die Wechselwirkung der Elektronenhülle mit dem magnetischen Dipolmoment des Kerns (A-Faktor) und mit seinem elektrischen Quadrupolmoment (B-Faktor) berücksichtigt. Die Anwendbarkeit des Programms in einem weiten Bereich der magnetischen Feldstärke (sowohl Zeeman-als auch Paschen-Back-Effekt der HFS) wird durch die Verwendung des numerisch diagonalisierten HFS-Hamilton Operators und dessen Eigenfunktionen ermöglicht. Die Ergebnisse sollten daher korrekt sein, solange das Feld nicht so groß ist, daß es in den Bereich des Paschen-Back-Effekts der Feinstruktur gelangt.

Durch die Verwendung der Plasmadispersionsfunktion für die Linienform jeder Hyperfeinstruktur-Komponente, können sowohl Profile, die doppler- oder lorentzverbreitert sind, als auch solche, die eine beliebige Überlagerung der beiden darstellen, behandelt werden.

Der Vergleich mit Meßergebnissen anderer Autoren steht trotz gewisser Abweichungen im Einklang mit den Rechnungen, obwohl es bei den Vergleichsmessungen einige unsichere experimentelle Parameter gibt. Die Form der Linienprofile, die mit dem Laserspektrometer gemessen wurden, legt die Vermutung nahe, daß durch die monochromatische Anregung der Grundzustand gepumpt wurde. Um dieser Frage nachzugehen, wäre es sicher interessant, solche hochaufgelösten Messungen mit einem Kontinuumsstrahler als Lichtquelle zu wiederholen. Denkbar wäre zum Beispiel die Verwendung eines geeigneten Fabry-Perot-Interferometers für diesen Zweck.

7. Anhang

A Einige Eigenschaften der 3j- und Clebsch-Gordan-Koeffizienten

Die 3j-Symbole und die Clebsch-Gordan-Koeffizienten sind in ihrer Bedeutung völlig äquivalent. Letztere sind immer positiv und reell. Sie lassen sich wie folgt ineinander umrechnen:

$$\langle j_1, j_2, m_1, m_2 | j, m \rangle = (-)^{-j_1+j_2-m} \sqrt{2j+1} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} \quad (7.1)$$

Das 3j-Symbol ist nur definiert (ungleich Null), falls die drei Drehimpulse der oberen Reihe die Dreiecksungleichung erfüllen, das heißt, für jeweils zwei von ihnen muß gelten, daß ihre Summe nicht größer ist als der dritte Drehimpuls¹. Geometrisch muß es also möglich sein, aus den j 's ein Dreieck zu bilden. Dies ist eigentlich klar, wenn man an die Herkunft der Clebsch-Gordan-Koeffizienten, als Vektoradditions-Koeffizienten, denkt. Aus diesem Grund dürfen nur Null oder Zwei der Drehimpulse (und somit auch deren z -Komponenten) halbzahlig sein, denn zwei ganzzahlige oder zwei halbzahlige Drehimpulse koppeln immer zu einem ganzzahligen Gesamtdrehimpuls, während ein ganzzahliger und ein halbzahliger Drehimpuls zu einem halbzahligen Gesamtdrehimpuls koppeln. Außerdem muß die Summe der z -Komponenten in der unteren Reihe Null ergeben, da sich die z -Komponenten quantenmechanischer Drehimpulse beim Verkoppeln einfach addieren $m_1 + m_2 = m$. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so ist das entsprechende 3j-Symbol Null. Die letzte Bedingung läßt sich ausnutzen bei der Berechnung von Summen über 3j-Symbole (wie in (7.24)), indem man ein Kronecker-Delta an das 3j-Symbol multipliziert, das diese Bedingung zum Ausdruck bringt (und daher nichts an dem Wert ändert), also zu Beispiel so:

$$\begin{pmatrix} J & k & J' \\ -m_J & q & m'_J \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -m_J & q & m'_J \end{pmatrix} \delta_{q, m_J - m'_J} \quad (7.2)$$

Vertauscht man zwei beliebige Spalten oder kehrt die Vorzeichen der unteren Reihe um, so ändert sich das 3j-Symbol (7.1) nur um das Vorzeichen $(-)^{j_1+j_2+j} = (-)^{-j_1-j_2-j}$. Solange die Dreiecksungleichung erfüllt ist, ist sichergestellt, daß der Exponent von (-1) eine ganze Zahl ist, daher läßt sich dessen Vorzeichen umkehren. Andere wichtige Eigenschaften, insbesondere die wichtigen Orthogonalitätsrelationen, von denen

$$\sum_{m_1, m_2} \begin{pmatrix} j_1 & j & j_2 \\ m_1 & m & m_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j' & j_2 \\ m_1 & m' & m_2 \end{pmatrix} = \frac{\delta_{m, m'} \delta_{j, j'}}{2j+1} \quad (7.3)$$

in (2.43) verwendet wurde, findet man z.B. in [9].

¹Dies ist dasselbe wie die Forderung, daß keine der (positiven) Differenzen von zwei Drehimpulsen größer sein darf als der dritte.

B Irreduzible Tensoren und sphärische Koordinaten

Irreduzible Tensoren sind durch ihr Transformationsverhalten definiert: T_q^k ist ein irreduzibler Tensor vom Rang k (mit der Komponente q), wenn er sich bei einer Drehung des Raumes wie die Kugelflächenfunktionen $Y_{k,q}$ transformiert. Läßt sich ein Tensor direkt durch diese Funktionen ausdrücken, so kann man ganz sicher sein, daß es sich um einen irreduziblen Tensor handelt. Jeder quantenmechanische Operator läßt sich, ähnlich einer Multipolentwicklung, in eine Reihe von irreduziblen Tensoroperatoren \mathbf{T}_q^k entwickeln. Handelt es sich bereits um einen irreduziblen Tensor (-operator), so hat diese Entwicklung nur ein Glied. Beispiele dafür sind:

- Ein Skalar hat Rang Null, da er sich bei einer Drehung des Koordinatensystems nicht ändert. Außerdem ist natürlich jede Konstante proportional zu $Y_{0,0} = 1/\sqrt{4\pi}$.
- Ein beliebiger Vektor $\vec{r} = (r_x, r_y, r_z)$ hat Rang 1, weil er sich so transformiert wie die $Y_{1,q}$, wenn man ihn wie in sphärische Komponenten zerlegt (2.21). Dies wird durch den gleichzeitigen Übergang zu Kugelkoordinaten (r, θ, φ) klar:

$$r_{\pm 1} = \mp r \frac{e^{\pm i\varphi} \sin(\theta)}{\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_{1,\pm 1} \quad r_0 = r \cos(\theta) = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_{1,0} \quad (7.4)$$

Die r_q sind also direkt proportional zu $Y_{1,q}$ und transformieren sich deswegen auch genau wie diese. Durch die Multiplikation mit einem Rang Null Tensor wie r ändert sich das Transformationsverhalten nicht.

- Ein beliebiger kartesischer Tensor zweiter Stufe A_{ik} läßt sich zerlegen in einen skalaren $1/3 Sp(A)\delta_{ik}$, einen antisymmetrischen $1/2(A_{ik} - A_{ki})$ und in einen spurlosen, symmetrischen Teil $1/2(A_{ik} + A_{ki}) - 1/3 Sp(A)\delta_{ik}$ mit jeweils 1,3 und 5 verschiedenen Komponenten. Aus diesen lassen sich Tensoroperatoren vom Rang 0,1 und 2 bilden [9, S.76].

Alle Drehimpulsvektoren und das Dipolmoment können demnach in sphärische Komponenten zerlegt werden. Auf die Matrixelemente der Operatoren ist dann das Wigner-Eckart-Theorem (2.26) anwendbar.

Das (kartesische) elektrische Quadrupolmoment einer Ladungsverteilung ist ein Beispiel für einen spurlosen, symmetrischen, kartesischen Tensor der Stufe 2 [11, S.160]. Es kann somit durch einen irreduziblen Tensor vom Rang 2 wie in (2.55) dargestellt werden. Weil die Spur dieses Tensors verschwindet und die Laplace-Gleichung für das Potential des Quadrupolmoment erfüllt sein muß, hat dieser Tensor nur zwei verschiedene Hauptachsen [27, Bd.II §.41]. Das Tensorellipsoid ist also rotations-symmetrisch und der Eigenwert entlang der Symmetrieachse (z -Richtung) in seinem Hauptachsensystem wird gewöhnlich als *das* Quadrupolmoment bezeichnet (vgl. (7.33)).

Der Nutzen der Reihenentwicklung eines Operators oder die Kenntnis seines Rangs, falls diese Reihe nur ein Glied hat, liegt in der Möglichkeit, das Wigner-Eckart-Theorem (2.26)

anzuwenden, welches nur für irreduzible Tensoroperatoren gilt. Benutzt man dies zur Berechnung der Matrixelemente des Dipoloperators, so ergeben sich die relativen (das reduzierte Matrixelement ist oft nicht bekannt) Intensitäten, gewisse Auswahlregeln und Polarisierungen der Zeeman-Komponenten eines Übergangs. Ausführlichere Erläuterungen zu diesem Thema findet man in [9, 20] und in [27, Bd.III §.107]².

C Berechnung von $\langle (IJ)FM_F | D_q | (IJ')F'M'_F \rangle$

Bei der Kopplung³ von \vec{J} und \vec{I} zu \vec{F} ergibt sich für die Matrixelemente der sphärischen Komponenten des Dipoloperators mit Hilfe des Wigner-Eckart-Theorems (2.26):

$$\langle (IJ)FM_F | \mathbf{D}_q | (IJ')F'M'_F \rangle = (-)^{F-M_F} \begin{pmatrix} F & 1 & F' \\ -M_F & q & M'_F \end{pmatrix} \langle (IJ)F || D || (IJ')F' \rangle \quad (7.5)$$

Von diesem reduzierten Matrixelement läßt sich ein weiterer Faktor abspalten, weil der Dipoloperator nicht auf Spins, und somit nicht auf \vec{I} , wirkt [9, S.84].

$$\langle (IJ)F || D || (IJ')F' \rangle = (-)^{I+J+F'+1} \sqrt{(2F+1)(2F'+1)} \begin{Bmatrix} J & F & I \\ F' & J' & 1 \end{Bmatrix} \langle J || D || J' \rangle \quad (7.6)$$

Hierbei entspricht $\langle J || D || J' \rangle$ dem reduzierten Matrixelement von Gl. (2.45). Für die Gültigkeit der letzten Gleichung müssen F und F' gute Quantenzahlen sein, damit der Ausdruck auf der linken Seite überhaupt definiert ist. Dies ist nur bei Abwesenheit von äußeren Feldern der Fall.

D Der A-Faktor

Um den A-Faktor angeben zu können, muß das Magnetfeld der Hülle am Kernort und das magnetische Moment des Kerns bekannt sein. Das Magnetfeld der Hülle zerfällt in zwei Beiträge, dem Magnetfeld einer mit der Geschwindigkeit \vec{v} bewegten Ladung ([11, S.198])

$$-\frac{e \vec{r} \times \vec{v}}{c r^3} \longrightarrow -2\mu_B \frac{\vec{L}}{r^3} \quad (7.7)$$

und dem durch die magnetischen Dipolmomente $\vec{\mu} = -2\mu_B \vec{S}$ der Elektronenspins hervorgerufenen Anteil ([11, S.211])

$$-\frac{\vec{\mu}}{r^3} + 3 \frac{\vec{r}(\vec{\mu} \cdot \vec{r})}{r^5} \longrightarrow 2\mu_B \left(\frac{\vec{S}}{r^3} - 3 \frac{\vec{r}(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} \right) \quad (7.8)$$

wobei der Übergang vom klassischen Ausdruck zum quantenmechanischen Operator durch ein \longrightarrow gekennzeichnet ist. Die involvierten Operatoren (fett gedruckt) sind alle, weil

²Diese verwenden allerdings eine andere Definition der Y_{lm} .

³Das soll die Schreibweise $|(IJ)FM_F\rangle$ andeuten.

Vektoren, irreduzibel und vom Rang 1. Es läßt sich zeigen, daß auch die auftretenden Produkte irreduzible Tensoren vom Rang 1 sind [22, S.63].

$$\mathbf{N}^1 \equiv -\frac{2\mu_B}{r^3} \left(\vec{\mathbf{L}} + \vec{\mathbf{S}} - 3\frac{\vec{\mathbf{r}}(\vec{\mathbf{S}} \cdot \vec{\mathbf{r}})}{r^2} \right) \quad (7.9)$$

Daher lassen sich die Matrixelemente der Wechselwirkung, d.h. dem negativen Skalarprodukt des Magnetfeldes am Kernort mit dem magnetischen Moment des Kerns

$$\vec{\mu}_I = \frac{m_e}{m_p} g_I \mu_B \vec{\mathbf{I}} \quad (7.10)$$

mit Hilfe des Wigner-Eckart-Theorems berechnen. Dabei erkennt man, daß die Matrixelemente des Rang 1 Tensor \mathbf{N}^1 , der nur auf die elektronischen Variablen wirkt, proportional sind zu den Matrixelementen eines beliebigen anderen Rang 1 Tensors, zum Beispiel \mathbf{J} , der auf dieselben Zustandsfunktionen wirkt. Daher gilt mit dem Proportionalitätsfaktor A (vgl. (2.50)):

$$\frac{m_e}{m_p} g_I \mu_B \vec{\mathbf{N}} \cdot \vec{\mathbf{I}} \equiv A \vec{\mathbf{J}} \cdot \vec{\mathbf{I}} \quad (7.11)$$

Durch Vergleich der Matrixelemente bezüglich $\langle JJ | \langle II |$ und $|JJ \rangle |II \rangle$ und mit $\langle ll | l | ll \rangle = \sqrt{l(l+1)(2l+1)}$ (für einen beliebigen Drehimpuls l), findet sich ein Ausdruck für den A-Faktor [21, S.75]:

$$A = \frac{2\mu_B^2 \frac{m_e}{m_p} g_I}{\sqrt{J(J+1)(2J+1)}} \sum \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \langle J | | \vec{\mathbf{L}} - \vec{\mathbf{S}} - 3\vec{\mathbf{r}}(\vec{\mathbf{S}} \cdot \vec{\mathbf{r}}) r^{-3} | | J \rangle \quad (7.12)$$

wobei sich die Summe über alle Elektronen erstreckt. Sind unter den Elektronen, die an den beobachteten Übergängen beteiligt sind auch s-Elektronen, so kommt zu diesem A-Faktor ein weiterer Term, der auf die endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit dieser Elektronen am Kernort⁴ zurückzuführen ist:

$$A_{FK} = \frac{16\pi}{3} \mu_B^2 \frac{m_e}{m_p} g_I |\Psi(0)|^2 \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{4J(J+1)} \quad (7.13)$$

wobei $|\Psi(0)|^2$ die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des s-Elektrons am Kernort ist. Dieser Beitrag wird als Fermi-Kontakt Term bezeichnet.

E Berechnung von $[J \times J]^2 \cdot [I \times I]^2$

Um die Operatoridentität (2.58) zu beweisen, ist es nützlich die Komponenten von zwei der drei möglichen Tensorprodukte des Vektors \vec{a} (=Tensor vom Rang 1) mit sich selbst zu betrachten:

$$[a \times a]_q^1 = \sum_{q_1, q_2} \langle 11q_1 q_2 | 1q \rangle a_{q_1} a_{q_2} \quad [a \times a]_q^2 = \sum_{q_1, q_2} \langle 11q_1 q_2 | 2q \rangle a_{q_1} a_{q_2} \quad (7.14)$$

⁴Für diesen Fall ($r = 0$) versagen nämlich die obigen klassischen Ausdrücke.

Schreibt man die Summen aus und setzt die entsprechenden Clebsch-Gordan-Koeffizienten, so ergibt sich [20, S.296]:

$$[a \times a]_{-1}^1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_0 a_{-1} - a_{-1} a_0) \quad [a \times a]_0^1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_1 a_{-1} - a_{-1} a_1) \quad [a \times a]_1^1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_1 a_0 - a_0 a_1) \quad (7.15)$$

(=Vektorprodukt bis auf $1/\sqrt{2}$) und

$$[a \times a]_{\pm 2}^2 = a_{\pm 1} a_{\pm 1} \quad [a \times a]_{\pm 1}^2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_{\pm 1} a_0 + a_0 a_{\pm 1}) \quad [a \times a]_0^2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(a_{-1} a_1 + 2a_0 a_0 + a_1 a_{-1}) \quad (7.16)$$

wobei darauf zu achten ist, daß wegen dem beabsichtigten Übergang zu den Drehimpulsoperatoren die Komponenten von \vec{a} nicht vertauscht werden sollen. Die linke Seite von (2.58) lautet damit in Komponenten:

$$\begin{aligned} [J \times J]^2 \cdot [I \times I]^2 &= \sum_q (-)^q [J \times J]_q^2 [I \times I]_{-q}^2 = \\ &= J_{-1} J_{-1} I_1 I_1 - \frac{1}{2}(J_{-1} J_0 + J_0 J_{-1})(I_1 I_0 + I_0 I_1) + \frac{1}{6}(J_{-1} J_1 + 2J_0 J_0 + J_1 J_{-1}) \times \\ &\quad \times (I_{-1} I_1 + 2I_0 I_0 + I_1 I_{-1}) - \frac{1}{2}(J_1 J_0 + J_0 J_1)(I_{-1} I_0 + I_0 I_{-1}) + J_1 J_1 I_{-1} I_{-1} \end{aligned} \quad (7.17)$$

Vergleicht man dies mit den Komponenten der rechten Seite von (2.58)

$$\begin{aligned} (J \cdot I)^2 &= (-J_{-1} I_1 + J_0 I_0 - J_1 I_{-1})^2 \\ &= J_{-1} J_{-1} I_1 I_1 + J_0 J_0 I_0 I_0 + J_1 J_1 I_{-1} I_{-1} \\ &\quad - J_{-1} J_0 I_1 I_0 + J_{-1} J_1 I_1 I_{-1} - J_0 J_{-1} I_0 I_1 \\ &\quad - J_0 J_1 I_0 I_{-1} + J_1 J_{-1} I_1 I_{-1} - J_1 J_0 I_{-1} I_0 \end{aligned} \quad (7.18)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} J \cdot I &= -\frac{1}{2}(J_0 J_{-1} - J_{-1} J_0)(I_1 I_0 - I_0 I_1) + \frac{1}{2}(J_1 J_{-1} - J_{-1} J_1) \times \\ &\quad \times (I_1 I_{-1} - I_{-1} I_1) - \frac{1}{2}(J_1 J_0 - J_0 J_1)(I_0 I_{-1} - I_{-1} I_0) \end{aligned} \quad (7.19)$$

$$\begin{aligned} -\frac{1}{3} J^2 I^2 &= -\frac{1}{3}(-J_{-1} J_1 + J_0 J_0 - J_1 J_{-1})(-I_{-1} I_1 + I_0 I_0 - I_1 I_{-1}) \\ &= -\frac{1}{3} J_{-1} J_1 I_{-1} I_1 + \frac{1}{3} J_0 J_0 I_{-1} I_1 - \frac{1}{3} J_1 J_{-1} I_{-1} I_1 \\ &\quad + \frac{1}{3} J_{-1} J_1 I_0 I_0 - \frac{1}{3} J_0 J_0 I_0 I_0 + \frac{1}{3} J_1 J_{-1} I_0 I_0 \\ &\quad - \frac{1}{3} J_{-1} J_1 I_1 I_{-1} + \frac{1}{3} J_0 J_0 I_1 I_{-1} - \frac{1}{3} J_1 J_{-1} I_1 I_{-1} \end{aligned} \quad (7.20)$$

so findet man (hoffentlich), daß diese identisch⁵ sind.

Ein eleganterer Beweis benutzt die 9j-Symbole [9, S.73], welche die Koeffizienten sind, die bei der Verkopplung von vier Drehimpulsen zwischen den Kopplungsarten (Reihenfolge

⁵Beim Überprüfen ist zu berücksichtigen, daß die Komponenten von \vec{J} mit denen von \vec{I} vertauschen. Die rechte Seite von (7.19) wurde mit Hilfe der Drehimpuls Kommutator Relationen $[l_0, l_{+1}] = l_{+1}$, $[l_0, l_{-1}] = -l_{-1}$ und $[l_{+1}, l_{-1}] = -l_0$ (vgl. [20, S.261]) umgeformt.

der Kopplung) hin-und hertransformieren. Zum Beispiel würden die Koeffizienten

$$\begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & S \\ l_1 & l_2 & L \\ j_1 & j_2 & J \end{pmatrix} \quad (7.21)$$

bei einem Zweielektronen-System von der LS-Kopplung zur jj-Kopplung transformieren [9, S.145]. Dasselbe gilt auch für die verallgemeinerten Tensorprodukte (2.53), da diese vollkommen analog zur Kopplung zweier Drehimpulse (2.61) sind [37, S.79]. Die Anwendung für den Beweis von (2.58) geht wie folgt [21, S.70]:

$$[\mathbf{J} \times \mathbf{I}]^0 \cdot [\mathbf{J} \times \mathbf{I}]^0 = \sum_k \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ k & k & 0 \end{pmatrix} \sqrt{2k+1} (-)^k [\mathbf{J} \times \mathbf{J}]^k \cdot [\mathbf{I} \times \mathbf{I}]^k \quad (7.22)$$

Die linke Seite kann wahlweise als das Skalarprodukt zweier Skalare oder als gewöhnliches Produkt aufgefaßt werden und die 9j-Symbole der rechten Seite lassen sich durch $1/3\sqrt{2k+1}$ ersetzen, weil bei diesen drei Elemente Null sind [9, S.70 und 74]:

$$[\mathbf{J} \times \mathbf{I}]^0 \cdot [\mathbf{J} \times \mathbf{I}]^0 = \frac{1}{3} \sum_{k=0}^2 (-)^k [\mathbf{J} \times \mathbf{J}]^k \cdot [\mathbf{I} \times \mathbf{I}]^k \quad (7.23)$$

Dies ist die zu beweisende Gleichung, wobei der $k = 1$ Term der rechten Seite, noch mit Hilfe der Kommutator Relationen, der sphärischen Drehimpulskomponenten (wie in (7.19)) zu $1/2 \vec{\mathbf{J}} \cdot \vec{\mathbf{I}}$ umgeformt werden muß.

F Der B-Faktor

Um einen Ausdruck für den B-Faktor zu bekommen, der diesen auf die elektronischen Zustände und das Quadrupolmoment des Kerns zurückführt, werden zunächst die Matrixelemente der elektrischen Quadrupolwechselwirkung mit Hilfe des Wigner-Eckart-Theorems (2.26) zerlegt:

$$\begin{aligned} \langle JIm_Jm_I | \mathbf{U}^2 \cdot \mathbf{Q}^2 | JIm'_Jm'_I \rangle &= \frac{1}{\sqrt{5}} \sum_q (-)^q \langle JIm_Jm_I | \mathbf{U}_q^2 \mathbf{Q}_{-q}^2 | JIm'_Jm'_I \rangle \quad (7.24) \\ &= \frac{1}{\sqrt{5}} \sum_q (-)^q \langle Jm_J | \mathbf{U}_q^2 | Jm'_J \rangle \langle Im_I | \mathbf{Q}_{-q}^2 | Im'_I \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{5}} \sum_q (-)^{q+J-m_J+I-m_I} \begin{pmatrix} J & 2 & J \\ -m_J & q & m'_J \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -m_I & -q & m'_I \end{pmatrix} \langle J || \mathbf{U}^2 || J \rangle \langle I || \mathbf{Q}^2 || I \rangle \\ &= \frac{(-)^{J-m'_J+I-m_I}}{\sqrt{5}} \begin{pmatrix} J & 2 & J \\ -m_J & m_J-m'_J & m'_J \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -m_I & m'_J-m_J & m'_I \end{pmatrix} \langle J || \mathbf{U}^2 || J \rangle \langle I || \mathbf{Q}^2 || I \rangle \end{aligned}$$

Dasselbe gilt völlig analog für die entsprechenden Drehimpulsoperatoren:

$$\begin{aligned} \langle JIm_Jm_I | [\mathbf{J} \times \mathbf{J}]^2 \cdot [\mathbf{I} \times \mathbf{I}]^2 | JIm'_Jm'_I \rangle &= \frac{(-)^{J-m'_J+I-m_I}}{\sqrt{5}} \times \\ &\times \begin{pmatrix} J & 2 & J \\ -m_J & m_J-m'_J & m'_J \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -m_I & m'_J-m_J & m'_I \end{pmatrix} \langle J || [J \times J]^2 || J \rangle \langle I || [I \times I]^2 || I \rangle \end{aligned} \quad (7.25)$$

Daraus wird klar, daß der Proportionalitätsfaktor zwischen den Matrixelementen (7.24) und denen in (7.25) aus dem Verhältnis der reduzierten Matrixelemente gebildet wird. Dieser Proportionalitätsfaktor wurde zunächst in (2.57)

$$\frac{3B}{2J(2J-1)I(2I-1)} \quad (7.26)$$

gesetzt, das heißt:

$$B = \frac{2J(2J-1)I(2I-1) \langle J || U^2 || J \rangle \langle I || Q^2 || I \rangle}{3 \langle J || [J \times J]^2 || J \rangle \langle I || [I \times I]^2 || I \rangle}. \quad (7.27)$$

Um die reduzierten Matrixelemente $\langle J || [J \times J]^2 || J \rangle$ und $\langle I || [I \times I]^2 || I \rangle$ zu berechnen, zerlegt man zuerst mit dem Wigner-Eckart-Theorem (2.26) ein beliebiges Matrixelement, zum Beispiel das Diagonalelement von $[\mathbf{J} \times \mathbf{J}]_0^2$ mit maximalem $m_J = J$:

$$\langle JJ | [\mathbf{J} \times \mathbf{J}]_0^2 | JJ \rangle = \begin{pmatrix} J & 2 & J \\ -J & 0 & J \end{pmatrix} \langle J || [J \times J]^2 || J \rangle \quad (7.28)$$

Die linke Seite läßt sich unter Verwendung sphärischer Komponenten des Drehimpulsoperators mit seiner Wirkung auf die Drehimpulszustände ([23, 9] und [20, S.286])

$$\mathbf{J}_{\pm 1} | Jm_J \rangle = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{J(J+1) - m_J(m_J \pm 1)} | Jm_J \pm 1 \rangle \quad \mathbf{J}_0 | Jm_J \rangle = m_J | Jm_J \rangle \quad (7.29)$$

und der Definition des verallgemeinerten Tensorprodukts (2.53) berechnen.

$$\begin{aligned} \langle JJ | [\mathbf{J} \times \mathbf{J}]_0^2 | JJ \rangle &= \sum_{q_1 q_2} \langle 11q_1q_2 | 20 \rangle \langle JJ | \mathbf{J}_{q_1} \mathbf{J}_{q_2} | JJ \rangle \\ &= \frac{2}{\sqrt{6}} \langle JJ | \mathbf{J}_0 \mathbf{J}_0 | JJ \rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} \langle JJ | \mathbf{J}_1 \mathbf{J}_{-1} | JJ \rangle = \frac{J(2J-1)}{\sqrt{6}} \end{aligned} \quad (7.30)$$

Das bedeutet:

$$\langle J || [J \times J]^2 || J \rangle = \frac{J(2J-1)}{\sqrt{6} \begin{pmatrix} J & 2 & J \\ -J & 0 & J \end{pmatrix}} \quad (7.31)$$

Dieselbe Rechnung für $\langle I || [I \times I]^2 || I \rangle$ liefert analog:

$$\langle I || [I \times I]^2 || I \rangle = \frac{I(2I-1)}{\sqrt{6} \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -I & 0 & I \end{pmatrix}} \quad (7.32)$$

Als *das* Kernquadrupolmoment bezeichnet man normalerweise seine Komponente entlang der Kernsymmetrieachse, also die Projektion auf \vec{I} . Diese ist bestimmt durch die z-Komponente \mathbf{Q}_0^2 des Quadrupolmoments bei einer Orientierung entlang der z-Achse $m_I = I$. Bei der Angabe des Gradienten der elektrischen Feldstärke der Hülle am Kernort wird genauso verfahren. Mit dem Wigner-Eckart-Theorem ergeben sich diese Erwartungswerte.

$$\langle JJ|U_0^2|JJ\rangle = \begin{pmatrix} J & 2 & J \\ -J & 0 & J \end{pmatrix} \langle J||U^2||J\rangle \quad \langle II|\mathbf{Q}_0^2|II\rangle = \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -I & 0 & I \end{pmatrix} \langle I||Q^2||I\rangle \quad (7.33)$$

Diese Werte sind unabhängig von der Orientierung des Kerns und der Hülle, weil sie sich von vornherein auf eine bestimmte Orientierung beziehen. Damit ergibt sich der Zusammenhang des B-Faktors mit dem Kernquadrupolmoment und dem Feldgradienten:

$$B = 4\langle JJ|U_0^2|JJ\rangle\langle II|\mathbf{Q}_0^2|II\rangle \quad (7.34)$$

G Matricelemente des HFS-Hamilton-Operators

Um die Matricelemente (2.68) von (2.60) zu bekommen, werden die ersten beiden Teile des HFS Hamilton-Operators getrennt behandelt. Zuerst die magnetische Hyperfeinstruktur:

$$\mathbf{H}_{HFS}^{MAG} = A \vec{I} \cdot \vec{J} = A \sum_q (-)^q \mathbf{J}_q \mathbf{I}_{-q} \quad (7.35)$$

$$\begin{aligned} \langle JIm_Jm_I|\mathbf{H}_{HFS}^{MAG}|JIIm'_Jm'_I\rangle &= A \sum_q (-)^q \langle Jm_J|\mathbf{J}_q|Jm'_J\rangle \langle Im_I|\mathbf{I}_{-q}|Im'_I\rangle \\ &= A \sum_q (-)^{q+J-m_J+I-m_I} \begin{pmatrix} J & 1 & J \\ -m_J & q & m'_J \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & 1 & I \\ -m_I & -q & m'_I \end{pmatrix} \langle J||J||J\rangle \langle I||I||I\rangle \\ &= A \sum_q (-)^{q+J-m_J+I-m_I} \begin{pmatrix} J & 1 & J \\ -m_J & q & m'_J \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & 1 & I \\ -m_I & -q & m'_I \end{pmatrix} \sqrt{J(J+1)(2J+1)I(I+1)(2I+1)} \end{aligned} \quad (7.36)$$

Hier wurde das Wigner-Eckart-Theorem (2.26) angewendet und die reduzierten Matricelemente durch Vergleich mit der von links mit $\langle Jm_J = J|$ multiplizierten zweiten Gleichung (7.29), bestimmt [9, S.80]. Nutzt man aus, daß nur der Term der Summe nicht verschwindet, für den $q = m_J - m'_J$ gilt, und vertauscht die jeweils erste und letzte Spalte nach der Regel von Anhang A, so ergibt sich der erste Teil von (2.68) (vgl. [24]). Das Vorzeichen des Exponenten von (-1) kann dabei vertauscht werden, da es sich dabei um eine ganze Zahl handelt.

Der zweite Beitrag zur Hyperfeinstruktur (2.68) ist die Wechselwirkung der Hülle mit dem Kernquadrupolmoment (2.55).

$$\langle JIm_Jm_I|\mathbf{H}_{HFS}^{EL}|JIIm'_Jm'_I\rangle = \sum_q (-)^q \langle Jm_J|U_q^2|Jm'_J\rangle \langle Im_I|\mathbf{Q}_{-q}^2|Im'_I\rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_q (-)^{q+J-m_J+I-m_I} \begin{pmatrix} J & 2 & J \\ -m_J & q & m'_J \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -m_I & -q & m'_I \end{pmatrix} \langle J||U^2||J \rangle \langle I||Q^2||I \rangle \quad (7.37) \\
&= (-)^{J-m'_J+I-m_I} \begin{pmatrix} J & 2 & J \\ -m_J & m_J-m'_J & m'_J \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -m_I & m'_J-m_J & m'_I \end{pmatrix} \langle J||U^2||J \rangle \langle I||Q^2||I \rangle
\end{aligned}$$

Der Zusammenhang der reduzierten Matrixelemente mit dem B-Faktor ergibt sich durch (7.33) und (7.34).

$$\begin{aligned}
&\langle JIm_Jm_I|\mathbf{H}_{HFS}^{EL}|JIm'_Jm'_I\rangle = \\
&= \frac{B(-)^{J-m'_J+I-m_I} \begin{pmatrix} J & 2 & J \\ -m_J & m_J-m'_J & m'_J \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -m_I & m'_J-m_J & m'_I \end{pmatrix}}{4 \begin{pmatrix} J & 2 & J \\ -J & 0 & J \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -I & 0 & I \end{pmatrix}} \quad (7.38)
\end{aligned}$$

Um zu zeigen, daß dies identisch ist mit dem zweiten Teil von (2.68) (vgl. auch [2, 24]), werden die expliziten Ausdrücke für einige Spezialfälle der 3j- und 6j-Symbole [9, S.65 und S.72]) benutzt, um die Relation

$$\frac{1}{\begin{pmatrix} j & 2 & j \\ -j & 0 & j \end{pmatrix}} = (-)^{-2j+1} \begin{Bmatrix} 1 & j & j \\ j & 1 & 2 \end{Bmatrix} \frac{\sqrt{30} (j+1)(2j+1)}{(2j-1)} \quad (7.39)$$

herzuleiten. Durch die Anwendung für $j = J$ und $j = I$ findet sich:

$$\begin{aligned}
&\langle JIm_Jm_I|\mathbf{H}_{HFS}^{EL}|JIm'_Jm'_I\rangle = B(-)^{-J-m'_J-I-m_I} \frac{15(2J+1)(J+1)(2I+1)(I+1)}{2(2J-1)(2I-1)} \times \\
&\times \begin{pmatrix} J & 2 & J \\ -m_J & m_J-m'_J & m'_J \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -m_I & m'_J-m_J & m'_I \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & J & J \\ J & 1 & 2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & I & I \\ I & 1 & 2 \end{Bmatrix} \quad (7.40)
\end{aligned}$$

Durch Umkehren des Vorzeichens des Exponenten von (-1) und Vertauschen der jeweils ersten und letzten Spalte der 3j-Symbole nach der Regel im Anhang A, ergibt sich das gewünschte Ergebnis.

H Normierung und Halbwertsbreite der Voigt-Funktion

Verwendet man für die Faltung Gauß- und Lorentz-Funktionen, die auf ihre Fläche normiert sind

$$\frac{\Gamma}{2\pi} \frac{1}{(\omega_o - \omega)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad \text{und} \quad \frac{1}{\sqrt{\pi}\delta} e^{-\left(\frac{\omega-\omega'}{\delta}\right)^2} \quad (7.41)$$

so ist die Faltung

$$\frac{\Gamma}{2\pi\sqrt{\pi}\delta} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\left(\frac{\omega_0-\omega'_0}{\delta}\right)^2} d\omega'_0}{(\omega'_0 - \omega)^2 + (\Gamma/2)^2} = \frac{1}{\pi\delta} \text{Im}(Z(x+iy)) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\delta} \text{Re}(W(x+iy)) \quad (7.42)$$

auch auf die Fläche normiert⁶. Wobei $x = \frac{\omega-\omega_0}{\delta}$ und $y = \frac{\Gamma}{2\delta}$ abgekürzt wurde.

⁶Die Fläche von $\text{Re}(Z(x+iy))$ ist immer Null.

Für die Normierung auf den Peak, d.h. $A \operatorname{Im}(Z(0 + iy)) = 1$ gibt es keinen einfachen Vorfaktor sondern:

$$A = \frac{1}{\sqrt{\pi} e^{y^2} \operatorname{erfc}(y)} \quad \text{mit} \quad \operatorname{erfc}(y) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_y^\infty e^{-s^2} ds \quad (7.43)$$

Dieser läßt sich zum Beispiel mit $t = 1/(1 + 0.47047 y)$ wie folgt annähern [14, Abschn.7.1.25]:

$$A = \frac{1}{0.6168568 t - 0.1699425 t^2 + 1.325539 t^3} \quad (7.44)$$

Dies ist für kleines y eine sehr gute Näherung. Ab $y = 10$ werden die Abweichungen allerdings größer als 10%. Eine weitere Näherung, welche für alle y gleichermaßen gilt ist:

$$A = \sqrt{y^2 + \frac{1}{16\pi}} + \frac{3}{4\sqrt{\pi}} \quad (7.45)$$

Diese trifft den wahren Wert allerdings auch nur auf etwa 10%. Für die Halbwertsbreite⁷ läßt sich eine ähnliche Formel angeben:

$$FWHM(\operatorname{Im}(Z)) = \sqrt{(\Delta_{FWHM}^G)^2 + (0.465 \Delta_{FWHM}^L)^2} + 0.535 \Delta_{FWHM}^L \quad (7.46)$$

Die Abweichungen zur wahren Halbwertsbreite, die numerisch bestimmt wurde, betragen hierbei weniger als 0.1 %.

⁷Der Begriff der Halbwertsbreite macht nur für den Imaginärteil der Plasmadispersionsfunktion Sinn.

Literaturverzeichnis

- [1] H.Matsuda, K.Hirokawa, G.Hermann, C.Schwabe: *Spectrochim. Acta*, im Druck
- [2] G.Hermann, K.Hirokawa, H.Matsuda, T.Udem: *Spectrochim. Acta*, im Druck
- [3] C.Schwabe: *Diplomarbeit*, Giessen (1992)
Die Messfiles von C.Schwabe tragen bei ihm die Bezeichnungen 1d02oc30, 1d06oc60, 2d02gc40, 2d03gc35, 2d05gc30, 2d05gd35, 2d01gp35 und 2d06gp25 in der Reihenfolge in der sie hier wiedergegeben sind.
- [4] M.Groß: *Dissertation*, Giessen (1987)
- [5] W.Gawlik, G.W. Series: in *Laser Spectroscopy IV*, Ed. H.Walther und K.W. Rothe, 210, Springer Verlag, Berlin (1979)
- [6] R.Loudon: *The Quantum Theory of Light*, Clarendon Press, Oxford (1973)
- [7] G.W.Series: *Proc. Phys. Soc.* **88**, 995 (1966)
- [8] E.U.Condon, G.H. Shortley: *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge at the University Press, London (1964)
- [9] I.I.Sobelman: *Theory of Atomic Spectra*, *Springer Series on Atoms and Plasmas*, Berlin (1991)
- [10] R.Bernheim: *Optical Pumping*, W.A.Benjamin Inc., New York (1965)
- [11] J.Jackson, *Klassische Elektrodynamik*, de Gruyter, Berlin (1983)
- [12] T.Mayer-Kuckuk, *Atomphysik*, Teubner Verlag, Stuttgart (1984)
- [13] U.Fano, G.Racah: *Irreducible Tensorial Sets*, *Academic Press Inc.*, New York (1959)
- [14] M.Abramowitz, I.A. Stegun: *Handbook of Mathematical Functions*, Dover Publications Inc., New York (1970)
- [15] A.Mitchel, M.Zemansky: *Resonance Radiation and Excited Atoms*, Cambridge (1961)

- [16] B.D.Fried, S.D.Conte: *The Plasma Dispersion Function. The Hilbert Transform of the Gaussian*, Academic Press, New York (1961)
- [17] W.Gautschi: *Comm. ACM* **12** 635 (1969)
- [18] W.Gautschi: *SIAM J. Numer. Analysis*, **7** 187 (1970)
- [19] H.Kopfermann: *Kernmomente*, Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H. , Frankfurt/M (1956)
- [20] B.W.Shore, D.H.Menzel: *Principles of Atomic Spectra*, John Wiley and Sons Inc., New York (1968)
- [21] L.Armstrong: *The Theory of Hyperfine Structure of free Atoms*, Wiley-Interscience, New York (1971)
- [22] P.Zimmermann: *Eine Einführung in die Atomspektroskopie* , B.I.Wissenschaftsverlag, Mannheim (1976)
- [23] A.Messiah: *Quantenmechanik Band 2*, de Gruyter, Berlin (1985)
- [24] L.Windholz, M.Musso: *Z.Phys.D.* **8**, 239 (1988)
- [25] J.J.Kankare, R.Stephens: *Spectrochim. Acta*, **35 B** 849 (1980)
- [26] J.W.Simmons, M.J.Guttman: *States, Waves and Photons: A Modern Introduction to Light*, Addison-Wesley Publishing Company , London (1970)
- [27] L.D.Landau, E.M.Lifschitz: *Lehrbuch der Theoretischen Physik*, Akademie-Verlag Berlin, (1988)
- [28] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky and W.T. Vetterling: *Numerical Recipes in Pascal*. Cambridge (1990)
- [29] B.T.Smith: *Matrix Eigensystems Routines - EISPACK Guide Vol 6* , Springer Verlag, New York (1976)
- [30] B.Carnahan, H.A.Luther, J.O.Wilkes: *Applied Numerical Methods*. John Wiley & Sons Inc., New York (1969)
- [31] V.A.Karpov: *Tabelle der Funktion $w(z) = \exp(-z^2) \int_0^z \exp(x^2) dx$ im Komplexen*, Akad. Nauk UdSSR, Moskau (1970)
- [32] N. Allard, J.Kielkopf: *The Effect of Neutral Nonresonant Collisions on Atomic Spectral Lines*, *Rev. Mod. Phys.* **54** 1103 (1982)

-
- [33] J.R. Fuhr, W.L. Wiese, L.J. Roszman: *Bibliography on Atomic Line Shapes and Shifts* and Supplements, National Bureau of Standards
- [34] G.Mahr: *Dissertation*, Giessen (1993)
- [35] A.Kastler in *New Directions in Atomic Physics Vol II*, Yale University Press, London (1972)
- [36] K.Kitagawa, T.Shigeyasu, T.Takeuchi: *Spectrochim. Acta*, **34 B** 389 (1979)
- [37] A.Omont in *Progress in Quantum Electronics Vol 5*, Pergamon Press , Oxford (1977)