

Die Deutung des senkrechten Stark-Zeeman-Effektes des
 $3p\ ^2P_{3/2}$ -Niveaus von Natrium

Diplomarbeit

THOMAS HEUBRANDTNER

Technische Universität Graz

1996

Ergänzt 2005

Diese File ist in Schwarz, Grau und Weiß. Entsprechende farbige Abbildungen findet man in folgenden Files:

HeuDAPiL.pdf and **HeuDAPiP.pdf**

Für meine Mutter,

ohne deren großzügige Unterstützung dieses Studium nicht möglich gewesen wäre.

Diese Arbeit wurde am Institut für Theoretische Physik der Technischen Universität Graz unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Bernhard Schnizer durchgeführt, dem ich für seine ausgezeichnete Betreuung herzlich danke. Auch bei allen anderen hier nicht namentlich genannten Mitgliedern des Institutes möchte ich mich für das angenehme Arbeitsklima und die schöne Zeit bedanken.

Zusammenfassung

Die Deutung des senkrechten Stark-Zeeman-Effektes des $3p^2 P_{3/2}$ -Niveaus von Natrium.

Der von Musso und Windholz (1994) entdeckte Transfer von Zuständen im Hyperfeinstruktursystem des Niveaus $3p^2 P_{3/2}$ des ersten angeregten Zustandes von Natrium bei adiabatischem Durchlauf eines Zyklus von aufeinander senkrecht stehenden elektrischen (E) und magnetischen (B) Feldern wird untersucht und näher erklärt. Diese Interpretation beruht auf der Zuordnung der Quantenzahlen F und M_F ($F = I + J =$ Gesamtdrehimpuls des Systems Kern und Leuchtelektron, wobei $I = 3/2$ der Kernspin ist, und der Gesamtdrehimpuls des Elektrons $J = L + s$ sich aus Bahndrehimpuls und Spin zusammensetzt) im feldfreien Fall und deren analytische Fortsetzung gemäß der Phase der Wellenfunktion bei Einwirkung von Feldern. Wegen der Symmetrie der Felder ($E \perp B$) zerfällt das Niveausystem in zwei Untersysteme, zwischen denen es keine Wechselwirkung gibt; diese werden durch gerade bzw. ungerade Werte von M_F charakterisiert. Der Transfer kann damit erklärt werden, daß die Flächen der Energieeigenwerte $E_n(E, B)$ jedes Systems sich in isolierten Punkten (E_c, B_c) treffen. Läuft ein geschlossener Zyklus adiabatisch veränderter äußerer Felder durch einen solchen Punkt, kommt es zu einem Leveltransfer. In dieser Arbeit werden diese Flächen untersucht, ihre Gestalt berechnet und gezeichnet. - Es wurde ein Verfahren entwickelt, mit dessen Hilfe die gemeinsamen Punkte der Energieflächen systematisch aufgesucht werden können. Neben den schon bekannten Crossingpunkten bei $E = 0$ und $B = 0$ konnte innerhalb des untersuchten Feldbereiches ($0 \leq E \leq 100 \text{ kV/cm}$, $0 \leq B \leq 10 \text{ mT}$) in jedem System (gerade/ungerade) jeweils ein zusätzlicher Punkt mit $E \neq 0$ und $B \neq 0$ gefunden werden. Ebenso wird das charakteristische Verhalten der beteiligten Eigenvektoraare in der Nähe der Crossingpunkte untersucht.

Summary

The Interpretation of the Perpendicular Stark-Zeeman-Effect of the Sodium $3p\ ^2P_{3/2}$ Levels.

The level transfer found by Musso and Windlholz (1994) among the hyperfine levels of Na $3p\ ^2P_{3/2}$, the first excited sodium level occurring in an atom experiencing the adiabatic change of perpendicular electric (E) and magnetic (B) fields is investigated and explained. This interpretation is based on assigning quantum numbers F and M_F ($F = I + J =$ total angular momentum of the system nucleus -valence electron, with $I = 3/2$ being nuclear spin and $J = L + s$ total electronic angular momentum consisting of orbital angular momentum and spin) in the field free case and on analytic continuation of the phase of the wave function in the presence of external fields. Due to the field symmetry ($E \perp B$) the level system decomposes into non-interacting subsystems; these are characterized by even or odd values of M_F . The transfer may be explained by the fact that the surfaces corresponding to the energy eigenvalues $E_n(E, B)$ meet in common points (E_c, B_c). - When a closed cycle of adiabatically changing external fields passes through such a point a level transfer occurs. In this paper these surfaces are investigated, their shapes are computed and plotted. - A method has been developed for a systematic search of these crossing points. In addition to the already known crossing points belonging either to $E = 0$ or $B = 0$ a new one with both $E \neq 0$ and $B \neq 0$ has been found in each system. The characteristic behavior of the pair of eigenvectors involved is also investigated in the neighbourhood of the crossing points.

Inhalt

1	Einleitung	1
1.1	Hyperfeinstruktur-Leveltransfer	1
1.2	Methode.....	5
2	Störmatrizen	7
2.1	Hyperfeinstruktur Wechselwirkung	7
2.1.1	Matrixdarstellung des Hyperfeinstrukturoperators	9
2.2	Wechselwirkung mit einem äußeren Magnetfeld.....	12
2.2.1	Matrixdarstellung des Operators des äußeren Magnetfeldes	13
2.3	Wechselwirkung mit einem äußeren elektrischen Feld.....	15
2.3.1	Matrixdarstellung des Operators des äußeren elektrischen Feldes	18
2.4	Zerfall der Gesamtmatrix in zwei Hauptdiagonalblöcke.....	20
3	Struktur der Energieflächen	29
4	Tridiagonalisierung mittels Verfahren von Givens	34
5	Methode zur Bestimmung der Parameterwerte, für die Entartung der Eigenwerte einer parametrisierten symmetrische Matrix auftritt	39
5.1	Methode 1	42
5.2	Methode 2.....	43
5.2.1	Eine hinreichende Bedingung für Entartung in den Schnittpunkten.....	44
6	Numerische Berechnung der Crossingpunkte	48
6.1	Anwendung der Methode 1	48
6.2	Anwendung der Methode 2	50
6.3	Algorithmus zur Bestimmung der Kurven $f_1^k(E, B) = 0$	51
6.3.1	Nullstellenbestimmung mittels Intervallschachtelung	52
6.3.2	Ein möglicher Startpunkt	54
6.4	Parameterwerte der Crossingpunkte.....	54

7	Verhalten der (beteiligten) Eigenvektorkaare in der Nähe der Entartungspunkte	58
7.1	Ein einfaches Beispiel	58
7.2	Linien rotationsfreier Eigenvektorkaare	65
7.2.1	Differentialgleichung der rotationsfreien Linien.....	65
7.2.2	Anfangswerte der rotationsfreien Linien	67
7.2.2.1	Richtung des Anticrossings	70
7.3	Numerische Berechnung der Linien rotationsfreier Eigenvektorkaare	72
	Literaturverzeichnis	76

Kapitel 1

Einleitung

Der adiabatische Transfer zwischen Hyperfeinniveaus kann erreicht werden durch die Wirkung eines kombinierten äußeren zeitabhängigen elektromagnetischen Feldes; dabei ändern sich die Energie und der Drehimpuls des Atoms. Dies wurde theoretisch [1] für das Na-Niveau $3p^2P_{3/2}$ (Kernspin $I = 3/2$), und experimentell für das Ga Atom [3,4] untersucht. Dabei wurden die Eigenvektoren der 16×16 Störmatrix der Hyperfeinstrukturwechselwirkung und der Wechselwirkung des elektrischen und magnetischen Feldes beim langsamen Passieren eines geschlossenen Weges verfolgt.

In dieser Diplomarbeit wird der Effekt des Hyperfeinstruktur-Leveltransfers anhand des Feinstruktur-niveaus $3p^2P_{3/2}$ von Natrium für gekreuzte Felder näher untersucht. Aufgrund einer für diesen Fall (\vec{E} und \vec{B} stehen senkrecht aufeinander) verbleibenden Symmetrie des Systems, zerfällt die 16×16 Störmatrix in zwei unabhängige (symmetrische) Matrizen (gerade bzw. ungerade magnetische Quantenzahl M_F), die separat behandelt werden können.

1.1 Hyperfeinstruktur-Leveltransfer

Ein Natrium Atom werde, in der im jeweils unteren Teil der Abbn. 1.1 angedeuteten Weise, dem Einfluß äußerer, zeitabhängiger, homogener elektrischer und magnetischer Felder ausgesetzt. Die beiden Feldvektoren \vec{E} und \vec{B} stehen dabei senkrecht aufeinander.

Die Feldänderungen erfolgen im allgemeinen adiabatisch.

$\Delta\nu$ (MHz)

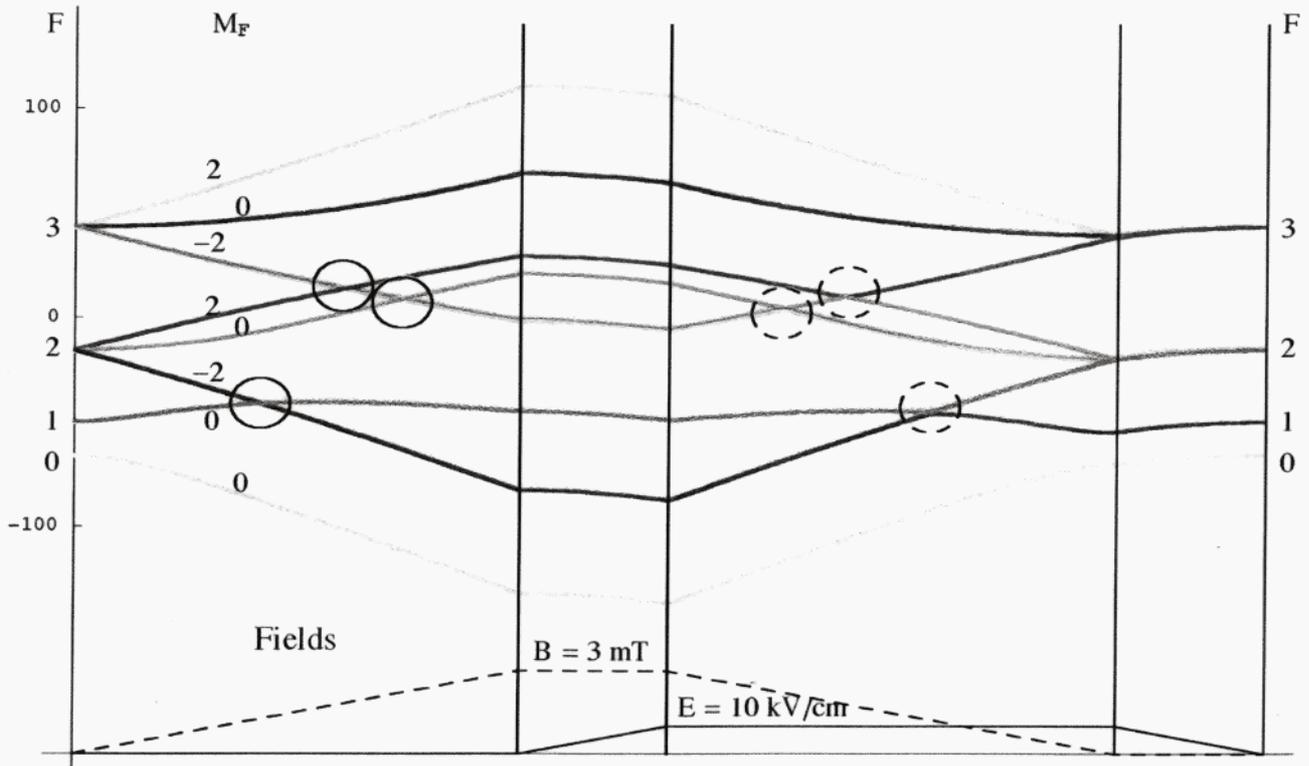


Abb. 1.1a: Spezieller geschlossener Zyklus des äußeren elektromagnetischen Feldes, und die zugehörige Aufspaltung der Hyperfeinstruktur-niveaus des Feinstruktur-niveaus $3p^2P_{3/2}$ von Natrium im **geraden** System (M_F gerade).

$\Delta\nu$ (MHz)

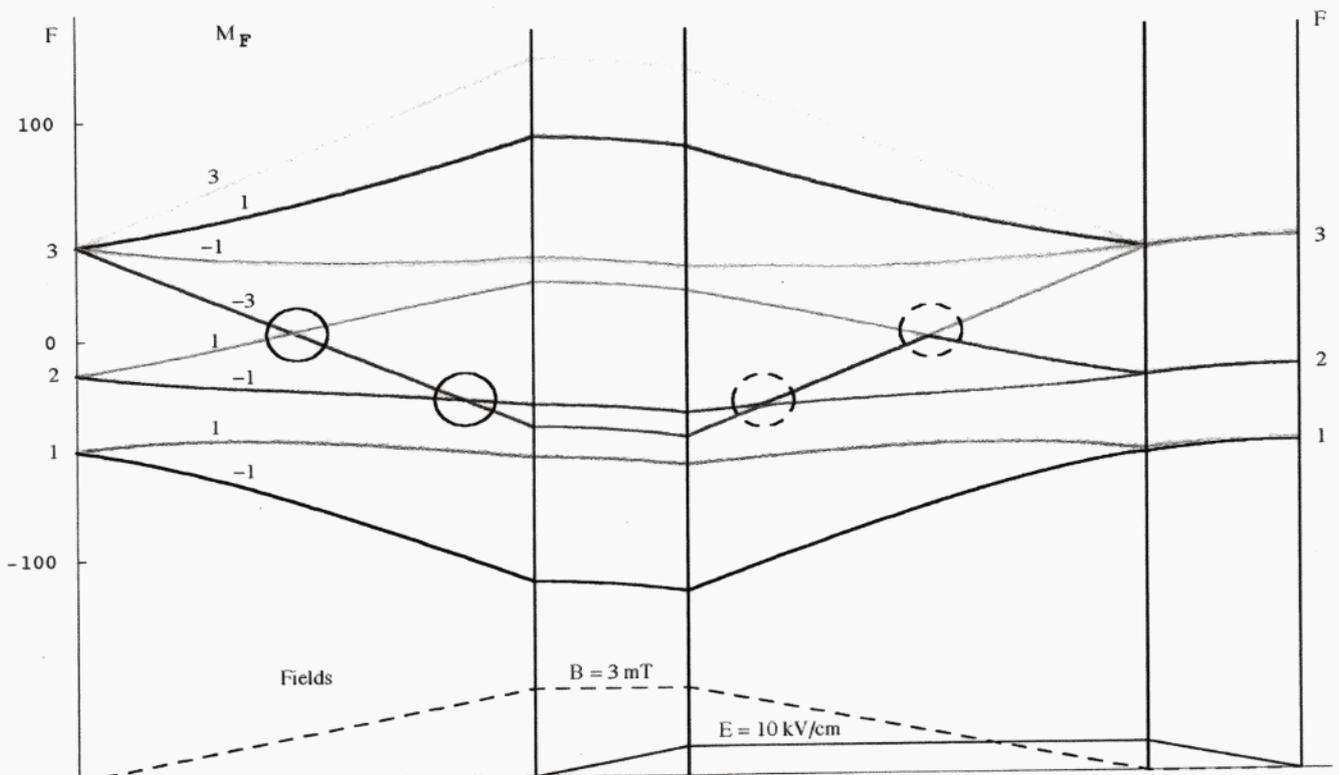


Abb. 1.1b: Spezieller geschlossener Zyklus des äußeren elektromagnetischen Feldes, und die zugehörige Aufspaltung der Hyperfeinstruktur-niveaus des Feinstruktur-niveaus $3p^2P_{3/2}$ von Natrium im **ungeraden** System (M_F ungerade).

Man beginnt zur Zeit $t = t_0$ bei Abwesenheit eines äußeren Feldes, und läßt zunächst das magnetische Feld bis zu einem Maximalwert stetig anwachsen. Während im Bereich von t_1 bis t_2 die magnetische Feldstärke diesen Wert beibehält, wird zusätzlich das elektrische Feld stetig erhöht, bis ebenfalls ein maximaler Wert erreicht ist. Im dritten Bereich wird nun, bei konstant gehaltenem elektrischen Feld, die Feldstärke B wieder langsam bis auf den Wert Null verringert. Im letzten Abschnitt schließlich, wird auch das verbliebene elektrische Feld stetig abgeschwächt, bis wieder der feldfreie Zustand vorliegt.

Genau über dem skizzierten Feldverlauf in den Abbn. 1.1 ist die entsprechende Aufspaltung (gemäß Zeeman-Stark-Effekt) der Hyperfeinstruktur-niveaus des Feinstruktur-niveaus $3p^2P_{3/2}$ von Natrium dargestellt.

Verfolgt man den zeitlichen Verlauf gewisser Subniveaus, z.B. des Niveaus $F = 2, M_F = -2$ im geraden System, so sieht man, daß im ersten Bereich ein Levelcrossing (durchgezogener Kreis) mit dem Niveau $F = 1, M_F = 0$, im dritten Bereich jedoch ein entsprechendes Anticrossing (gestrichelter Kreis) auftritt. Dieses Niveau erreicht also, beim Durchlauf dieses Feldzyklus, nicht mehr seinen ursprünglichen Ausgangszustand, es findet ein Wechsel dieser beiden Niveaus statt.

Was bedeutet das nun für die zeitliche Entwicklung des Zustandsvektors des Atoms?

Geht man von der Gültigkeit der adiabatischen Näherung für den gesamten Durchlauf des Feldzyklus aus, so heißt das folgendes:

Befindet sich das Atom zur Zeit $t = t_0$ im Zustand $F = 2, M_F = -2$, ist also der Zustandsvektor identisch mit dem Eigenvektor¹ $|\gamma, F = 2, M_F = -2\rangle$ des Hamiltonoperators, so kann er auch während des gesamten Zyklus mit diesem sich stetig verändernden Eigenvektor identifiziert werden.

Das Atom wird also am Ende in einem anderen Zustand vorliegen als zu Beginn. Insbesondere wird bei solchen geschlossenen Zyklen, wenn die Gesamtdrehimpulsquantenzahl F des Ausgangszustandes nicht ident mit der Quantenzahl F' des Endzustandes ist, die innere Energie des Atoms dadurch verändert.

¹ γ bezeichnet alle übrigen Quantenzahlen, die den Zustand eindeutig bestimmen.

Der Effekt des Hyperfeinstruktur-Leveltransfers beschränkt sich natürlich nicht auf den in den Abbn. 1.1 skizzierten Feldverlauf.

Zu untersuchen, wie nun ein solcher im allgemeinen aussehen muß, war das Ziel dieser Diplomarbeit.

Im Gegensatz zur Art der Darstellung wie in [1,2] und in den Abbn. 1.1 werden hier die Energieeigenwerte als Funktion der Feldwerte E und B betrachtet; jedem derartigen Eigenwert entspricht also eine Fläche über der E,B -Ebene. Es zeigt sich, daß diese von B. Schnizer ange-regte Vorgangsweise wesentliche Einblicke in das Verhalten des Niveausystems bei den ange-sprochenen Feldveränderungen ermöglichte.

Es war die erste Aufgabe dieser Untersuchung, diese 16 Flächen und ihre Struktur auf-zufinden. Es zeigte sich, daß einige dieser Flächen sich in isolierten Punkten treffen. Wenn der Phasenpunkt des Atomzustandes durch einen entsprechenden Verlauf der äußeren Felder durch diesen gemeinsamen Punkt zweier Flächen herumführt, dann muß er in der bisherigen Fläche verbleiben; dies entspricht einem Anticrossing. Die gemeinsamen Punkte dieser Flä-chen sind also keine Verzweigungspunkte. Führt man die Untersuchung in den Variablen B und E^2 durch, dann treffen sich zwei solche Flächen im Scheitel eines Doppelkegels. In den Variablen B und E sieht die Umgebung eines solchen Treffpunktes etwas anders aus, (siehe Abb. 3.2).

Die Mehrzahl dieser gemeinsamen Punkte, nämlich alle, die einem Crossing entweder bei $E=0$, $B=B_c$ oder bei $B=0$, $E=E_c$ entsprechen, waren bereits bekannt, Musso [1], Abbn. 4.4 und 4.5. Doch ließ die flächenhafte Darstellung ihre Bedeutung voll hervortreten. **Es war die zweite Aufgabe dieser Untersuchung, alle gemeinsamen Punkte dieser Flächen, zu-mindest in einem gewissen Bereich, aufzufinden.** Es wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem alle Wertepaare E_c , B_c , die gemeinsamen Punkten zweier Energieflächen entsprechen, im Prinzip aufgefunden werden können. Beschränkungen in der Rechenzeit und -genauigkeit gestatteten die vollständige Durchführung nur im Bereiche ($0 \leq E \leq 100 \text{ kV/cm}$, $0 \leq B \leq 10 \text{ mT}$). Bei höheren Werten der Felder müßten auch die Näherungen, die bei der Erstellung der Aus-gangsgleichungen verwendet wurden, neuerlich geprüft werden. **Das Verfahren lieferte ne-ben den bekannten gemeinsamen Punkten zwei bisher unbekannte Punkte, an denen**

zwei Flächen für $E_c \neq 0$, $B_c \neq 0$ zusammentreffen; je einen im geraden und im ungeraden System.

Die obige Beschreibung trifft zu, wenn man jedes der Niveausysteme, das gerade und ungerade, für sich betrachtet. Eine Ausnahme bilden identische Eigenwerte, die nicht beide aus dem Spektrum ein- und derselben 8×8 Störmatrix stammen. Die Menge dieser Parameterpaare bilden Kurven in der Parameterebene, die den Schnittlinien der beiden voneinander unabhängigen Eigenwert-Flächenscharen entsprechen. Diese Kurven sind aber uninteressant, da für beliebige stetige Zyklen nach Passieren eines Levelcrossings, statt dem für den Leveltransfer notwendige Anticrossing, wieder ein Crossing auftritt (siehe zum Vergleich Abb.1.1a,b). Man kann sich also auf die Untersuchung der beiden 8×8 Matrizen für das gerade bzw. ungerade System beschränken.

Diese Betrachtungen haben auch große Bedeutung für die Nomenklatur der Energieniveaus. Sind die äußeren Felder Null, dann sind der Gesamtdrehimpuls $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$ und seine Komponenten F_z erhalten; damit kann man jedes Niveau mit einer eindeutigen Bezeichnung versehen. Diese bleibt auch noch näherungsweise gültig, wenn die Feldstärken gering genug sind. Ist das nicht mehr der Fall, kann man diese Bezeichnungen durch analytische Fortsetzung weiterführen, wenn man die Phase der einzelnen Wellenfunktionen durch die E, B -Ebene verfolgt. Für die Eindeutigkeit dieser Nomenklatur hat die Kenntnis der Crossingpunkte größte Bedeutung.

1.2 Methode

Die Untersuchung der Energieflächen $E_n(E, B)$ erfolgte durch Berechnung der Eigenwerte der Störmatrix², wie sie in Musso, Diss., angegeben wurde, mittels des Jacobiverfahrens. Dieses ist in *Mathematica* als ein Befehl abrufbar. Zum Zeichnen der Energieflächen diente der Mathematicabefehl `Plot3D[]`. Dies lieferte übersichtliche Bilder, wenn der Variationsbereich der Felder klein genug gewählt wurde.

Zur Suche nach den Crossingpunkten wird die Störmatrix in eine geeignete Form gebracht. Durch mehrmalige Jacobi-Rotation kann die symmetrische Matrix tridiagonalisiert werden

² Bestehend aus der Hyperfeinstruktur, der magnetischen und der elektrischen Feldeinwirkung.

(*Verfahren von Givens*). Das weitere Vorgehen beruht auf der Tatsache, daß eine notwendige Bedingung für Entartung, das Verschwinden zumindest eines Kodiagonalelementes darstellt³. Jedes Kodiagonalelement ist eine Funktionen von E und B . Dieses Elemente verschwindet i.a. entlang einer Menge von Kurven in der Parameterebene.

Wird ein Kodiagonalelement Null, dann zerfällt die Matrix in zwei Hauptdiagonalblöcke. Gibt es nun zwei identische Eigenwerte, so müssen sie aus Spektren unterschiedlicher Blöcke stammen.

Es gibt nun zwei Möglichkeiten der weiteren Vorgehensweise.

Man erhält durch Gleichsetzen der Eigenwerte beider Hauptdiagonalblöcke eine zweite Menge von Kurven, deren Schnittpunkte mit der ersten (des entsprechenden Kodiagonalelementes) einen Teil der gesuchten Punkte liefert. Alle Punkte ergeben sich, indem man dies für alle Elemente der Kodiagonale durchführt.

Die zweite Möglichkeit besteht darin, die Ausgangsmatrix (vor Tridiagonalisierung) geeignet orthogonal zu transformieren. Die Kodiagonalelemente dieser (durch denselben Algorithmus) tridiagonalisierten Matrix verschwinden i.a. entlang einer anderen Kurvenmenge. Die gesuchten Entartungspunkte müssen nun notwendigerweise Schnittpunkte der beiden sein. Durch nähere Untersuchung dieser Schnittpunkte erhält man schließlich leicht die gesuchten Wertepaare $\{E_c, B_c\}$, an dene zwei Energieflächen zusammentreffen.

Die Anwendung dieses Verfahrens auf die beiden 8×8 Störmatrizen (innerhalb der für Störungsrechnung erster Ordnung noch relevanten Feldstärkebereich ($0 \leq E \leq 100 \text{ kV/cm}$, $0 \leq B \leq 10 \text{ mT}$) liefert die bereits bekannten Crossings für die Fälle $E=0$ und $B=0$, und für beide Systeme jeweils einen zusätzlichen Punkt mit $E \neq 0$ und $B \neq 0$.

³ Wegen Symmetrie wird nicht zwischen oberer und unterer Kodiagonale unterschieden.

Kapitel 2

Störmatrizen

In diesem Kapitel werden in gestraffter Form die Matrixelemente der Wechselwirkungsoperatoren bezüglich einer für unsere Zwecke geeigneten Basis hergeleitet. Eine ausführlichere Darstellung findet man in [1].

2.1 Hyperfeinstruktur-Wechselwirkung

Bei Abwesenheit eines äußeren Feldes kann ein Atom mit recht zufriedenstellender Genauigkeit beschrieben werden als ein System von Elektronen in einem, durch den geladenen Kern erzeugten zentralen Coulombfeld. Genauere Betrachtungen müssen jedoch auch die nichtzentralen Elektron-Kern-, also die Hyperfeinstruktur-Wechselwirkungen berücksichtigen.

Man geht dabei so vor, daß man das elektromagnetische Feld der Elektronenhülle und des Kerns als Summe von Multipolmomenten beschreibt. Der Hamiltonoperator der Hyperfeinstruktur-Wechselwirkung läßt sich dann durch diese Multipolentwicklung als Summe von Skalarprodukten sphärischer Tensoroperatoren der Ordnung k darstellen,

$$H_{hfs} = \sum_{k>0} \left(\hat{T}^{(k)} \cdot \hat{M}^{(k)} \right) = \sum_{k>0} \sum_{q=-k}^{+k} (-1)^q T_q^{(k)} M_{-q}^{(k)} \quad (2.1)$$

wobei $T^{(k)}$ den Hüllenanteil und $M^{(k)}$ den Kernanteil berücksichtigt. Die Tensoroperatoren $M^{(k)}$ werden mit den verallgemeinerten Kernmomenten identifiziert. Zu beachten ist, daß der Term nullter Ordnung der Multipolentwicklung in obiger Summe nicht vorkommt. Dieser beschreibt nämlich genau die Wechselwirkung der Elektronen mit dem sphärischen Anteil der

Kernladungsverteilung, und diese wird schon im ungestörten Hamiltonoperator als Zentralpotential berücksichtigt.

Die einzelnen Terme der Multipolentwicklung bestehen an und für sich aus zwei Anteilen. Dem Anteil des elektrostatischen Feldes und dem Anteil des magnetostatischen Feldes. Wie man zeigen kann, hat der elektrostatische Anteil des Terms der Ordnung k die Parität $(-1)^k$, und der magnetische Anteil die Parität $(-1)^{k+1}$. Im Rahmen der Störungsrechnung erster Ordnung sind daher bei geradem k nur die elektrischen, bei ungeradem k nur die magnetischen Anteile relevant, wenn man Wellenfunktionen mit wohldefinierter Parität voraussetzt.

Der Term $k = 1$ beschreibt die magnetische Dipolwechselwirkung des magnetischen Momentes des Kernes

$$\hat{M}^{(1)} = \vec{\mu} = g_I \mu_N \vec{I} = \hat{g}_I \mu_B \vec{I} \quad (2.2)$$

mit dem vom Valenzelektron mit Bahndrehimpuls \vec{L} und Spin \vec{S} erzeugten magnetischen Feld am Kernort

$$\hat{T}^{(1)} = 2 \frac{\mu_0}{4\pi} \left\{ \frac{\vec{L}}{r^3} - \frac{1}{r^3} \left[\vec{S} - 3 \frac{\vec{S} \cdot \vec{r}}{r^2} \vec{r} \right] + \frac{2}{3} \frac{\delta(r)}{r^2} \vec{S} \right\}. \quad (2.3)$$

Dabei ist μ_N das Kernmagneton, μ_B das Bohr'sche Magneton, g_I bzw. $\hat{g}_I = g_I \frac{m_e}{m_p}$ der g -Faktor des Kernes, μ_0 die Permeabilität des Vakuums, \vec{r} der Ortsvektor des Valenzelektrons, wobei der Kern im Koordinatenursprung liegt. In erster Näherung liefern die abgeschlossenen inneren Schalen wegen ihrer sphärischen Symmetrie keinen Beitrag zum Feld am Kernort.

Das magnetische Feld am Kernort setzt sich aus drei Anteilen zusammen. Der Bahnanteil stammt von der Bahnbewegung des Elektrons um den Kern und ist proportional zu \vec{L} . Der Spinanteil, oder dipolare Anteil, wird verursacht durch das mit dem Spin des Hüllenelektrons verbundene magnetische Moment. Der Kontaktanteil berücksichtigt die mit der endlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen am Kernort verbundene Magnetisierung des Kernes. In dieser nichtrelativistischen Betrachtung tragen nur s -Elektronen zum Kontaktanteil bei.

Der Term mit $k = 2$ beschreibt die elektrische Quadrupolwechselwirkung der Ladungsverteilung des Kernes

$$\hat{M}^{(2)} = \frac{e}{2} \frac{\sqrt{6}Q}{I(2I-1)} (\vec{I} \cdot \vec{I})^{(2)}, \quad (2.4)$$

mit dem vom Valenzelektron erzeugten elektrischen Feldgradienten am Kernort

$$\hat{T}^{(2)} = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} \hat{C}^{(2)}. \quad (2.5)$$

Die skalare Größe Q wird als das elektrische Quadrupolmoment des Kernes definiert, und $\hat{C}^{(2)}$ ist die renormierte Kugelfunktion der Ordnung $k = 2$. Allgemein gilt:

$$C_q^{(k)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_q^{(k)}. \quad (2.6)$$

Die weiteren Terme $k = 3$, $k = 4$ u.s.w. beschreiben die magnetische Oktopolwechselwirkung bzw. die elektrische Hexadekapolwechselwirkung u.s.w.. Diese Beiträge sind besonders bei Alkaliatomen vernachlässigbar.

2.1.1 Matrixdarstellung des Hyperfeinstrukturoperators

Die Wechselwirkung der Ladungsverteilung des Kernes mit dem von der Elektronenhülle erzeugten elektromagnetischen Feld am Kernort bewirkt eine Kopplung des Gesamtdrehimpulses \vec{J} der Elektronenhülle mit dem Kernspin \vec{I} zum Gesamtdrehimpuls des Atoms $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$.

Das legt die Darstellung des Hyperfeinstruktur-Operators H_{hfs} bezüglich der Basis $|\gamma J I F M_F\rangle$ nahe. $\gamma = \gamma_I \gamma_J$ ist dabei eine Abkürzung für alle zusätzlichen Quantenzahlen, die neben J, I, F, M_F die Basisvektoren eindeutig kennzeichnen.

Im Rahmen der Störungsrechnung erster Ordnung erhält man als Matrixelemente des Hyperfeinstruktur-Operators:

$$\begin{aligned} & \langle \gamma_J \gamma_I J I F M_F | H_{hfs} | \gamma'_J \gamma'_I J' I' F' M'_F \rangle = \\ & = \sum_{k>0} \delta_{M_F, M'_F} \delta_{F, F'} (-1)^{J'+I+F} \begin{Bmatrix} J' & I' & F \\ I & J & k \end{Bmatrix} \cdot \langle \gamma_J J | \hat{T}^{(k)} | \gamma'_J J' \rangle \langle \gamma_I I | \hat{M}^{(k)} | \gamma'_I I' \rangle \end{aligned} \quad (2.7)$$

wobei sich, nach einem Theorem von Racah die Abhängigkeit der Matrixelemente bezüglich der Gesamtdrehimpulsquantenzahl F auf diese Weise separieren läßt. Der Ausdruck

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j & j_{23} \end{Bmatrix}$$

bezeichnet das 6- j -Symbol. Die Größen

$$\langle \gamma_J J | \hat{T}^{(k)} | \gamma'_J J' \rangle \text{ bzw. } \langle \gamma_I I | \hat{M}^{(k)} | \gamma'_I I' \rangle$$

sind die sogenannten reduzierten Matrixelemente. Die Eigenschaften des 6- j -Symboles und reduziertem Matrixelement sind ausführlich in [5,6] beschrieben.

Wegen der Kopplung von \vec{J} und \vec{I} zu \vec{F} sind die Matrixelemente in F und M_F diagonal, was durch die Kroneckersymbole in obiger Gleichung zum Ausdruck kommt. Die bezüglich I nicht diagonalen Matrixelemente können immer vernachlässigt werden, da der Energieabstand zwischen den Energieniveaus des Kerns im allgemeinen wesentlich größer ist als der Abstand zwischen den Energieniveaus der Atomhülle. Bei praktisch allen Problemen der Atomhülle bleibt der Kern in seinem Grundzustand und hat damit einen festen Wert der Kernspinzquantenzahl I , somit ist $\gamma'_I = \gamma_I$ und $I' = I$.

Ist der Abstand der sich störenden Terme γ_J sehr groß im Vergleich zur Feinstruktur-Aufspaltung eines Terms, dann können auch die in γ_J nichtdiagonalen Matrixelemente vernachlässigt werden.

Als Matrixelemente der Hyperfeinstruktur-Wechselwirkung innerhalb einer bestimmten Konfiguration bekommt man dann

$$\begin{aligned} & \langle \gamma_J \gamma_I JIFM_F | H_{hfs} | \gamma_J \gamma_I J'IF'M'_F \rangle = \\ & = \sum_{k>0} \delta_{M_F, M'_F} \delta_{F, F'} (-1)^{J'+I+F} \begin{Bmatrix} J' & I & F \\ I & J & k \end{Bmatrix} \cdot \langle \gamma_J J | \hat{T}^{(k)} | \gamma_J J' \rangle \langle \gamma_I I | \hat{M}^{(k)} | \gamma_I I \rangle, \end{aligned} \quad (2.8)$$

In einer weiteren Näherung können auch die innerhalb einer Konfiguration in J nicht diagonalen Elemente vernachlässigt werden, da i.a. die Hyperfeinstruktur-Aufspaltung eines Feinstrukturturniveaus $\gamma_J J = \gamma LSJ$ wesentlich kleiner ist als der Abstand zwischen den Feinstrukturturniveaus γLSJ und $\gamma LSJ'$ innerhalb der Konfiguration γ .

Man führt nun eine diagonale Hyperfeinstrukturkonstante ein:

$$\begin{aligned} A_k & = \langle \gamma_J JJ | T_0^{(k)} | \gamma_J JJ \rangle \langle \gamma_I II | M_0^{(k)} | \gamma_I II \rangle = \\ & = \begin{pmatrix} J & k & J \\ -J & 0 & J \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & k & I \\ -I & 0 & I \end{pmatrix} \langle \gamma_J J | \hat{T}^{(k)} | \gamma_J J \rangle \langle \gamma_I I | \hat{M}^{(k)} | \gamma_I I \rangle. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Die Größe

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$$

ist das *Wigner'sche 3-j-Symbol*. Dieses steht in einfachem Zusammenhang mit den *Clebsch-Gordon-Koeffizienten*, zeichnet sich aber durch höhere Symmetrie aus (siehe [5,6]). Damit erhält man schließlich für die erste Näherung der Energiekorrektur durch die Hyperfeinstruktur-Wechselwirkung folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} & \langle \gamma JIFM_F | H_{hfs} | \gamma JIFM_F \rangle = W_F = \\ & = \sum_{k>0} (-1)^{I+J+F} \begin{Bmatrix} J & I & F \\ I & J & k \end{Bmatrix} \frac{hA_k(J)}{\begin{pmatrix} J & k & J \\ -J & 0 & J \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & k & I \\ -I & 0 & I \end{pmatrix}}. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Dabei ist h das Planck'sche Wirkungsquantum. Bei Alkali-Atomen kann man sich auf die Terme bis $k = 2$ beschränken.

		3			2			1			0	F						
		+3	+2	+1	0	-1	-2	-3	+2	+1	0	-1	-2	+1	0	-1	0	M _F
3	+3	■																
	+2		■															
	+1			■														
2	0				■													
	-1					■												
	-2						■											
1	+2							■										
	+1								■									
	0									■								
0	-1												■					
	0																■	
F'	M _F '																	

Abb. 2.1: Hyperfeinstruktur-Matrixelemente $\langle \gamma J I F M_F | H_{hfs} | \gamma J I F' M_F' \rangle$ für das Niveau $3p^2 P_{3/2}$ des Natrium-Atoms.¹

2.2 Wechselwirkung mit einem äußeren Magnetfeld

In dem von uns betrachteten Feldstärkenbereich bleibt die Zeeman-Aufspaltung wesentlich kleiner als die Energiedifferenz benachbarter Feinstruktur-Niveaus. Damit haben die Eigenzustände einen gut definierten elektronischen Gesamtdrehimpuls $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Die Wechselwirkung eines Atoms mit einem äußeren Magnetfeld kann daher mit zufriedenstellender Genauigkeit durch folgenden paramagnetischen Anteil beschrieben werden, wenn man die z-Achse in Richtung des Feldvektors \vec{B} wählt:

$$H_{mag} = -(\vec{\mu}_J + \vec{\mu}_I) \vec{B} = (g_J J_z - \hat{g}_I I_z) \mu_B B_z. \quad (2.11)$$

¹ Die Elemente in den "weißen" Feldern sind Null.

Die diamagnetischen Terme, die vom Quadrat der Feldstärke abhängen, können in diesem Bereich der Feldstärke vernachlässigt werden.

2.2.1 Matrixdarstellung des Operators des äußeren Magnetfeldes

Die Form der rechten Seite der Glg. (2.9) als Summe der z -Komponente des Gesamtdrehimpulses der Hülle und des Spins des Kerns legt die Verwendung der teilweise entkoppelten Basis

$$|\gamma I J M_I M_J\rangle = |\gamma_J J M_J\rangle |\gamma_I I M_I\rangle \quad (2.12)$$

für die Darstellung der Matrix nahe. Für die Matrixelemente erhält man damit:

$$\langle \gamma I J M_I M_J | H_{mag} | \gamma I J M'_I M'_J \rangle = (g_J M_J - \hat{g} M_I) \mu_B B_z \delta_{M_I M_J, M'_I M'_J} \quad (2.13)$$

Sie sind diagonal in M_I und M_J , und damit auch in $M_F = M_I + M_J$.

Wählt man stattdessen die gekoppelte Darstellung mit den Basisvektoren $|\gamma I J F M_F\rangle$, dann erhält man aus (2.11) unter Zuhilfenahme des Wigner-Eckart-Theorems für die Matrixelemente:

$$\begin{aligned} & \langle \gamma I J F M_F | H_{mag} | \gamma I J F' M'_F \rangle = \\ & = \mu_B B_z (-1)^{F-M_F} \begin{pmatrix} F & 1 & F' \\ -M_F & 0 & M'_F \end{pmatrix} \sqrt{(2F+1)(2F'+1)} \cdot \\ & \left[g_J (-1)^{I+J+1+F} \sqrt{J(J+1)(2J+1)} \begin{Bmatrix} J & F & I \\ F' & J & 1 \end{Bmatrix} - \right. \\ & \left. - \hat{g}_I (-1)^{I+J+1+F'} \sqrt{I(I+1)(2I+1)} \begin{Bmatrix} I & F & J \\ F' & I & 1 \end{Bmatrix} \right]. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Am 3-j-Symbol erkennt man, daß $M_F = M'_F$ sein muß, und daß bezüglich F die Auswahlregel $\Delta F = 0, \pm 1$ gilt. Die Matrixelemente (2.14) sind somit diagonal bezüglich M_F , jedoch nicht bezüglich F (siehe Abb. 2.2).

		3							2					1			0	F
		+3	+2	+1	0	-1	-2	-3	+2	+1	0	-1	-2	+1	0	-1	0	M _F
3	+3	■																
	+2		■					■										
	+1			■					■									
	0				■					■								
	-1					■					■							
	-2						■					■						
	-3							■					■					
2	+2		■					■										
	+1			■					■					■				
	0				■					■					■			
	-1					■					■					■		
	-2						■					■					■	
1	+1								■					■				
	0									■						■		
	-1										■						■	
0	0														■			

Abb. 2.2: Zeeman-Matrixelemente $\langle \gamma J I F M_F | H_{mag} | \gamma J I F' M'_F \rangle$ für das Niveau $3p^2 P_{3/2}$ des Natrium-Atoms.

2.3 Wechselwirkung mit einem äußeren elektrischen Feld

Die Wechselwirkung des Atoms mit einem äußeren elektrischen Feld \vec{E} ist, wenn man die Polarisierbarkeit des Kernes vernachlässigt, beschreibbar durch den Operator

$$H_{elec} = -\vec{p} \cdot \vec{E}, \quad (2.15)$$

mit dem Dipoloperator \vec{p} gegeben durch:

$$\vec{p} = -e \sum_i \vec{r}_i; \quad (2.16)$$

\vec{r}_i ist der Vektor vom Kern zum i-ten Hüllenelektron.

Betrachtet man Energieniveaus von Atomen, die Hyperfeinstruktur aufweisen, dann ist die Verschiebung der Niveaus durch den Stark-Effekt bereits bei moderaten Feldstärken in der Größenordnung der Hyperfeinstruktur-Aufspaltung. Wie sich zeigen läßt, kann das Verhalten der Hyperfeinstruktur-Niveaus trotzdem im Rahmen der Störungsrechnung beschrieben werden.

Betrachtet man den Operator H_{elec} als Störung, sieht man leicht, daß für die meisten Atome (mit Ausnahme von Wasserstoff) die Terme erster Ordnung der Störungsentwicklung zur Energiekorrektur nichts beitragen. Der Operator H_{elec} hat ungerade Parität. Die Terme erster Ordnung als Erwartungswerte des Störoperators bezüglich der Eigenvektoren des ungestörten Hamiltonoperators müssen also verschwinden, vorausgesetzt die Parität der Eigenvektoren ist wohldefiniert.

Der Term zweiter Ordnung der Störungsentwicklung ist gegeben durch

$$\Delta W_a = \sum_{b \neq a} \frac{\langle a | -\vec{p} \cdot \vec{E} | b \rangle \langle b | -\vec{p} \cdot \vec{E} | a \rangle}{W_a - W_b}, \quad (2.17)$$

wobei sich die Summation über alle Zustände $|b\rangle$ des Atoms erstreckt, die von $|a\rangle$ verschieden, aber über einen elektrischen Dipolübergang mit $|a\rangle$ verbunden sind.

Man definiert nun einen effektiven Operator

$$H_{elec,eff} = \vec{p} \cdot \vec{E} \lambda \vec{p} \cdot \vec{E}, \quad (2.18)$$

mit

$$\lambda = \sum_{b \neq a} \frac{|b\rangle\langle b|}{W(a) - W(b)}. \quad (2.19)$$

Die Summe über $|b\rangle$ erstreckt sich über alle Zustände, die über den Dipoloperator mit dem Zustand $|a\rangle$ verbunden sind, außer den Zustand $|a\rangle$ selbst.

Obiger Ausdruck des Termes 2. Ordnung ist gegeben durch die diagonalen Matrixelemente

$$\langle a | H_{elec,eff} | a \rangle, \quad (2.20)$$

und die zusätzlichen Effekte, die dieser nicht einschließt, werden durch die nichtdiagonalen Matrixelemente berücksichtigt:

$$\langle a'' | H_{elec,eff} | a \rangle \quad (2.21)$$

Um die Energiekorrektur zu bestimmen, hat man die Eigenwerte dieser nichtdiagonalen Matrix zu ermitteln.

Man kann nun wieder allgemeine Aussagen und Näherungen für die Matrixelemente des Operators $H_{elec,eff}$ machen. Der elektrische Dipoloperator wirkt nicht auf den Kernspin \vec{I} und den Elektronenspin \vec{S} , so daß die Matrix diagonal in I und S ist. Ist die elektrische Feldstärke so klein, daß die dadurch bedingte Niveaushiftung wesentlich kleiner bleibt als die Feinstruktur-Aufspaltung, dann sind die $\gamma'' \neq \gamma$ und $I'' \neq I$ nicht diagonalen Matrixelemente viel kleiner als die Matrixelemente mit $\gamma'' = \gamma$ und $I'' = I$, so daß die ersteren gegenüber den letzteren vernachlässigt werden können. Damit ist in dieser Näherung $H_{elec,eff}$ auch diagonal in J .

Nun kann der Operator $H_{elec,eff}$ in ähnlicher Weise wie der Hyperfeinstruktur-Operator durch eine Summe von Skalarprodukten von irreduziblen Tensoroperatoren der Ordnung k dargestellt werden

$$H_{elec,eff} = \sum_k a_k \left(\hat{Y}^{(k)}(\hat{\vec{E}}) \cdot \hat{Y}^{(k)}(\hat{\vec{J}}) \right) \quad (2.22)$$

mit

$$\hat{\vec{E}} = \frac{\vec{E}}{E} \quad \hat{\vec{J}} = \frac{\vec{J}}{\sqrt{J(J+1)}} \quad (2.23)$$

Der Faktor a_k ist eine Zahl, die von der Stärke des elektrischen Feldes, von der Struktur der Elektronenschale und vom Zustand des gestörten Energieniveaus abhängt. Der zweite Faktor ist ein Operator, der die Richtung des elektrischen Feldes, nicht aber seine Stärke enthält und die Kopplung des Gesamtdrehimpulses mit dem Feld beschreibt. Der dynamische Teil der Wechselwirkung ist also in a_k enthalten, und die rein kinematischen Effekte beschreibt der zweite Faktor.

Aus Paritätsgründen kann gefolgert werden, daß k nur gerade sein kann, und da E quadratisch in $H_{elec,eff}$ enthalten ist, ist die Ordnung k maximal 2. Daher kann k insgesamt nur die Werte 0 und 2 annehmen.

$$H_{elec,eff} = a_0 \left(\hat{Y}^{(0)}(\hat{\vec{E}}) \cdot \hat{Y}^{(0)}(\hat{\vec{J}}) \right) + a_2 \left(\hat{Y}^{(2)}(\hat{\vec{E}}) \cdot \hat{Y}^{(2)}(\hat{\vec{J}}) \right) \quad (2.24)$$

Die klassischer Schreibweise für $H_{elec,eff}$ ist:

$$H_{elec,eff} = -\frac{1}{2} \tilde{\alpha} E^2 \quad (2.25)$$

Ein Vergleich mit obigem Ausdruck führt auf:

$$\tilde{\alpha} = \alpha_0 \hat{1} + \alpha_2 \hat{Q} \quad (2.26)$$

Dabei sind α_0 und α_2 die skalare und tensorielle Polarisierbarkeit, die für Alkaliatome numerisch berechnet oder aus Messungen bestimmt werden können. $\hat{1}$ ist der Einheitsoperator und \hat{Q} ist ein Operator, der proportional zu $\left(Y^{(2)}(\hat{E}) \cdot Y^{(2)}(\hat{J}) \right)$ ist.

2.3.1 Matrixdarstellung des Operators des äußeren elektrischen Feldes

Wählt man die gekoppelte Darstellung dann erhält man für die Matrixelemente von $H_{elec,eff}$

$$\langle \gamma J I F M_F | H_{elec,eff} | \gamma' J' I' M_F' \rangle = -\frac{1}{2} \alpha_0 E^2 \delta_{FM_F, F'M_F'} - \frac{1}{2} \alpha_2 E^2 Q_{FM_F, F'M_F'}, \quad (2.27)$$

wobei

$$\begin{aligned} Q_{FM_F, F'M_F'} &= \sqrt{\frac{15}{2}} \cdot \sqrt{\frac{(J+1)(2J+1)(2J+3)}{J(2J-1)}} \\ &\cdot \sum_{q=-2}^{+2} \sum_{\mu=-1}^{+1} \sum_{\mu'=-1}^{+1} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 \\ \mu & -q & \mu' \end{pmatrix} (-1)^{I+J+F'+F-M_F} \\ &\cdot \sqrt{(2F+1)(2F'+1)} \begin{pmatrix} F & 2 & F' \\ M_F & q & -M_F' \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} F & 2 & F' \\ J & I & J \end{Bmatrix} n_\mu n_{\mu'} \end{aligned} \quad (2.28)$$

und

$$n_\mu = \frac{E_\mu}{E}, \quad \mu = -1, 0, +1; \quad E_\mu = \begin{pmatrix} E_{-1} \\ E_0 \\ E_{+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -(E_x + iE_y)/\sqrt{2} \\ E_z \\ (E_x - iE_y)/\sqrt{2} \end{pmatrix}. \quad (2.29)$$

		3			2			1			0	F					
		+3	+2	+1	0	-1	-2	-3	+2	+1	0	-1	-2	+1	0	-1	0
3	+3	■		■					■				■				
	+2		■		■					■				■			
	+1	■		■		■			■		■		■		■		
3	0		■		■				■				■				
	-1			■		■			■				■				
	-2				■		■			■				■			
3	-3				■		■			■				■			
	+2		■		■					■				■			
	+1	■		■		■			■				■		■		
2	0		■		■					■				■			
	-1			■		■				■				■			
	-2				■		■				■				■		
1	+1	■		■		■			■				■		■		
	0		■		■					■				■			
	-1			■		■			■				■		■		
0	0							■		■		■					■

Abb. 2.3: Stark-Matrixelemente $\langle \gamma J I F M_F | H_{elec,eff} | \gamma J I F' M'_F \rangle$ für das Niveau $3p^2 P_{3/2}$ des Natrium-Atoms.

Um die Energiekorrektur eines Feinstrukturlevels, in unserem Fall des $3p^2 P_{3/2}$ -Niveaus des Natrium-Atoms, bei Anwesenheit eines äußeren elektrischen und magnetischen Feldes zu bestimmen, hat man die Summe der Wechselwirkungsmatrizen

$$H = H_{hfs} + H_{mag} + H_{elec,eff} \quad (2.30)$$

zu diagonalisieren.

In dieser Diplomarbeit wurde der Fall gekreuzter Felder untersucht, genauer der Fall, bei dem \vec{E} und \vec{B} senkrecht aufeinander stehen. Dabei wurde die z-Achse in Richtung des magnetischen Feldes \vec{B} , und die x-Achse in Richtung des elektrischen Feldes \vec{E} gewählt.

Für die sphärischen Koordinaten der Feldstärke \vec{E} erhält man in diesem Fall mit $E_x = E$:

$$E_\mu = \begin{pmatrix} E_{-1} \\ E_0 \\ E_{+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -E/\sqrt{2} \\ 0 \\ E/\sqrt{2} \end{pmatrix}. \quad (2.31)$$

2.4 Zerfall der Gesamtmatrix in zwei Hauptdiagonalblöcke

Folgende Symmetrieüberlegung führt zu einer wesentlichen Vereinfachung der Matrix.

i) Der Operator der Hyperfeinstruktur-Wechselwirkung H_{hfs} liegt mit der von uns gewählten Basis $|\gamma J I F M_F\rangle$ in Diagonalform vor (siehe Abb. 2.1). Die beiden Operatoren H_{hfs} und F_z haben also ein gemeinsames Eigenvektorsystem, und sind daher vertauschbar.

$$[H_{hfs}, F_z] = 0, \quad (2.32)$$

Gilt für zwei beliebige hermitesche Operatoren A und B

$$[A, B] = 0, \quad (2.33)$$

dann folgt:

$$[A, B^n] = 0 \quad \text{mit } n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.34)$$

Der Beweis erfolgt durch vollständige Induktion:

Für $n = 0$ gilt $B^0 = 1$, und der Einheitsoperator ist trivialerweise mit jedem Operator vertauschbar. Auch für $n = 1$ ist (2.34) erfüllt, denn hierbei geht (2.34) in (2.33) über, von deren Gültigkeit wir ja ausgehen. Als nächstes zeigen wir, daß aus der Gültigkeit für ein beliebiges n , die Gültigkeit für $n + 1$ folgt.

Der Kommutator $[A, B^{n+1}]$ läßt sich wegen (2.33) folgendermaßen umformen:

$$\begin{aligned} [A, B^{n+1}] &= AB^{n+1} - B^{n+1}A = AB^n \cdot B - B^n \cdot BA = \\ &= AB^n \cdot B - B^n A \cdot B = [A, B^n] \cdot B . \end{aligned} \quad (2.35)$$

D. h., verschwindet der Kommutator für n , so auch für $n+1$.

Wenden wir nun diesen Satz auf die beiden Operatoren H_{hfs} und F_z an so gilt wegen (2.32):

$$[H_{hfs}, F_z^n] = 0 \quad (2.36)$$

Für eine Linearkombination der Operatoren F_z^n der Form

$$\sum_{j=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{i}{\hbar} \varphi \cdot F_z\right)^j}{j!} = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \varphi \cdot F_z\right) = T(\varphi) \quad \varphi \in R \quad (2.37)$$

gilt mit (2.36):

$$\left[H_{hfs}, \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{i}{\hbar} \varphi \cdot F_z\right)^j}{j!} \right] = \left[H_{hfs}, \exp\left(\frac{i}{\hbar} \varphi \cdot F_z\right) \right] = [H_{hfs}, T(\varphi)] = 0, \quad (2.38)$$

Der Operator $T(\varphi) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \varphi \cdot F_z\right)$ ist unitär, denn

$$T^+(\varphi)T(\varphi) = T(\varphi)T^+(\varphi) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \varphi \cdot F_z\right) \cdot \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \varphi \cdot F_z\right) = 1, \quad (2.39)$$

und ist Darstellung einer Drehung des Koordinatensystems im Ortsraum um die z -Achse um den Winkel φ .

Wegen (2.38) und (2.39) ist der Operator H_{hfs} symmetrisch bezüglich einer unitären Transformation

$$T^+(\varphi)H_{hfs}T(\varphi) = T^+(\varphi)T(\varphi)H_{hfs} = H_{hfs}, \quad (2.40)$$

und damit symmetrisch bezüglich einer beliebigen Drehung des Koordinatensystems um die z-Achse.

ii) Die im Operator der magnetischen Wechselwirkung

$$H_{mag} = -(\vec{\mu}_J + \vec{\mu}_I)\vec{B} = (g_J J_z - \hat{g}_I I_z)\mu_B B_z \quad (2.41)$$

vorkommenden Operatoren J_z und I_z vertauschen beide mit F_z :

$$\begin{aligned} [J_z, F_z] &= 0 \\ [I_z, F_z] &= 0 \end{aligned} \quad (2.42)$$

Daher gilt, analog zu oben

$$[H_{mag}, F_z] = 0, \quad (2.43)$$

und man erhält folgende Symmetriebeziehung:

$$T^+(\varphi)H_{mag}T(\varphi) = H_{mag} \quad (2.44)$$

iii) Um die für uns interessanten Symmetrieeigenschaften des effektiven Operators der elektrischen Wechselwirkung für ein elektrisches Feld \vec{E} in Richtung der x-Achse

$$H_{elec,eff} = \vec{p} \cdot \vec{E} \lambda \vec{p} \cdot \vec{E} \quad (2.45)$$

zu erkennen, untersuchen wir die einzelnen Faktoren nacheinander.

Der Ortsoperator R_x^i des i -ten Hüllenelektrons transformiert sich durch eine Spiegelung des Koordinatensystems an der y-z-Ebene bzw. der x-z-Ebene repräsentiert durch die unitären Operatoren S_{yz} bzw. S_{xz} auf folgende Weise:

$$S_{yz}^+ R_x^i S_{yz} = -R_x^i \quad (2.46)$$

$$S_{xz}^+ R_x^i S_{xz} = R_x^i \quad (2.47)$$

Daher gilt für die Summe der Operatoren R_x^i :

$$S_{yz}^+ \left(\sum_i R_x^i \right) S_{yz} = - \sum_i R_x^i \quad (2.48)$$

$$S_{xz}^+ \left(\sum_i R_x^i \right) S_{xz} = \sum_i R_x^i \quad (2.49)$$

Wie man leicht sieht, hat der Operator

$$\lambda = \sum_{b \neq a} \frac{|b\rangle\langle b|}{W(a) - W(b)} \quad (2.50)$$

bei unserer Basiswahl ($|b\rangle = |\gamma I J F M_F\rangle$) dasselbe Eigenvektorsystem $|\gamma I J F M_F\rangle$, wie der Operator F_z . Denn aus der Spektraldarstellung (2.50) lassen sich sofort die Eigenvektoren $|b\rangle$ ablesen. Es gilt also

$$[\lambda, F_z] = 0, \quad (2.51)$$

und analog zu oben:

$$[\lambda, T(\varphi)] = 0 \quad (2.52)$$

$$T^+(\varphi)\lambda T(\varphi) = \lambda \quad (2.53)$$

Die Kombination der Spiegelung an der y - z - und x - z -Ebene hat nun dieselbe Wirkung, wie eine Drehung um die z -Achse um den Winkel $\varphi = \pi$, was für die entsprechenden unitären Operatoren in folgender Gleichung zum Ausdruck kommt:

$$S_{xz} S_{yz} = T(\pi) \quad (2.54)$$

Aus (2.45)-(2.54) folgt die Symmetrie des Operators $H_{elec,eff}$ bezüglich $T(\pi)$:

$$T^+(\pi)H_{elec,eff}T(\pi) = e^2 \cdot T^+(\pi) \left(\sum_i R_x^i \right) T(\pi) T^+(\pi) \lambda T(\pi) T^+(\pi) \left(\sum_i R_x^i \right) T(\pi) =$$

$$e^2 \cdot \left(-1 \cdot \sum_i R_x^i \right) \lambda \left(-1 \cdot \sum_i R_x^i \right) = H_{elec,eff} \quad (2.55)$$

Für den Hamiltonoperator der Gesamtwechselwirkung H ergibt sich schließlich mit (2.40), (2.44) und (2.55)

$$T^+(\pi)HT(\pi) = T^+(\pi)H_{hfs}T(\pi) \left. \vphantom{T^+(\pi)HT(\pi)} \right\} T^+(\pi)H_{mag}T(\pi) \left. \vphantom{T^+(\pi)HT(\pi)} \right\} T^+(\pi)H_{elec,eff}T(\pi) =$$

$$= H_{hfs} + H_{mag} + H_{elec,eff} = H \quad (2.56)$$

mit

$$T(\pi) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\pi \cdot F_z\right) \quad (2.57)$$

Da in unserem Basisystem $|\gamma I J F M_F\rangle$ der erzeugende Operators \hat{F}_z diagonal ist, so ist es auch der Operator $T(\pi)$ selbst. Für die Komponentenschreibweise obiger Gleichung ergibt sich:

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\pi \cdot M_F\right) \langle \gamma I J F M_F | H | \gamma I J F' M'_F \rangle \exp\left(\frac{i}{\hbar}\pi \cdot M'_F\right) =$$

$$\exp\left(\frac{i}{\hbar}\pi \cdot (M'_F - M_F)\right) \langle \gamma I J F M_F | H | \gamma I J F' M'_F \rangle = \langle \gamma I J F M_F | H | \gamma I J F' M'_F \rangle \quad (2.58)$$

Das Matrixelement $\langle \gamma I J F M_F | H_{elec,eff} | \gamma I J F' M'_F \rangle$ verschwindet nur dann nicht, wenn der Faktor

$$\exp\left(\frac{i}{\hbar}\pi \cdot (M'_F - M_F)\right)$$

gleich 1 ist. Das ist dann der Fall, wenn die Differenz $|M'_F - M_F|$ eine gerade Zahl ist. Dafür müssen beide M_F und M'_F , entweder gerade oder ungerade sein. Die Matrixelemente, bei denen das nicht der Fall ist, sind Null.

Natürlich kann man diese Eigenschaft der Gesamtmatrix auch aus den Ausdrücken der Matrixelemente ablesen:

Wie man aus den Gleichungen (2.7), (2.13) und (2.28) bzw. aus den Abbildungen 2.1, 2.2 und 2.3 erkennt, werden Zustände, deren Quantenzahlen M_F bzw. M'_F nicht beide gerade oder ungerade sind, nur durch den Operator $H_{elec,eff}$ verbunden.

Im Falle gekreuzter Felder, wenn \vec{E} in der x - y -Ebene liegt, verschwindet gemäß (2.29) die sphärische Koordinate n_0 des Einheitsvektor $\vec{n} = \frac{\vec{E}}{E}$.

Die in der Größe

$$Q_{FM_F, F'M'_F} = \sqrt{\frac{15}{2}} \cdot \sqrt{\frac{(J+1)(2J+1)(2J+3)}{J(2J-1)}} \cdot \sum_{q=-2\mu}^{+2} \sum_{\mu=-1}^{+1} \sum_{\mu'=-1}^{+1} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 \\ \mu & -q & \mu' \end{pmatrix} (-1)^{I+J+F'+F-M_F} \cdot \sqrt{(2F+1)(2F'+1)} \begin{pmatrix} F & 2 & F' \\ M_F & q & -M'_F \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} F & 2 & F' \\ J & 1 & J \end{Bmatrix} n_\mu n'_\mu \quad (2.59)$$

aus (2.27) vorkommenden Summanden mit den Summationsindizes $\mu = 0$ oder $\mu' = 0$ sind daher Null.

Summiert wird in (2.59) natürlich nur über solche Kombinationen der Indizes μ, μ' und p für die die 3- j -Symbole ungleich Null sind.

Bekanntlich muß für ein nichtverschwindendes 3- j -Symbol $\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$ gelten:

$$m_1 + m_2 = m_3 \quad (2.60)$$

Betrachtet man das erste 3- j -Symbol

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 \\ \mu & -q & \mu \end{pmatrix},$$

so bedeutet das wegen $\mu, \mu' = \pm 1$, daß in (2.59) nur Summanden vorkommen mit $q = -2, 0, +2$.

Beachtet man dies, so ergibt sich schließlich mit (2.60) für das zweite 3-j-Symbol

$$\begin{pmatrix} F & 2 & F' \\ M_F & q & -M'_F \end{pmatrix}$$

$$M_F + q \rightarrow M'_F = 0$$

folgende Bedingung:

$$M_F + M'_F = -2, 0, +2 \quad (2.61)$$

Die Größe $Q_{FM_F, F'M'_F}$, und damit die Matrixelemente (2.27), sind also nur dann ungleich Null, wenn (2.61) erfüllt ist. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von oben, denn für die Bedingung (2.61) ist es notwendig, daß M_F und M'_F entweder beide gerade oder ungerade sind.

Aufgrund dieser speziellen Eigenschaft der Gesamtmatrix für gekreuzte Felder gelingt es durch Zeilen- und Spaltentausch gemäß einer unitären Transformation die Matrixelemente so zu ordnen, daß die Matrix in zwei 8×8 Hauptdiagonalblöcke zerfällt (siehe Abb. 2.4).

Daher kann man das Eigenwertproblem der 16×16 Gesamtmatrix auf das einfachere der beiden 8×8 Matrizen zurückführen.

Für die Crossingpunkte sind diejenigen Parameterwerte E und B zu finden, für die zwei Eigenwerte der Gesamtmatrix H identisch sind. Im allgemeinen gilt das nur für einzelne isolierte Punkte $\{E, B\}$ in der Parameterebene, wie im Kap. 5 gezeigt wird. Hat die Matrix jedoch Diagonalblockform, dann tritt Entartung zweier Eigenwerte ε_1 und ε_2 , die aus den Spektren *verschiedener* Blöcken stammen, für alle Punkte der (stetigen) Kurve

$$\varepsilon_1(E, B) = \varepsilon_2(E, B) \quad (2.65)$$

auf. Diese "Entartungskurven" sind für uns deswegen uninteressant, weil für beliebige geschlossene Parameterzyklen statt den für den Leveltransfer notwendigen *Crossing/Anticrossing*-Paaren, nur *Crossing/Crossing*-Paare auftreten. Interessant sind nur solche Paare gleicher Eigenwerte, die aus ein und demselbe Spektrum eines Blockes stammen.

Aus diesem Grund kann das im Kap. 4 und 5 vorgestellten Verfahren im Kap. 6 separat auf die beiden 8×8 Matrizen angewandt werden.

Kapitel 3

Struktur der Energieflächen

Berechnet man in der Parameterebene (E, B) jeweils die 8 Eigenwerte der beiden Systeme (gerade/ungerade) in allen Punkten, so ergeben sich jeweils 8 Energieflächen, die übereinanderliegen. Zwei benachbarte Flächen berühren sich nur in entsprechenden isolierten Entartungspunkten.

Möchte man die Eigenvektoren in einem beliebigen Punkt $\{E \neq 0, B \neq 0\}$ durch Quantenzahlen F und M_F bezeichnen, so ist dies nicht mehr ohne Schwierigkeiten möglich, da diese keine guten Quantenzahlen bleiben. Eine Möglichkeit besteht darin, die Quantenzahlen F, M_F eines Starteigenvektors im Punkt $\{E = 0, B \text{ klein}\}$ demjenigen Eigenvektor im Punkt $\{E \neq 0, B \neq 0\}$ zuzuordnen, der durch analytische Fortsetzung entlang eines Weges in der Parameterebene aus diesem hervorgeht¹.

Diese Vorgehensweise liefert für beliebige Wege vom Startpunkt zum Endpunkt dasselbe Ergebnis, solange diese keinen Entartungspunkt enthalten.

Die Abbn. 3.1 zeigen die Energieflächen des geraden und ungeraden Systems. Die Entartungspunkte für den Fall $E = 0$ sind als Schnittpunkte der sichtbaren Flächenkanten zu erkennen.

¹ Die kleine magnetische Feldstärke für den Startpunkt ist deshalb notwendig, da im feldfreien Fall Zustände mit gleicher Gesamtdrehimpulsquantenzahl F entartet sind.

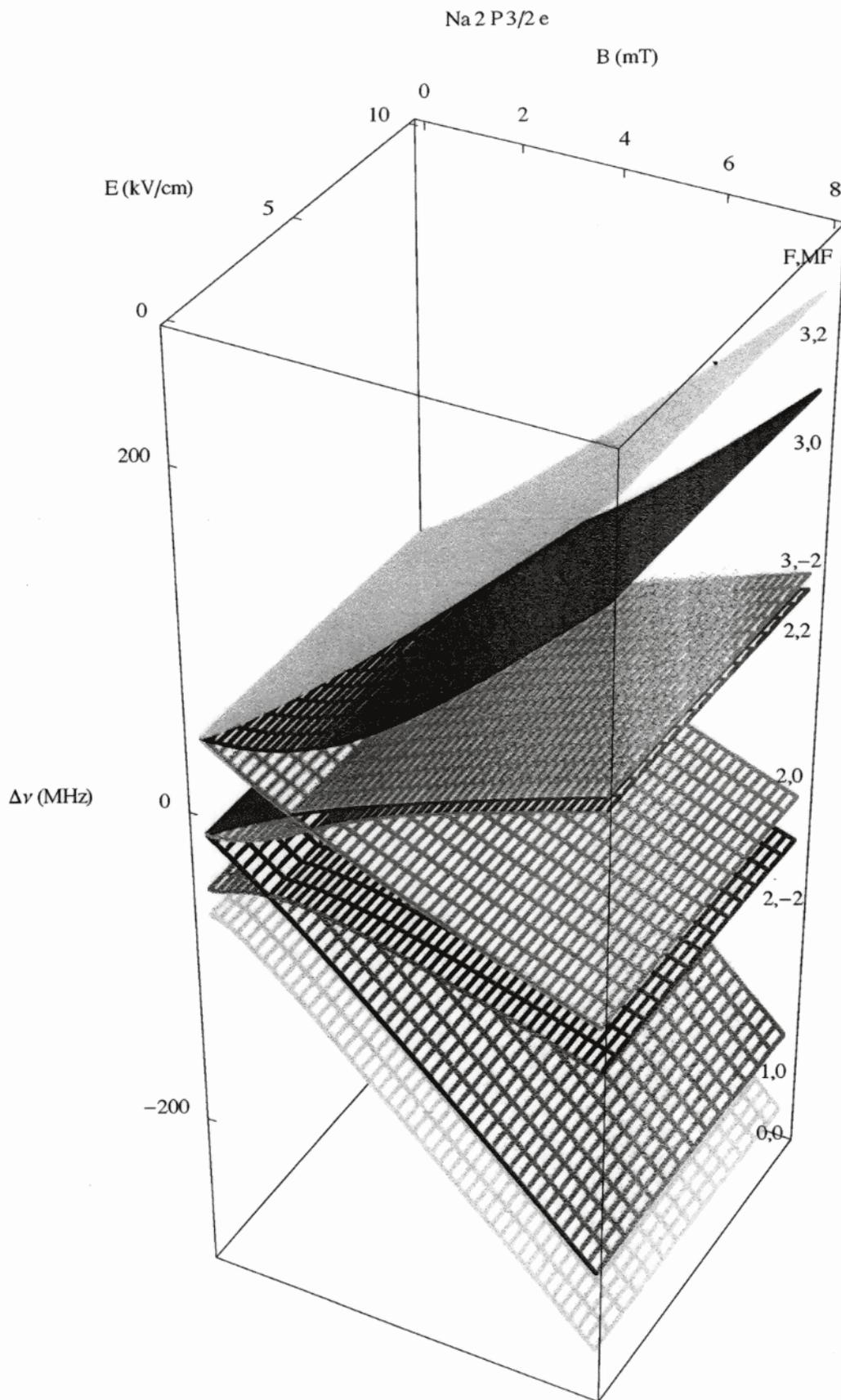


Abb. 3.1a: Energieflächen des **geraden** Systems. Jeder Farbe, bzw. jedem Grauton, ist ein Quantenzahlpaar F, M_F zugeordnet. Diese Zuordnung ist für $E > 0$ gewählt worden. Für $E = 0$ ergibt sich der analytische Zusammenhang (in B) der Wellenfunktionen so wie an den andersfarbigen Kanten gezeigt.

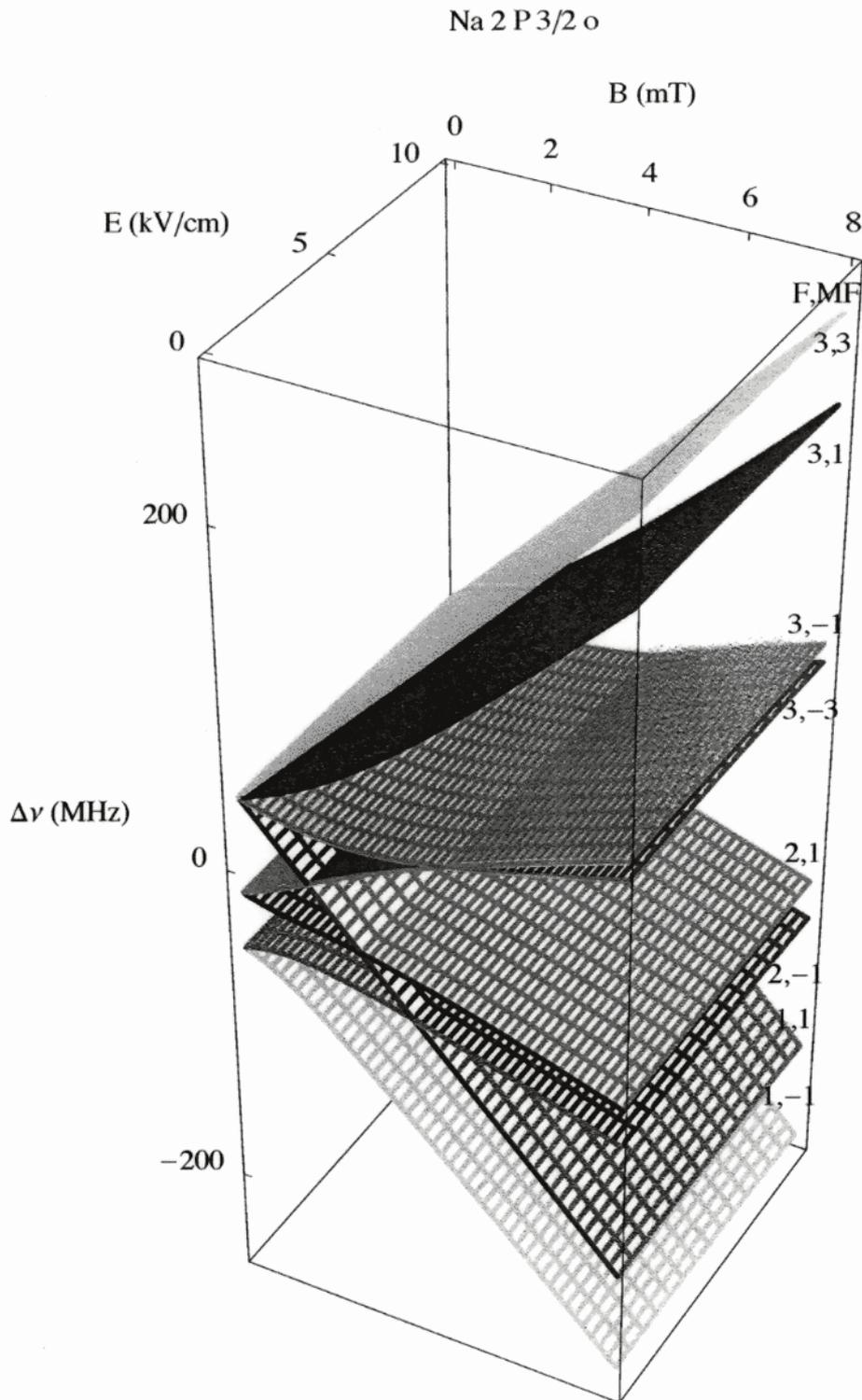


Abb. 3.1b: Energieflächen des **ungeraden** Systems. Jeder Farbe, bzw. jedem Grauton, ist ein Quantenzahlpaar F, M_F zugeordnet. Diese Zuordnung ist für $E > 0$ gewählt worden. Für $E = 0$ ergibt sich der analytische Zusammenhang (in B) der Wellenfunktionen so wie an den andersfarbigen Kanten angezeigt.

Jede Farbe (Graustufe) bezeichnet ein Quantenzahlenpaar F, M_F . Sie stehen in den Klammern rechts der Flächen.²

Die erwähnte Sonderstellung der analytischen Fortsetzung auf Wegen, die einen Entartungspunkt enthalten, wird in den Abb. 3.1 insofern Rechnung getragen, daß die Kanten der Energieflächen mit der entsprechenden Farbe (Graustufe) durchgezogen sind.

Wie man aus den Abb. 3.1 schon erahnen kann, ist es schwierig graphisch zu zeigen, daß zwei benachbarte Energieflächen wirklich nur isolierte Punkte gemeinsam haben, da der Übergang von Anticrossing zu Crossing sehr schleifend ist.

In Abb. 3.2 wird das verdeutlicht indem die beiden (beteiligten) Energieflächen in der Umgebung eines Entartungspunktes auf der B -Achse durch Spiegelung in den Bereich negativer E -Werte erweitert werden.

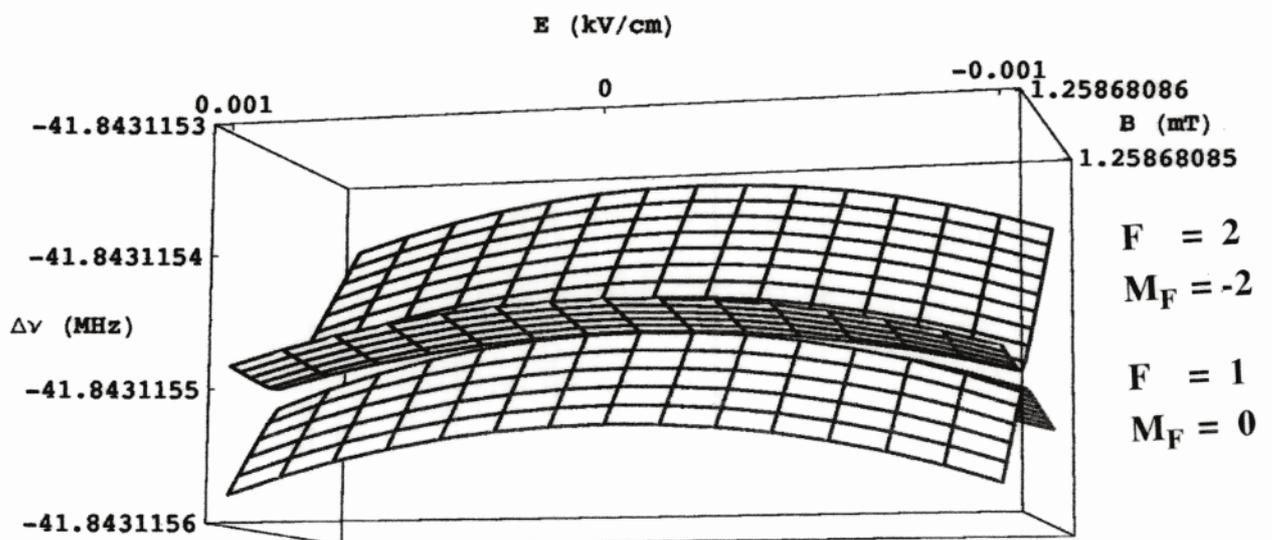


Abb. 3.2: Schleifender Übergang von Anticrossing zu Crossing. Der Übersicht halber wurden die Energieflächen in den Bereich negativer E -Werte erweitert.

² Die hier getroffene Farbwahl wird für alle anderen Bilder konsequent beibehalten.

Wie man sich leicht überlegen kann, hat die Wegabhängigkeit der analytischen Fortsetzung der Eigenvektoren ursächlich mit dem Auftreten eines adiabatischen Leveltransfers zu tun. In Abb. 3.3 ist ein spezieller geschlossener Feldzyklus dargestellt. Beim Durchlaufen des Levelcrossings erfolgt ein Übergang von einer Fläche zur anderen über den gemeinsamen Punkt bei $E=0$. Der weitere Verlauf bleibt aber auf derselben Fläche beschränkt, sodaß der Endpunkt nicht mehr mit dem Anfangspunkt zusammenfällt (*Leveltransfer*).

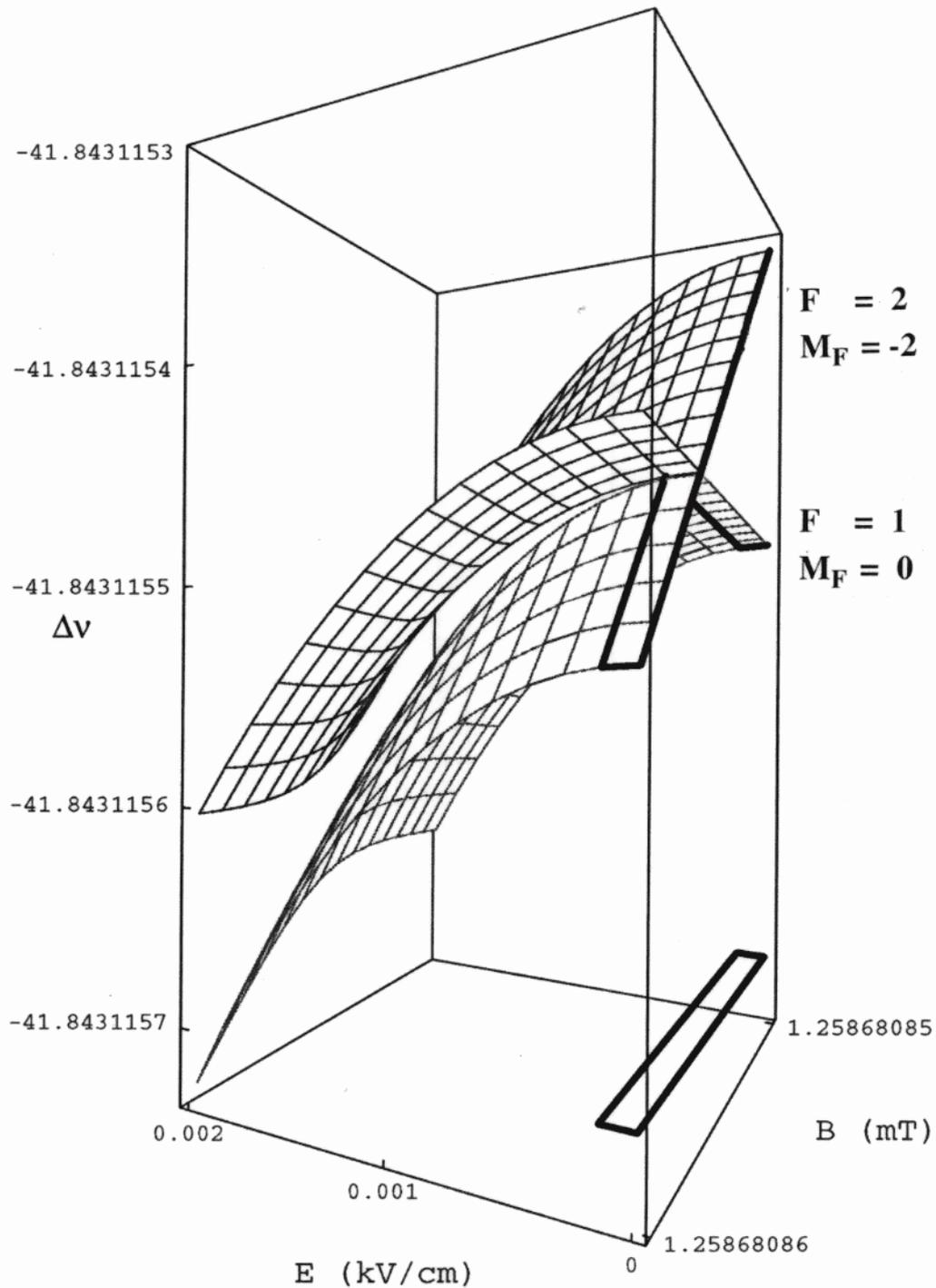


Abb. 3.3: Beispiel eines geschlossenen Feldzyklus, der durch Überschreiten eines Crossings zu einem Leveltransfer führt.