Die Symmetrien des Hamiltonstöroperators für Hyperfeinstruktur und senkrechten Stark-Zeemaneffekt im Unterraum des ^{2}P Terms der Alkalien

Diplomarbeit

Brandl Roland

Betreuer: Univ.-Prof.Dr.phil.B.Schnizer

Institut für Theoretische Physik
Technische Universität Graz
1999

Zusammenfassung

Die Symmetrien des Hamiltonstöroperators für Hyperfeinstruktur und senkrechten Stark-Zeemaneffekt im Unterraum des ^{2}P Terms der Alkalien

In dieser Arbeit werden die Energieniveaus von Alkalimetallen mit Berücksichtung äußerer magnetischer und elektrischer Feder (Stark-Zeeman-Effekt) untersucht. Im ersten Teil werden die einzelnen Hamiltonoperatoren der Störterme (Hyperfeinsturktur, magn. und el. Feld) bestimmt. Weiters werden die Matrixelemente dieser Operatoren in der gemeinsamen Basis für Elektron und Kern ausgerechnet. Für das elektrische Feld muß ein effektiver Operator eingeführt werden, damit sich in Störungsrechnung erster Ordnung Werte verschieden von Null ergeben. Im zweiten Teil werden die Symmetrien der errechneten Operatoren untersucht. Die Wirkung der erhaltenen Symmetrieelemente auf die Basisfunktionen wird ermittelt, wobei speziell die Wirkung auf die Spinwellenfunktionen genauer behandelt wird. Um dies Gruppentheoretisch exakt beschreiben zu können, werden projektive Darstellungen benötigt, die speziell die Wirkungen der Parität und Drehungen beschreiben. Weiters wird die antiunitäre Operation der Zeitspiegelung hergeleitet, und die Wirkung auf einfache bzw. gekoppelte Wellenfunktionen untersucht. Die im ersten Teil erhaltenene Hamiltonmatrizen werden mit Kenntnis der verbleibenden Symmetrie mit Hilfe des Schurschen Lemmas bei senkrechter Feldanornung vereinfacht. Weiters werden Feldanordungen mit keinem oder schwachen elektrischen oder magnetischen Feld behandelt.

Abstract

Symmetries of the Hamiltonian for Hyperfine Structure and Perpendicular Stark-Zeeman-Effect in the $^2\mathbf{P}_{3/2}$-Level Subspace of Alkalis

The energy levels of alkali atoms are investigated where external homogeneous electric and magnetic fields (Stark Zeeman effect) are included. In the first part the different terms of the perturbation Hamiltonian (hyperfine interaction, interactions with the magnetic and the electrid field) are found by an approximation derived from the Dirac equation. The matrix elements of these operators are calculated in a basis comprising the spin spherical harmonics of the electron and the spin functions of the nucleus. An effective operator for the electric field interaction must be introduced via second order perturbation theory in order to obtain non-zero results in first order perturbation theory. In the second part the symmetries of the operators derived before are investigated. The action of the symmetry operations so found on the basis functions are derived; particular attention is paid to their action on the spin functions. For a rigorous group theoretical treatment projective representations of the symmetry groups comprising rotations and reflections are needed. Also the antiunitary operation of time reversal is found and its action on simple and coupled wave functions is investigated. The matrices for the Hamiltonian found in the first part are reduced with the help of Schur's lemma and of the irreducible representations of the symmetries still preserved for perpendicular external fields. At the end configurations with no external field or with weak external electric or magnetic field are treated.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung

Diese Diplomarbeit ist ein Teil der theoretischen Arbeit zum senkrechten Stark-Zeeman-Effekt unter der Leitung von Univ.Prof. Dr.phil. B.Schnizer. In diesem Gesamtprojekt sollen die Hyperfeinstrukturniveaus von Alkalielementen untersucht werden, da man bei diesen, unter adiabatischer Feldeinwirkung, einen Leveltransfer beobachtet: gewisse Hyperfeinstrukturzustände können durch einen Feldzyklus (einschalten eines magnetischen Feldes, einschalten eines elektrischen Feldes, ausschalten des magnetischen Feldes, ausschalten des elektrischen Feldes) in einen anderen HFS-Zustand übergehen. In den bisherigen zeitunabhängignen sowie zeitabhängigen Rechnungen wurden von den Hamiltonoperatoren (Hamiltonmatrizen) in [9] augegangen.
Ein erster Teil dieser Arbeit war die einheitlche Herleitung dieser Operatoren für die Hyperfeinstruktur und der Wechselwirkung mit homogenen elektrischenen und magnetischen Feldern.
Der zweite Teil untersucht die Symmetrien eines solchen Alkalielements in diesem System, und die damit verbundene einfachere Lösung des quantenmechanischen Problems.

Hamiltonoperatoren

Zur Herleitung der im untersuchen System wichtigsten Hamiltonterme wird allgemein von der Dirac-Gleichung mit äußeren elektromagnetischen Feldern ausgegeangen. Eine Transformation auf die üblichen Spinoren vereinfacht die Hamiltongleichung soweit, daß man durch Einsetzen eines radialen Kernpotentials auf die bekannten Terme der Feinstruktur gelangt. Weiters werden noch Terme für zusätzliche elektromagnetische Felder berücksichtigt.
Aus diesen folgt durch zusätzlich angenommene Felder des Kernes (magnetisches Dipolfeld, elektrisches Quadrupolfeld) die Hyperfeinstrukturwechselwirkung, und durch externe homogene Felder die Wechselwirkung mit elektrischen und magnetischen Feld.
Die einzelnen Hamiltonoperatoren müssen zur Berechnung von Eigenwerten in ei-

ner Basis ausgewertet werden, wobei die einfach gekoppelte: $\Psi^{Elektron}_{(ls)jm_j} \otimes \Psi^{Kern}_{Im_I}$ gewählt wurde. Die erhaltenen Formeln für die Matrixelemente gelten für Wellenfunktionen innerhalb gleicher Haupt- und Bahndrehimpulsquantenzahlen.
Speziell beim Auswerten des Hamiltonoperators des elektrischen Feldes muß ein effektiver Operator eingeführt werden, der wie die Operatoren der HFS und des magnetischen Feldes schon innerhalb eines Feinstrukturniveaus ($j = j'$) eine genügend gute Beschreibung liefert.

Symmetrien

In diesem Abschnitt werden die Wirkungen aller Symmetrieelemente die das System beinhalten auf die gewählten Basisfunktionen errechnet. Es werden unitäre und antiunitäre (Zeitspiegelung) Transformationen behandelt, wobei sich der Unterschied besonders in den Darstellungseigenschaften bemerkbar macht. Die Wirkung der Symmetrieoperationen auf Wellenfunktionen sowie Spinfunktionen müssen getrennt untersucht werden, da durch die Halbganzzahligkeit des Spins eine viel komplexere Untersuchung notwendig wird.
Speziell die Auswirkung von Parität und Drehung macht es notwendig projektive Darstellungen zu behandeln. Hat man alle Wirkungen der Symmetrieelemente errechnet, kann man nun in dieser gewählten Basis, durch das Lemma von Schur, die Hamiltonmatrizen, mit Hilfe der irreduziblen Darstellungen der verbleibenden Symmetrien, vereinfachen. In den untersuchten Feldanordnungen gelingt dies meist schon durch umordnen der ursprünglichen Basis.
Für den Gesamteffekt (elektrisches und magnetisches Feld senkrecht zueinander) verbleibt eine Spiegelung als gemeinsame Symmetrie.

1 Hamiltonoperatoren des Stark-Zeeman-Effekts

1.1 Dirac Gleichung

Die Dirac-Gleichung für ein Teilchen im externen Feld lautet:

$$i\partial\Psi/\partial t = \mathcal{H}\Psi, \tag{1}$$

wobei

$$\mathcal{H} = c\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{p} + e\mathbf{A}) + \beta mc^2 - e\mathbf{\Phi}. \tag{2}$$

$\mathbf{A}$ ist das Vektorpotential des magnetischen Feldes, und $\mathbf{\Phi}$ das Potential des elektrischen Feldes, das auf das Teilchen wirkt.

1.1.1 Foldy-Wouthuysen Transformation

Um nicht mit allen vier Komponenten von Ψ in (1) rechnen zu müssen, läßt sich diese Gleichung in guter Näherung für unseren Fall wie in der Einleitung beschrieben auf eine einfachere Form transformieren. Diese Transformation heißt Foldy-Wouthuysen-Transformation, und trennt den sogenannten Viererspinor Ψ in zwei Bispinoren mit jeweils positiver und negativer Energie des Elektrons. Bei Beschränkung auf den positiven Teil erhält man einen Spinor, der nun zweikomponentig ist.

Die Transformation ist ein komplizierter Vorgang, bei dem der Hamiltonoperator in seinen vier Dimensionen gedreht wird, wobei sich die zwei Teilräume trennen. Das Ergebnis führt auf eine unendliche Reihe. Speziell für unseren Fall benötigt man nur die folgenden, größten Terme (vergl. [8], [7]):

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{red} \quad = \quad & -e\mathbf{\Phi} + \frac{1}{2m}(\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 + \frac{e\hbar}{2m}\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{B} + \frac{e\hbar^2}{8m^2c^2}\nabla\cdot\mathbf{E} \\ & + \frac{e\hbar}{4m^2c^2}\boldsymbol{\sigma}\cdot[\mathbf{E}\times(\mathbf{p} + e\mathbf{A})] - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3c^2} + \cdots . \end{aligned} \tag{3}$$

$\boldsymbol{\sigma}$ ist der Vektor der Paulimatrizen. Der Term der Ruheenergie des Elektrons mc^2 wurde weggelassen.

Um diese Gleichung (3) anwenden zu können, nimmt man ein vom Kern ausgehendes starkes, radiales elektrisches Potential an. Weiters ein schwächeres, allgemeines elektromagnetisches Feld.

Kernpotential:

$$\mathbf{\Phi}_K = \mathbf{\Phi}_K(r).$$

Somit folgt für das elektrische Feld E:

$$\mathbf{E} = -\nabla \mathbf{\Phi}_K(r) = -\frac{\mathbf{r}}{r}\frac{d\mathbf{\Phi}_K(r)}{dr}.$$

Weiters gilt:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi\rho(\mathbf{r}).$$

Setzt man diese beiden Terme in (3) ein, erhält man folgende Terme:

$$\mathcal{H}_{red}^{central} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - e\mathbf{\Phi}_K(r) + \frac{\pi\hbar^2 e}{2m^2c^2}\rho(\mathbf{r}) - \frac{e}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{d\mathbf{\Phi}}{dr}\mathbf{L}\cdot\mathbf{S} - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3c^2}, \tag{4}$$

wobei nun mit $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ und $\mathbf{S} = \frac{1}{2}\hbar\boldsymbol{\sigma}$ die Operatoren des Drehimpulses und des Spins eingeführt wurden.

Nimmt man zusätzlich ein elektromagnetisches Feld als Störung in (3), folgt:

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \underbrace{\frac{\mathbf{p}^2}{2m} - e\mathbf{\Phi}_K(r)}_{\mathcal{H}_0} - \underbrace{\frac{e}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{d\mathbf{\Phi}}{dr}\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}}_{Spin-Bahn-Kopplung} + \underbrace{\frac{\pi\hbar^2 e}{2m^2c^2}\rho(\mathbf{r})}_{Darwin-Term} \\ &\quad - \underbrace{\frac{\mathbf{p}^4}{8m^3c^2}}_{Korr.d.kin.Energie} + \underbrace{\frac{e\hbar}{2m}\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{B} + \frac{e}{2m}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{A} + \mathbf{A}\cdot\mathbf{p})}_{\ddot{A}u\ss eres\ mag.Feld} - \underbrace{e\mathbf{\Phi}'(\mathbf{r})}_{\ddot{A}u\ss eres\ el.Feld}, \end{aligned} \tag{5}$$

mit Hilfe folgender Vereinfachungen: Vernachlässigen der quadratischen Terme in $\mathbf{A}$, und Weglassen des gemischten Termes ($\mathbf{A}$,$\mathbf{E}$).

Die ersten vier Terme in (5) sind in der Atomphysik häufig verwendet, und sehr gut untersucht. Der erste Term ist der aus der klassischen Quantenmechanik bekannte Fall eines radialsymmetrischen Potentiales. Im Darwin-Term steckt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Zentrum, und ist somit nur für s-Elektronen wichtig. Die Korrektur der kinetischen Energie kann als relativistische

Massenänderung interpretiert werden, und wird auch als Massenterm bezeichnet. Der Term der Spin-Bahn-Kopplung wird klassisch als elektromagnetische Wechselwirkung zwichen dem Spin eines Elektrons, und seinem, durch den Bahndrehimpuls, erzeugten Strom verstanden.

Eigenfunktionen zu $\mathcal{H}_0$ mit Coloumbpotential sind die exakt bekannten:

$$\Psi_0 = R_{nl}(r) Y_{l,m_l}(\theta, \phi) \otimes \gamma_{m_s}. \tag{6}$$

Wobei n die Hauptquantenzahl, l die Bahndrehimpulsquantenzahl, m_l die magnetische Quantenzahl und m_s die Spinquantenzahl ist. γ_{m_s} ist die Spin- und Y_{l,m_l} die Kugelflächenfunktion. $\otimes$ soll klar zwischen den beiden Räumen des klassischen Elektrons und dem ihm zugeschriebenen Spin trennen (Bispinoren). Wichtig ist, daß der Darwin-Term und der Term der Korr.kin.Energie nur auf den radialabhängingen Teil der Eigenfunktionen wirkten, und somit wird nur $R_{nl}(r)$ verändert. Der Spin-Bahn-Kopplungsterm wirkt als einziger auf beide Räume, und hat nun nicht mehr die Funktionen in (6) als Eigenfunktionen, sondern man muß diese so koppeln, daß sie Eigenfunktionen zum Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ werden. Dies geschieht mit Hilfe der Vektorkopplungs(Wigner)-Koeffizienten:

$$\Psi = f_{nl}(r) \sum_{m_l, m_s} (l m_l s m_s | l s J m_J) Y_{l,m_l}(\theta, \phi) \otimes \gamma_{m_s}. \tag{7}$$

Ψ ist nun Eigenfunktion zu (5) wenn f_{nl} die Eigenwertgleichung für den Radialteil erfüllt. Hervorzuheben ist, daß der radialabhängige Teil der Wellenfunktion nur von der Haupt- und Bahndrehimpulsquantenzahl abhängt. Magnetische Quantenzahlen wirken nur auf den Winkelanteil. Weiters ist die gekoppelte Wellenfunktion in (7) Eigenfunktion zu folgenden Operatoren: $J^2, J_z, L^2, S^2, L \cdot S$. Für Ψ_0 als Basis werden L^2, S^2, L_z, S_z diagonal.

1.2 Hamiltonoperatoren der Störterme

Als Störterme zum Hamiltonoperator $\mathcal{H}_0$ betrachtet man die Feinstrukturterme, die elektromagnetische Feldeinwirkung des Kerns auf das Elektron ($\rightarrow$ Hyperfeinstruktur), und die homogenen elektrischen und magnetischen Felder die von außen auf das System wirken. Die Effekte der Hyperfeinstruktur und der äußeren Felder besitzen im untersuchten Bereich die gleichen Größenordnungen, und werden gleichwertig behandelt.

1.2.1 Hamiltonoperator der Feinstruktur

Da für unsere Betrachtungen nur die Energieunterschiede zwischen Niveaus mit gleichen Haupt- und Bahndrehimpulsquantenzahlen gerechnet werden, kann man die Terme der Feinstruktur die nur einen Radialanteil besitzen weglassen. Es verbleibt somit der Term der Spin-Bahn-Kopplung:

$$\mathcal{H}_{FS} = \xi(r)\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}, \tag{8}$$

wobei mit:

$$\xi(r) = -\frac{e}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{d\mathbf{\Phi}}{dr},$$

eine Funktion eingeführt wurde, die nur mehr von der Radialkomponente abhängt.

1.2.2 Hamiltonoperator der Hyperfeinstruktur

Die Hyperfeinstruktur(HFS) ist eine Folge der Felder des realen Kernes unserer Atome. Der bisherige Einfluß des Kerns beschränkte sich auf den radialsymmetrischen Potentialterm: $-e\mathbf{\Psi}_K(r)$ in (5). Bei genaueren Modellen wird dem Kern nun eine Wellenfunktion zugeschrieben. Eine sehr genaue Behandlung der HFS findet sich in [1]. Dort wird von einer ganz allgemeinen Wechselwirkung zwischen Elektron und Kern ausgegangen. Der Hamiltonoperator hierfür läßt sich folgendermaßen schreiben:

$$\mathcal{H}_1 = \sum_k \mathcal{T}_e^{(k)}\cdot\mathcal{T}_n^{(k)}. \tag{9}$$

$\mathcal{T}_e$ *und* $\mathcal{T}_n$ sind Tensoroperatoren (vergl. Kap.1.3) der Stufe k im jeweiligen Raum der Elektronen (e), und im Raum des Kernes (n). Dieses Vorgehen kann mit dem Aufspannen eines beliebigen Wechselwirkungsoperators mit Hilfe von Basisoperatoren verstanden werden. Da nun in unserer Rechnung Elektron und Kern aufscheinen, und dem Kern ebenfalls ein Drehimpuls zugeschrieben wird, gelangt man zu einem neuen Gesamtdrehimpuls mit:

$$\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I}.$$

F sei der Gesamtdrehimpuls des Systems, und **I** der des Kerns. Rechnet man nun die Matrixelemente von $\mathcal{H}_1$ in der Basis von F (Kopplung von Drehimpulsen) gelangt man mit Hilfe der Technik von Racah zu:

$$\begin{aligned} W_F &= < IJFM_F|H_1|IJFM'_F > \\ &\propto \delta(M_F, M'_F) \sum_k \left\{ \begin{array}{ccc} F & J & I \\ k & I & J \end{array} \right\} < I||\mathcal{T}_n||I >< J||\mathcal{T}_e||J > . \end{aligned} \tag{10}$$

Man sieht, daß im gekoppelten System die Matrixelemente der HFS diagonal (zumindest in J = J') sind. In den reduzierten Matrixelementen stecken die HFS Konstanten, die aus experimentellen Messungen bestimmt werden.
Beschränkt man sich auf die Terme mit k = 1, 2 erhält man die Wechselwirkungsterme wie sie später aus den direkten, physikalischen Überlegungen folgen. (k=0 liefert ein radialsymmetrisches Potential, welches schon in $\mathcal{H}_0$ berücksichtigt ist.)

Modell für die Einbeziehung des Kernes:
Dem Kern wird eine endliche Ausdehnung zugeschrieben, und somit folgt auch ein geändertes magnetisches- und elektrisches Potential, welches auf das Elektron wirkt. Für unsere Anwendungen reicht es ein magnetisches Dipolmoment (Kern besitzt Drehimpuls $\rightarrow$ magnetischer Dipol, k=1), und ein elektrisches Quadrupolmoment (endlicher Kern hat bestimmte Ladungsverteilung, k=2) als Kernpotentiale anzunehmen. Höhere Terme in der Potentialentwicklung können vernachlässigt werden.
Beide Potentiale liefern in (5) die größten Beiträge zur Hyperfeinstrukturaufspaltung.

Magnetische Hyperfeinstruktur:

Das Vektorpotential($\mathbf{A}$) des Kerns (magnetischer Dipol) ergibt sich durch das magnetische Moment des Kerns:

$$\boldsymbol{\mu}_I = \mu_I \frac{\mathbf{I}}{I} = g_I \mu_K \mathbf{I} = g_I' \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{I},$$

wobei folgende Definitionen gelten:

μ_I ..Betrag des magnetischen Kernmoments; $\mu_K = \mu_B \frac{m_e}{m_p}$ ..Kernmagneton; m_e ..Elektronenmasse; m_p ..Protonenmasse; $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ ..Bohrsche Magneton; $g_I' = \frac{\mu_I \hbar}{\mu_k I} \frac{m_e}{m_p}$ ..reduzierter g_I'-Faktor (konstant).

$$\mathbf{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{g_I' \mu_B}{\hbar} \left[\frac{\mathbf{I} \times \mathbf{r}}{r^3} \right],$$

und für das magnetische Feld ($\mathbf{B}$):

$$\mathbf{B} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{g_I' \mu_B}{\hbar} \left[\frac{\mathbf{I}}{r^3} - \frac{3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}}{r^5} \right].$$

Setzt man die Ausdrücke für $\mathbf{A}$ und $\mathbf{B}$ in (5) ein, gelangt man zu:

$$\mathcal{H}_{Hyp,mag} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mu_B^2}{\hbar^2} g_I' \left[2g_l \frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{L}}{r^3} - g_s \frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}}{r^3} + g_s \frac{3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right]. \tag{11}$$

Dies ist der Ausdruck für die magnetische Hyperfeinstruktur. Die Konstante g_s ist eine aus der Quantenelektrodynamik kommende Korrektur zum g-Faktor des Spins, welche sich in (5) zu genau 2 ergab. g_l ist eine Korrektur zum Dipolmoment des Elektrons, welche die Bewegung des Kernes berücksichtig. Für diesen Masseneffekt ergibt sich $g_l = (1 - \frac{m_e}{m_{Kern}})$. Gleichung (11) reicht allerdings nicht aus um alle Alkalielemente ausreichend zu beschreiben. Ein erstes Problem ergibt sich für Orbitale mit Bandrehimpuls L=0: Matrixelemente von $\mathcal{H}_{Hyp,mag}$ verschwinden. Um nun einen Hamiltonoperator zu finden der die Energien auch für diesen Fall liefert muß man noch vor Gleichung (3) in der FW-Transformation suchen. Nach [2] ist ein gemischter Term aus (3) mit einem aus der FW-Transformation genaueren Nenner für diese Orbitale verantwortlich:

$$\mathcal{H}_{c,allg} = \frac{e^2 \hbar / c^2}{[2m_0 + (E' + e\Phi)/c^2]^2} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{A} \times \boldsymbol{\sigma}).$$

E' beschreibt die kinetische Energie des Elektrons und Φ steht für das elektrische Potential.
Einige Umformungen und Näherungen führen zu dem bekannten Term der Kontaktwechselwirkung:

$$\mathcal{H}_c = \frac{\mu_0}{4\pi}\frac{8\pi}{3}\frac{\mu_B^2}{\hbar^2}\; g_s\; g_I'\; \delta(\mathbf{r})\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}. \tag{12}$$

$\delta(\mathbf{r})$ ist der gewöhnliche Deltaoperator mit der Beziehung: $\delta(r) = 4\pi\delta(\mathbf{r})\; r^2$.
Dieser Term ist verantwortlich für die Hyperfeinstruktur der Niveaus von Alkalielementen mit Bahndrehimpuls L=0.

Elektrische Hyperfeinstruktur:

Durch die als endlich angenommene Ausdehnung des Kerns erhält man nicht nur ein magnetisches Feld, sondern auch ein von einem Punktteilchen abweichendes elektrisches Feld. Der dadurch auftretende Effekt wird elektrische Hyperfeinstruktur genannt.
Für das Feld des effektiv einfach geladenen, endlichen Kernes gilt:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_p \frac{e}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_p|}.$$

Hier ist die Summe über die im Kern angenommenen Protonen zu bilden. $\mathbf{r}_p$ sind Operatoren die auf die Kernwellenfunktionen wirken. Setzt man diese Gleichung in (5) ein, erhält man die Hamiltonfunktion der elektrischen Hyperfeinstruktur:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_p \frac{-e^2}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_p|}.$$

Um diese Gleichung in eine Form mit Tensoroperatoren umzuwandeln werden einige wichtige Beziehungen ausgenutzt. Es gilt:

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_p|} = \frac{1}{\sqrt{r_e^2 + r_p^2 + 2\; r_e\; r_p\; cos\theta}} = \sum_k^{\infty} \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} P_k(cos\theta).$$

P_k sind die Legendre Polynome; θ der Winkel zwischen den Vektoren $\mathbf{r}_e$ und $\mathbf{r}_p$; $r_<$ der kleinere der beiden Beträge von r_e bzw. r_p (Herleitung der Beziehung folgt über die Lösung der Helmholtzgleichung).

Weiters gilt das Additionstheorem für Kugelfunktionen:

$$P_k(cos\theta) = \frac{4\pi}{2k+1}\sum_{q=-k}^{k}(-1)^q Y_{k,q}(\vartheta,\varphi)Y_{k,-q}(\vartheta_p,\varphi_p).$$

Dies entsricht aber genau der Definition des Skalarprodukts für Tensoroperatoren, und man erhält:

$$\mathcal{H} = \frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{p,k}\frac{r_p^k}{r_e^{k+1}}(\mathbf{C}_e^{(k)}\cdot\mathbf{C}_p^{(k)}).$$

Diese Zerlegung entspricht einer Multipolentwicklung des elektrischen Potentiales. Für k=0 erhält man das Potential einer Punktladung, welche aber schon in (5) im Term $\mathcal{H}_0$ steckt. Die Matrixelemente für ungerade k's verschwinden, da die Parität der Racah-Tensoren gleich wie die der Kugelflächenfunktionen ist ($Parit\ddot{a}t(\mathbf{C}^{(k)}) = (-1)^k\mathbf{C}^{(k)}$). Somit verschwinden alle Matrixelemente mit ungeradem k. Für die elektrische Hyperfeinstruktur beschränkt man sich meist auf Terme mit k = 2 (Quadrupolterm). Als Hamiltonfunktion des Störoperators ergibt sich:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{p}\frac{r_p^2}{r_e^3}(\mathbf{C}_e^{(2)}\cdot\mathbf{C}_p^{(2)}). \tag{13}$$

Für die Operatoren in (9) ergibt sich aus (11), (12) und (13):

magnetische HFS:

$$\mathcal{T}_e^{(1)} = \frac{\mu_0}{4\pi}\frac{\mu_B}{\hbar}\left(2g_l\frac{\mathbf{L}}{r^3} - g_s\frac{1}{r^3}\left[\mathbf{S} - \frac{3(\mathbf{S}\cdot\mathbf{r})\mathbf{r}}{r^2}\right] + \frac{8\pi}{3}g_s\delta(\mathbf{r})\mathbf{S}\right);$$

$$\mathcal{T}_k^{(1)} = g_I'\frac{\mu_B}{\hbar}\mathbf{I}.$$

elektrische HFS:

$$\mathcal{T}_e^{(2)} = \frac{-e}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\mathbf{C}_e^{(2)}}{r_e^3};$$

$$\mathcal{T}_k^{(2)} = er_p^2\mathbf{C}_p^{(2)}.$$

In Übereinstimmung mit [9] bzw. [10].

1.2.3 Hamiltonoperator des magnetischen Feldes

Es wirkt ein äußeres magnetisches Feld auf das Elektron und den Kern. Da die Abmessungen des gesamten Systems sehr klein im Vergleich zum angelegten Magnetfeld sind, kann man ein homogenes Feld annehmen. Für ein solches erhält man das Vektorpotential zu:

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}(\mathbf{B} \times \mathbf{r}).$$

Setzt man dies in Gleichung (5) ein, folgt für den Störoperator die bekannte Beziehung:

$$\mathcal{H}_{mag,Elektron} = \frac{e\mathbf{B}}{2m}(g_l\mathbf{L} + g_s\mathbf{S}).$$

Diese Gleichung beschreibt die Wechselwirkung des Elektrons mit dem Magnetfeld. Um aber auch den Kern zu berücksichtigen, muß man diese Gleichung noch um die Wechselwirkung des Kerndipolmomentes mit dem Feld erweitern:

$$\mathcal{H}_{mag,Kern} = -\boldsymbol{\mu}_{Kern}\mathbf{B} = -g_I'\frac{e}{2m_0}(\mathbf{B} \cdot \mathbf{I}).$$

Somit ergibt sich für den vollständigen Störterm mit Korrekturen der Vorfaktoren wie in Gleichung (11) zu:

$$\mathcal{H}_{mag} = \frac{\mu_B}{\hbar}\mathbf{B}(g_l\mathbf{J} + (g_s - g_l)\mathbf{S} - g_I'\mathbf{I}), \qquad (14)$$

wobei hier $\mathbf{L} + \mathbf{S}$ zu $\mathbf{J}$ zusammengefaßt wurde.

Der gesamte Operator wird als Zeemaneffekt der Hyperfeinstruktur bezeichnet.

1.2.4 Hamiltonoperator des elektrischen Feldes

Wie das magnetische Feld, wird auch das Elektrische wegen der vorliegenden Größenordnungen homogen angenommen. Eine Wechselwirkung mit dem Kern wird nicht berücksichtigt, da diese viel zu schwach ist. Das elektrische Potential eines homogenen Feldes ist gegeben durch:

$$\phi(\mathbf{r}) = -\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}.$$

Man sieht, daß für $|\mathbf{r}| \to \infty$ das Potential gegen $-\infty$ strebt. Genaugenommen dürfte dieser Operator keine gebundenen Zustände zulassen. Es hat sich aber aus

Rechnungen ergeben, daß die Wahrscheinlichkeit des Verlierens des Elektrons (ins Unendliche tunneln) so gering ist, daß man hier einen sogenannten quasistationären Zustand hat, den man nicht anders als gebundene Zustände behandeln muß.
Setzt man das Potential in (5) ein erhält man den Störoperator für das elektrische Feld:

$$\mathcal{H}_E = e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}. \tag{15}$$

Die Schwierigkeit der Behandlung dieses Operators liegt in dessen Paritätsverhalten. Mann erkennt: $Parit\ddot{a}t(\mathcal{H}_E) = -\mathcal{H}_E$ (Ungerade Parität). Die Matrixelemente die von Null verschieden sind, entstehen alle aus Funktionspaaren mit unterschiedlichem Paritätsverhalten. Somit funktioniert eine Störungsrechnung 1.Ordnung nur in entarteten Zentralproblemen (z.B.: H, He^{+} usw.). Da aber die bisherigen Operatoren schon in 1.Ordung Störungsrechnung Werte ungleich von Null liefern, versucht man einen effektiven Operator für das elektrische Feld zu finden, der Störungstheorie in 2. Ordnung entspricht, aber schon Matrixelemente in 1.Ordnung liefert.

Man beschränkt sich auf Elemente innerhalb eines Feinstrukturniveaus (J = J'), und betrachtet zuerst den feldfreien Fall:

$$\mathcal{H}_{FS} = \begin{pmatrix} \ddots & & & \vdots & & & \\ & \mathbf{H}_i & 0 & 0 & 0 & 0 & \\ & 0 & \mathbf{H}_j & 0 & 0 & 0 & \\ \cdots & 0 & 0 & \mathbf{H}_k & 0 & 0 & \cdots \\ & 0 & 0 & 0 & \mathbf{H}_l & 0 & \\ & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{H}_m & \\ & & & \vdots & & & \ddots \end{pmatrix}.$$

Hier werden die Matrixelemente der Feinstruktur in der Basis von Gleichung (7): $f_{nl}(r)Y_{J,m_J}$ dargestellt. Die Buchstaben (i, j, ..) stehen für einen Satz Haupt- , Bahndrehimpuls- und Gesamtdrehimpulsquantenzahlen. Der Operator ist vollständig diagonal in J. Die Elemente $\mathbf{H}_k$ sind Matrizen, da noch die magnetischen Quantenzahlen berücksichtigt werden müssen (Entartung). Für die einzelnen Matrizen gilt also:

$$(\mathbf{H}_k)_{M_J,M'_J} = \begin{pmatrix} E_k & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & E_k & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & E_k \end{pmatrix}.$$

E_k entspricht der jeweiligen Energie des Feinstrukturniveaus J_k.
Nimmt man nun ein elektrische Feld als Störung an, muß man folgende Eigenwertgleichung für Störungstheorie in 2.Ordnung für das entartete Niveau $\mathbf{H}_k$ lösen:

$$\begin{pmatrix} \ddots & & & \vdots & & & \\ & \mathbf{H}_i & 0 & \mathbf{W}_{i,k} & 0 & 0 & \\ & 0 & \mathbf{H}_j & \mathbf{W}_{i,j} & 0 & 0 & \\ \cdots & \mathbf{W}_{k,i} & \mathbf{W}_{k,j} & \mathbf{H}_k & \mathbf{W}_{k,l} & \mathbf{W}_{k,m} & \cdots \\ & 0 & 0 & \mathbf{W}_{l,k} & \mathbf{H}_l & 0 & \\ & 0 & 0 & \mathbf{W}_{m,k} & 0 & \mathbf{H}_m & \\ & & & \vdots & & & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vdots \\ \mathbf{f}_i \\ \mathbf{f}_j \\ \mathbf{f}_k \\ \mathbf{f}_l \\ \mathbf{f}_m \\ \vdots \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} \vdots \\ \mathbf{f}_i \\ \mathbf{f}_j \\ \mathbf{f}_k \\ \mathbf{f}_l \\ \mathbf{f}_m \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (16)$$

λ entspricht der Energie des Systems. $\mathbf{W}_{i,k}$ sind die Matrizen der Matrixelemente des elektrischen Operators. Der Betrag der $\mathbf{W}$'s in der Hauptdiagonale verschwindet wegen der Parität. $\mathbf{f}_k$ sind Vektoren welche die erhaltenen Eigenfunktionen in der Basis nach Gleichugn (7) aufspannen.
Rechnet man aus dieser Gleichung die gesuchten Eigenfunktionen des $\mathbf{f}_k$ aus, erhält man:

$$[(\mathbf{H}_k - \lambda) - \sum_{\text{Zust.(Z)} \neq \text{k}} \mathbf{W}_{k,Z}(\mathbf{H}_Z - \lambda)^{-1}\mathbf{W}_{Z,k}]\mathbf{f}_k = 0.$$

Setzt man, wie es üblich ist, die Energie innerhalb der Summe gleich der Energie des zu berechnenden Niveaus: $\lambda = E_k\hat{\mathbf{1}}$, und schreibt die Gleichung um, erhält man eine Matrix welche der Störungsrechnung in 2.Ordnung genügt:

$$[\underbrace{\mathbf{H}_k}_{\text{Feinstruktur}} \underbrace{- \sum_{\text{Zust.(Z)} \neq \text{k}} \mathbf{W}_{k,Z}(\mathbf{H}_Z - E_k\hat{\mathbf{1}})^{-1}\mathbf{W}_{Z,k}}_{\text{Starkeffekt}} - \lambda]\mathbf{f}_k = 0.$$

Da $(\mathbf{H}_Z - E_k\hat{\mathbf{1}})$ proportional zur Einheitsmatrix ist, läßt sich dieser Term invertieren, und in der ausgeschriebenen Basis lautet der effektive Starkterm nun:

$$(\mathbf{H}_{E,eff})_{M_{J_0},M'_{J_0}} = -\sum_{\gamma,J,M_J\neq\gamma_0,J_0,M_{J_0}} \frac{\langle\gamma_0 J_0 M_{J_0}|e\mathbf{rE}|\gamma J M_J\rangle\langle\gamma J M_J|e\mathbf{rE}|\gamma_0 J_0 M'_{J_0}\rangle}{E_{\gamma,J} - E_{\gamma_0,J_0}}. \tag{17}$$

Die Summe aller Zustände läuft hier explizit über γ und J, wobei γ die Haupt- und Bahndrehimpulsquantenzahlen darstellt. Die Summation über M_J entspricht der Matrizenmultiplikation von $\mathbf{W}_{k,Z}\mathbf{W}_{Z,k}$. γ_0 und J_0 bezeichnen die Quantenzahlen des zu untersuchenden Niveaus.

Definiert man nun den Operator:

$$\mathcal{H}_{E,eff} = -e^2 \sum_{\gamma,J,M_J\neq\gamma_0,J_0,M_{J_0}} \frac{\mathbf{rE}|\gamma J M_J\rangle\langle\gamma J M_J|\mathbf{rE}}{E_{\gamma,J} - E_{\gamma_0,J_0}}, \tag{18}$$

erfüllt dieser genau die zuvor geforderten Eigenschaften.

Will man die Eigenwerte der Matrix (17) ausrechnen, setzt man zur Vereinfachung die Richtung des elektrischen Feldes in Quantisierungsrichtung(Z). Dies ist möglich, da dies die Energien nicht beeinflußt. Die Bestimmung der Energieänderung des Starkeffektes erfolgt über die Eigenwertgleichung:

$$Det[\mathbf{H}_{E,eff} - \lambda\mathbf{1}] = 0. \tag{19}$$

Um diese Gleichung auf eine lösbare Form bringen zu können, errechnet man zuerst ein Matrixelement mit Hilfe der Racah-Algebra:

$$\langle\gamma_0(sl)J_0 M_{J_0}|zE|\gamma(sl)JM_J\rangle = (-1)^{J_0-M_{J_0}} \begin{pmatrix} J_0 & 1 & J \\ -M_{J_0} & 0 & M_J \end{pmatrix} \times(\gamma_0 J_0 M_{J_0} \parallel zE \parallel \gamma J M_J).$$

Aus dem 3-J-Symbol erkennt man, daß folgende Bedingung gilt: $M_{J_0} = M_J$, und in weiterer Folge in (17) auch $M_{J_0} = M'_{J_0}$. Somit werden auch die Matrizen in (17) diagonal, und die Lösungen zu (19) werden einfach zu:

$$\lambda = \Delta W_{\gamma_0,J_0,M_{J_0}} = -(eE_z)^2 \sum_{\gamma,J\neq\gamma_0,J_0} \frac{|\langle\gamma_0 J_0 M_{J_0}|z|\gamma J M_{J_0}\rangle|^2}{E_{\gamma,J} - E_{\gamma_0,J_0}}. \tag{20}$$

Gleichung (18) wird nun in [6] auf eine Tensoroperatorform gebracht, die es ermöglicht den effektiven Operator auf konventionelle Weise darzustellen:

$$\mathcal{H}_{E,eff} = -\frac{1}{2}(\alpha_0(J)\hat{g} + \alpha_2(J)\hat{Q})|\mathbf{E}|^2. \tag{21}$$

Diese Form wird erhalten, indem man versucht den Operator in (18) in einer linear unabhängigen Basis mit Vielfachen des Operators $\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{J}}$ darzustellen. $\hat{n}$ ...normierter Vektor in Feldrichtung.
Dieser Operator ist dann definitionsgemäß diagonal in J. Es wurden somit die Matrixelemente J $\neq$ J' (kleine Feldstärken) vernachläßigt. Das Skalarprodukt der Kugelflächenfunktionen in $\hat{Q}$ ergibt sich wie für die elektrische Hyperfeinstruktur aus den Legendrepolynomen, welche die gewünschte Basis liefern.
Die Summationen über die Energieniveaus verschwinden in den Konstanten $\alpha_0(J)$ bzw. $\alpha_2(J)$. $\hat{g}$ ist der Einheitsoperator, und

$$\hat{Q} \sim Y^2(\hat{E}) \cdot Y^2(\hat{J}), \tag{22}$$

mit der Normierung: $\langle FM = F|Q|FM = F\rangle = 1$. Y^2 sind die Kugelflächenfunktionen mit l=2. $\hat{E}$ ist der normierte Feldvektor: $\mathbf{E}/E$, und $\hat{J}$ der normierte Drehimpuls mit: $\mathbf{J}/\sqrt{J(J+1)}$ (beides Tensoroperatoren).
Die Konstanten α_0 und α_2 werden als skalare bzw. tensorielle Polarisierbarkeit bezeichnet.

Eine genauere Behandlung des Starkeffekts, auch für (J $\neq$ J'), findet man in [11] und [12].

1.3 Energiematrizen für Alkalielemente

Um die Matrixelemente von Kap. 1.2 möglichst einfach ausrechnen zu können, benutzt man die Eigenschaften der vorhandenen Tensoroperatoren. Die Elemente solcher Operatoren haben die Eigenschaft sich nach dem Wigner-Eckart Theorem in zwei Teile aufspalten zu lassen. Der Erste läßt sich mit Hilfe aller Quantenzahlen ausdrücken, und der Zweite beinhaltet die Integrale ohne von den magnetischen Quantenzahlen abhängig zu sein. Dieser Teil wird reduziertes Matrixelement genannt. Liegen nun Skalarprodukte von Tensoroperatoren, oder Operatoren die nur auf eines der gekoppelten Systeme wirken vor, ergeben sich Formeln der Racah-Algebra wie sie z.B. in [5] angegeben sind. Mit deren Hilfe lassen sich die benötigten Matrixelemente in sehr allgemeiner Form leicht angeben.
Die explizite Ausrechnung erfolgt in der jeweiligen einfachsten Basis. Die Umrechnung der Basen ineinander geschieht mit Hilfe der Vektorkopplungskoeffizienten. Als Beispiel sei hier eine Umrechnung von der teilweisen entkoppelten Basis in die vollständig Gekoppelte angegeben:

$$|(sL)JIFM_F\rangle = \sum_{M_I,M_J} |(sL)JM_JIM_I\rangle(JM_JIM_I|JIFM_F).$$

Die inverse Transformation lautet:

$$|(sL)JM_JIM_I\rangle = \sum_{F,M_F} |(sL)JIFM_F\rangle(JM_JIM_I|JIFM_F).$$

Für die Matrixelemente in der teilweise entkoppelten Basis ergibt sich z.B. aus der vollständig Gekoppelten:

$$\begin{aligned} &\langle(sL)JM_JIM_I|\hat{H}|(sL)J'M'_JIM'_I\rangle = \\ \sum_{F_1,M_{F_1}}\sum_{F_2,M_{F_2}} &(JM_JIM_I|JIF_1M_{F_1})(J'M'_JIM'_I|J'IF_2M_{F_2}) \\ &\times\langle(sL)JIF_1M_{F_1}|\hat{H}|(sL)J'IF_2M_{F_2}\rangle. \end{aligned}$$

Da das gesamte Modell von einem Kern mit abgeschlossenen inneren Schalen ausgeht, wird von einem Einteilchenproblem ausgegangen, und somit ist die Spinquantenzahl(S) immer 1/2.

Weiters wird angenommen, daß sich die Niveaus mit unterschiedlichem Bahndrehimpuls nicht mehr stören (Energieabstände zu groß). Für die Matrixelemente gilt daher: Es werden nur Formeln für gleiche Haupt- ($\gamma_0 = \gamma'$) und Bahndrehimpulsquantenzahlen (L = L') entwickelt. Weiters liegen auch die Energien zu unterschiedlichen Kerndrehimpulen zu weit auseinander um berücksichtigt zu werden $\rightarrow$ I = I'.

1.3.1 Energiematrix der Feinstruktur

Das Skalarprodukt der Operatoren in (8) legt es nahe die teilweise gekoppelte Basis: $|(SL)J\rangle$ zu verwenden.
Es ergibt sich:

$$\langle (SL)J|\mathcal{H}_{FS}|(SL)J\rangle = \xi_{nl}\frac{1}{2}[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]. \tag{23}$$

ξ_{nl} ist die Feinsrukturkonstante (nur von Haupt- und Bahndrehimpulsquantenzahl abhängig).

1.3.2 Energiematrix der Hyperfeinstruktur

Magnetische Hyperfeinstruktur:
Um eine möglichst große Anzahl von Alkalielementen beschreiben zu können, trennt man die in (11) erhaltene Formel noch in zwei Terme:

Orbitalterm:

$$\mathcal{H}_o = \frac{\mu_0}{4\pi}\frac{\mu_B^2}{\hbar^2}2g_I' g_l \left[\frac{\mathbf{I}\cdot\mathbf{L}}{r^3}\right]; \tag{24}$$

Dipolterm:

$$\mathcal{H}_d = -\frac{\mu_0}{4\pi}\frac{\mu_B^2}{\hbar^2}g_I' g_s \left[\frac{\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}}{r^3} - \frac{3(\mathbf{I}\cdot\mathbf{r})(\mathbf{S}\cdot\mathbf{r})}{r^5}\right]; \tag{25}$$

Weiters der verbleibende Kontaktterm:

$$\mathcal{H}_c = \frac{\mu_0}{4\pi}\frac{8\pi}{3}\frac{\mu_B^2}{\hbar^2}\, g_s\, g_I'\, \delta(\mathbf{r})\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}. \tag{26}$$

Von diesen drei Anteilen sollen nun die Matrixelemente bestimmt werden. Als Basis wird die teilweise Entkoppelte $|(SL)JM_J IM_I\rangle$ genommen.

Mit Hilfe der Racah Algebra ergibt sich mit Auswerten der reduzierten Matrixelemente:

Orbitalbeitrag:

$$\begin{aligned}\langle(1/2L)JIFM_F|\mathcal{H}_o|(1/2L)J'IF'M'_F\rangle &= (-1)^{J'+I+F+L+J-1/2}\delta_{F,F'}\delta_{M_F,M'_F} \\ \times\left\{\begin{array}{ccc} F & I & J \\ 1 & J' & I\end{array}\right\}&\sqrt{I(I+1)(2I+1)(2J+1)(2J'+1)L(L+1)(2L+1)} \\ &\times\left\{\begin{array}{ccc} L & J & 1/2 \\ J' & L & 1\end{array}\right\}\frac{L+1/2}{L}\,a_o.\end{aligned} \tag{27}$$

Spin-Dipolbeitrag:
Zur Ausrechnung wurden folgende Vereinfachungen gemacht:
$\mathbf{r}/r = \mathbf{C}^{(1)}$ und $(\mathbf{s} - 3\mathbf{C}^{(1)}(\mathbf{s}\mathbf{C}^{(1)})) = \sqrt{10}[\mathbf{s}\times\mathbf{C}^{(2)}]^{(2)}$.

Somit ergibt sich:

$$\begin{aligned}\langle(1/2L)JIFM_F|\mathcal{H}_d|(1/2L)J'IF'M'_F\rangle &= (-1)^{J'+I+F+L}\delta_{F,F'}\delta_{M_F,M'_F} \\ \times\left\{\begin{array}{ccc} F & I & J \\ 1 & J' & I\end{array}\right\}\sqrt{45}(2L+1)&\begin{pmatrix} L & 2 & L \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\frac{(L+1/2)(2L+3)}{L} \\ \times\sqrt{(2J+1)(2J'+1)I(I+1)(2I+1)}&\left\{\begin{array}{ccc} 1/2 & 1/2 & 1 \\ L & L & 2 \\ J & J' & 1\end{array}\right\} a_d.\end{aligned} \tag{28}$$

Kontaktbeitrag:

$$\begin{aligned}\langle(1/2L)JIFM_F|\mathcal{H}_c|(1/2L)J'IF'M'_F\rangle &= (-1)^{2J'+I+F+L-1/2}\delta_{F,F'}\delta_{M_F,M'_F} \\ \times\left\{\begin{array}{ccc} F & I & J \\ 1 & J' & I\end{array}\right\}&\sqrt{I(I+1)(2I+1)(2J+1)(2J'+1)}\sqrt{3/2} \\ &\times\left\{\begin{array}{ccc} 1/2 & J & L \\ J' & 1/2 & 1\end{array}\right\}2(L+1/2)\;a_c.\end{aligned} \tag{29}$$

Die angegebenen Konstanten a_o, a_d, a_c werden nach [3] durch folgende Definiton bestimmt:

$$a_\lambda = \frac{1}{(L+S)I}\langle LSI, LSI|\mathcal{H}_\lambda|LSI, LSI\rangle.$$

Die dort gewählte Basis geht von einem vollständig entkoppelten System $|LSI, M_L M_S M_I\rangle$ aus.
Rechnet man die Konstanten direkt aus dieser Gleichung, erhält man:

$$a_o = \frac{\mu_0}{4\pi}\frac{\mu_B^2}{\hbar^2} 2 g_I' g_l \frac{L}{L+S}\langle\frac{1}{r^3}\rangle_o; \tag{30}$$

$$a_d = -\frac{\mu_0}{4\pi}\frac{\mu_B^2}{\hbar^2} g_I' g_s \frac{2LS}{(L+S)(2L+3)}\langle\frac{1}{r^3}\rangle_d; \tag{31}$$

$$a_c = \frac{\mu_0}{4\pi}\frac{\mu_B^2}{\hbar^2} g_s g_I' \frac{8\pi}{3}\frac{S}{(L+S)}\langle\delta(\mathbf{r})\rangle_c; \tag{32}$$

Es hat sich gezeigt, daß es notwendig ist die Radialintegrale der obigen Formeln verschieden anzunehmen, um eine ausreichende Beschreibung der HFS-Niveaus zu erhalten. Dies resultiert aus einer vorhandenen Polarisation der inneren Schalen, die entgegen dem Modell einen nicht zu vernachläßigenden Einfluß haben [3].

Begnügt man sich mit einem Feinstrukturniveau ($J = J'$), z.B. für das $^{23}Na\ 3^2P_{3/2}$-Niveau reicht dies, kann man die drei Konstanten der magnetischen Hyperfeinstruktzu einer Einzigen($A_1(J)$) zusammenfassen.
Der formelmaßige Zusammenhang für (1/2 1)J=1/2,3/2 ist:

$$\begin{aligned} A_1(3/2) &= a_c + a_o + a_d; \\ A_1(1/2) &= -a_c + 2a_o - 10a_d. \end{aligned}$$

Hat man eine solche Konstante $A_1(J)$ gegeben, nehmen die angegebenen Formeln folgende, einfache Form an (Übereinstimmung mit [4]):

$$\begin{aligned} \langle(1/2L)JIFM_F|\mathcal{H}_o + \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_c|(1/2L)JIF'M_F'\rangle &= \delta_{F,F'}\delta_{M_F,M_F'} \\ &\times\frac{1}{2}[F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)]\ A_1(J). \end{aligned}$$

Elektrische Hyperfeinstruktur:
Da nun Gleichung (13) in einer Tensoroperatorform vorliegt, kann man sehr leicht die Matrixelemente ausrechnen.

$$\langle(1/2L)JIFM_F|\mathcal{H}_Q|(1/2L)J'IF'M_F'\rangle = (-1)^{J'+I+F+J-1/2}\delta_{F,F'}\delta_{M_F,M_F'}$$

$$\times \left\{ \begin{array}{ccc} F & I & J \\ 2 & J' & I \end{array} \right\} \frac{\sqrt{(2J+1)(2J'+1)}}{2 \begin{pmatrix} 2 & I & I \\ 0 & I & -I \end{pmatrix}} \left\{ \begin{array}{ccc} L & J & 1/2 \\ J' & L & 2 \end{array} \right\} \tag{33}$$
$$\times \begin{pmatrix} 2 & L & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \frac{(2L+1)(2L+3)}{2L} \times b.$$

Ähnlich wie bei der magnetischen Hyperfeinstruktur ist auch hier die Konstante(b) in der vollständig entkoppelten Basis definiert:

$$b = 4 \cdot \langle LSI, LSI|\mathcal{H}_Q|LSI, LSI\rangle.$$

Durch direktes Ausrechnen erhält man:

$$b = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon} Q \frac{2L}{2L+3} \langle \frac{1}{r^3} \rangle.$$

Wobei Q dem Kernquadrupolmoment entspricht:

$$Q = \langle IM_I = I| \sum 3z_i^2 - r_i^2 |IM_I = I\rangle = 2\langle II| \sum r_i^2 C_{i,0}^{(2)} |II\rangle.$$

Begnügt man sich mit den Elementen für (J = J') nimmt Gleichung (33) eine einfachere Form an:

$$\langle (1/2L)JIFM_F|\mathcal{H}_Q|(1/2L)JIF'M_F'\rangle = \delta_{F,F'}\delta_{M_F,M_F'} \times$$
$$\frac{3K(K+1) - 4J(J+1)I(I+1)}{2J(2J-1)I(2I-1)} A_2(J),$$

wobei $K = F(F+1) - I(+1) - J(J+1)$, und $A_2(J)$ die übliche elektrische Hyperfeinstrukturkonstante $A_2(J) = 1/4\ b$ ist (vergleiche [4] und [9]).

Alle Konstanten der Hyperfeinstruktur haben Prinzipiell die Einheit der Energie. Nimmt man aber wie üblich die Konstanten in Frequenzeinheiten, erhält man als Ergebnis wiederum solche, da diese der Energie proportional sind ($E = h\nu$).

1.3.3 Energiematrix des magnetischen Feldes

Durch die spezielle Form der Gleichung (14) wird die teilweise entkoppelte Basis: $|(sL)JM_JIM_I\rangle$ verwendet.

Weiters wird ein magnetisches Feld in Z-Richtung angenommen, welches die Auswertung der reduzierten Matrixelemente stark vereinfacht.
Für den Operator ergibt sich dann:

$$\mathcal{H}_{mag,z} = \frac{\mu_B B_z}{\hbar}(g_l J_z + (g_s - g_l)S_z - g_I' I_z). \tag{34}$$

Für dessen Matrixelemente:

$$\begin{aligned}\langle(1/2L)JM_J IM_I|\mathcal{H}_{mag,z}|(1/2L)J'M_J' IM_I'\rangle &= \delta_{M_I,M_I'}\delta_{M_J,M_J'}\mu_B B_z \\ \times[g_l M_J \delta_{J,J'} + (g_s - g_l)(-1)^{J-M_J-1/2+J'} &\begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M_J & 0 & M_J \end{pmatrix} \\ \times \begin{Bmatrix} 1/2 & J & L \\ J' & 1/2 & 1 \end{Bmatrix} &\sqrt{(2J+1)(2J'+1)}\sqrt{\frac{3}{2}} - \delta_{J,J'} M_I g_I'].\end{aligned} \tag{35}$$

Für den Fall J = J' ergibt sich die einfache Form (vergleiche [9]):

$$\begin{aligned}\langle(1/2L)JM_J IM_I|\mathcal{H}_{mag,z}|(1/2L)JM_J' IM_I'\rangle &= \\ \delta_{M_I,M_I'}\delta_{M_J,M_J'}\mu_B B_z(g_l M_J - M_I g_I').\end{aligned} \tag{36}$$

1.3.4 Energiematrix des elektrischen Feldes

Die einfachste Basis für die Berechung der Matrixelemente ist $|(SL)JM_J IM_I\rangle$ da der effektive Operator des Starkeffekts diagonal in J ist. Die einfachsten Elemente ergeben sich für eine Feldrichtung in Quantisierungsrichtung. Eine Umrechung auf beliebige Richtungen kann durch Basistransformation geschehen.

Als erstes wird die Normierung von $\hat{Q}$ bestimmt. Da sich für ein Feld in Z-Richtung $\hat{\mathbf{E}} = (0,1,0)$ ergibt, gilt mit N als Normierungskonstante:

$$\begin{aligned}\langle FM = F|\hat{Q}|F'M = F\rangle &= \langle JM_J = J|\hat{Q}|JM_J = J\rangle \\ &= N \cdot Y_0^2(\hat{\mathbf{E}})\langle JJ|Y_0^2(\hat{\mathbf{J}})|JJ\rangle \\ &= N \cdot \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\langle JJ|\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\left(\frac{3J_z^2}{J(J+1)} - 1\right)|JJ\rangle \\ &= N \cdot \frac{1}{2}\frac{15}{4\pi}\frac{3M_z^2 - J(J+1)}{J(J+1)} \\ &= N \cdot \frac{15}{8\pi}\frac{2J-1}{J+1} \equiv 1.\end{aligned}$$

Man sieht, daß sich für den Fall $J = 1/2$ die tensorielle Polarisierung zu Null ergibt, und somit nur die skalare Konstante vorkommt.

Die Matixelemente für das Feld in Z-Richtung lauten somit:

$$\begin{aligned} &\langle(1/2L)JM_J|\mathcal{H}_{E_z,eff}|(1/2L)JM'_J\rangle = \\ &-\frac{1}{2}\alpha_0(J)E_z^2 - \frac{1}{2}\alpha_2(J)E_z^2\frac{3M_J^2 - J(J+1)}{J(2J-1)}. \end{aligned} \tag{37}$$

Um auch Felder mit beliebigen Richtungen errechnen zu können, müssen die Basisvektoren gedreht werden. Dies kann mit Hilfe der Drehoperatoren $D^{(J)}(\boldsymbol{\alpha})$ geschehen. Dies sind die bekannten Darstellungen der Drehgruppe in der Dimension $2J+1$, mit $\boldsymbol{\alpha}$ als Drehparameter (vergl. Kap. 2.3.1).
Für ein elektrisches Feld in X-Richtung muß eine Drehung um 90 Grad an der Y-Achse ausgeführt werden.

$$D^{(1/2)}(0,90,0) = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}.$$

Für z.B.: J = 3/2 folgt durch das Induktionsverfahren:

$$\begin{aligned} D^{(3/2)}(0,90,0) &= \begin{pmatrix} a^3 & \sqrt{3}\,a^2\,c & \sqrt{3}\,a\,c^2 & c^3 \\ \sqrt{3}\,a^2\,b & 2\,a\,b\,c + a^2\,d & b\,c^2 + 2\,a\,c\,d & \sqrt{3}\,c^2\,d \\ \sqrt{3}\,a\,b^2 & b^2\,c + 2\,a\,b\,d & 2\,b\,c\,d + a\,d^2 & \sqrt{3}\,c\,d^2 \\ b^3 & \sqrt{3}\,b^2\,d & \sqrt{3}\,b\,d^2 & d^3 \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 & \sqrt{3} & \sqrt{3} & 1 \\ -\sqrt{3} & -1 & 1 & \sqrt{3} \\ \sqrt{3} & -1 & -1 & \sqrt{3} \\ -1 & \sqrt{3} & -\sqrt{3} & 1 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Die Matrixelemente für ein Feld in X-Richtung ergeben sich zu:

$$\begin{aligned} &\langle(1/2L)JM_JIM_I|\mathcal{H}_{E_x,eff}|(1/2L)JM'_JIM'_I\rangle = \\ &(D^{(J)}(0,90,0))^{-1}_{M_J,M''_J}\langle JM''_JIM_I|\mathcal{H}_{mag,z}|JM'''_JIM'_I\rangle D^{(J)}(0,90,0)_{M'''_J,M'_J}. \end{aligned}$$

2 Symmetrien

2.1 Allgemein

Symmetrien sind Eigenschaften eines Systems, welche im Allgemeinen dazu benutzt werden können die Lösung zu vereinfachen. In den meisten Fällen handelt es sich um sogenannte geometrische Symmetrien, welche auf die Ortskoordinaten einer Lösungsfunktion wirken (Spiegelung, Drehung usw..). Aber auch Austauschsymmetrie (Systeme mit mehreren Teilchen), Zeitspiegelung, Ladungskonjugation usw., können zu den Eigenschaften eines Systems gehören.

Eine wichtige Eigenschaft dieser einzelnen Symmetrieelemente ist, daß alle in einem System enthaltenen Elemente eine mathematische Gruppe bilden. Die zugehörige Theorie ist eine sehr mächtige, und kann sehr viele Aussagen über das Verhalten des Systems machen, wenn nur die abstrakte Gruppe bekannt ist. Diese können oft zum einfacheren Finden von Lösungen herangezogen werden. In unserem Fall werden die zu lösenden Eigenwertgleichungen in ihren Dimensionen stark abnehmen.

2.1.1 Was ist eine quantenmechanische Symmetrie?

Ein quantenmechanischer Zustand wird über eine Wellenfunktion (ψ) beschrieben. Diese ist jedoch nicht eindeutig, und nur bis auf eine Phase bekannt. Einen Zustand kann man somit als eindimensionalen Unterraum (Strahl) im Hilbertraum definieren:

$$\hat{\psi} = \{ \lambda\psi \mid \lambda \in C\}.$$

Diese Mehrdeutigkeit macht es schwieriger eine Symmetrietransformation zu beschreiben. Da die Aussagen die Quantenmechanik aus Übergangswahrscheinlichkeiten folgen, müssen diese durch Symmetrieeinwirkung ungeändert bleiben. Die Übergangswahrscheinlichkeit für beliebige Übergänge ist:

$$\langle \hat{\psi}, \hat{\phi} \rangle \equiv |(\psi, \phi)|^2,$$

wobei ψ und ϕ beliebige Einheitsvektoren der Unterräume $\hat{\psi}$ und $\hat{\phi}$ sind. Die Menge aller $\hat{\psi}$ bildet einen projektiven Raum $\hat{\mathcal{H}}$.

Für eine quantemechanische Symmetrietransformation gilt:

Definition 1 *Eine bijektive Abbildung $T : \hat{\mathcal{H}} \to \hat{\mathcal{H}}$ heißt Symmetrietransformation, wenn für alle $\hat{\psi}$, $\hat{\phi}$ gilt:*

$$\langle T\hat{\psi}, T\hat{\phi}\rangle = \langle \hat{\psi}, \hat{\phi}\rangle.$$

Die Menge aller Symmetrietranformationen bildet eine Gruppe. Für das Aussehen der Elemente gilt folgendes wichtige Theorem:

Satz 1 (Wigner-Bargmann) *Jede Symmetrietransformation T in $\hat{\mathcal{H}}$ ist von der Form:*

$$T = \hat{U}, \text{ mit } U \text{ entweder unitär oder antiunitär in } \hat{\mathcal{H}}.$$

Ein antiunitärer Operator($\hat{a}$) erfüllt die Eigenschaften der Unitarität und die der Antilinearität:

$$\hat{a}\hat{a}^\dagger = 1 \quad \text{und} \quad \hat{a} \sum \lambda_k \, \phi_k = \sum \lambda_k^* \, \hat{a}\phi_k.$$

Als Beispiel für einen antiunitären Operator sei die Zeitspiegelung genannt.

Ist T ein Symmetrieoperator vertauscht dieser mit dem Hamiltonoperator H ($\to TH = HT$). Für die zeitunabhängige Schrödingergleichung ergibt sich:

$$\begin{aligned} H\phi &= E\,\phi; \qquad \text{weiters} \\ TH\phi &= E\,T\phi; \\ H(T\phi) &= E(T\phi). \end{aligned}$$

Somit ist auch $T\phi$ eine weitere Eigenfunktion des Hamiltonoperators zum gleichen Energiewert E.

2.1.2 Darstellung von Operatoren

Definition 2 *Eine projektive Darstellung einer Gruppe($\mathcal{G}$) in $\hat{\mathcal{H}}$ ist eine Abbildung ρ von $\mathcal{G}$ in die Gruppe der Symmetrietransformationen sodaß:*

$$\begin{array}{ll} (1) & \rho(gh) = \rho(g)\rho(h), \quad \forall g,\ h \,\epsilon\, \mathcal{G}; \\ (2) & \rho(e) = \hat{\mathbf{1}} \ \textit{(Einheitsoperator in } \hat{\mathcal{H}}\textit{)}; \\ (3) & g_n \to g \ \textit{in } \mathcal{G} \ \textit{ergibt } \rho(g_n) \to \rho(g). \end{array}$$

Jedes $\rho(g)$, $g \,\epsilon\, \mathcal{G}$ ist von der Form $\rho(g) = \hat{\pi}(g)$, wobei $\pi(g)$ entweder unitär oder antiunitär.

Hat man eine projektive Darstellung ρ gegeben, kann man Operatoren $\pi(g)$ mit $\rho(g) = \hat{\pi}(g)$ wählen, sodaß:

$$\pi(g)\pi(h) = \omega(g,h)\pi(gh), \ \forall\, g, h \,\epsilon\, \mathcal{G} \qquad \text{gilt.}$$

$\omega(g,h)$ ist ein Phasenfaktor mit $|\omega(g,h)| = 1$. Ist es möglich für alle Elemente der Gruppe π so zu wählen, daß alle $\omega(g,h) = 1$, gelangt man von einer projektiven Darstellung zu einer Darstellung.

Definition 3 *Eine Darstellung einer Gruppe($\mathcal{G}$) in $\mathcal{H}$ ist eine Abbildung π von $\mathcal{G}$ in die Gruppe der Symmetrietransformationen sodaß:*

$$\begin{array}{ll} (1) & \pi(gh) = \pi(g)\pi(h) \ \forall g, h\epsilon\mathcal{G}; \\ (2) & \pi(e) = \hat{\mathbf{1}} \ \textit{(Einheitsoperator in } \mathcal{H}\textit{)}; \\ (3) & g_n \to g \ \textit{in } \mathcal{G} \ \textit{ergibt für alle } u \,\epsilon\, \mathcal{H}: \ \pi(g_n)u \to \pi(g)u. \end{array}$$

Es ist nicht immer möglich von einer projektiven Darstellung zu einer Darstellung zu gelangen. Ist dies aber der Fall, spricht man von einem Liften der Darstellung. Standardbeispiel einer projektiven Darstellung ist die Drehgruppe mit halbganzem Drehimpuls. Die Darstellungen der Gruppenelemente können nur bis auf ein Vorzeichen bestimmt werden.

In den später folgenden Rechnungen werden die Darstellungen einer Symmetriegruppe Matrizen (n-Dimensionen) sein, die eine n-dimensionale lineare Matrixdarstellung einer Gruppe bilden.

2.1.3 Irreduzible Darstellungen / Lemma von Schur

Wichtig für die spätere Vereinfachung der Matrixdarstellungen sind die aus der Gruppentheorie folgenden irreduzieblen Darstellungen.

Definition 4 *Eine Darstellung π einer Gruppe $\mathcal{G}$ ist dann irreduzibel, wenn keine echten Teilräume in $\mathcal{H}$ existieren, die unter allen Operatoren $\pi(g)$ invarant bleiben. Ist dies nicht der Fall nennt man eine Darstellung reduzibel.*

Besonders wichtig werden irreduzible Darstellungen in Verbindung mit:

Lemma 1 (Schur) *A und B seien zwei irreduzible Darstellungen. Angenommen es gelte folgende Matrixgleichung:*

$$T\,A = B\,T.$$

Für die Matrix T ergeben sich nun zwei Möglichkeiten: entweder ist T die Null-Matrix, oder T ist nicht-singulär und die beiden Darstellungen sind äquivalent (d.h. $B = T\,A\,T^{-1}$).

Vereinfachung von Hamiltonmatrizen mittels Schurschem Lemma:
Hat man ein quantenmechanisches System soweit vereinfacht, daß eine endliche Anzahl von Basisfunktionen(ϕ_i) zur Beschreibung eines Zustandes vorliegen, läßt sich der Hamiltonoperator als Matrix in diesen Basisfunktionen darstellen ($H_{ij} = \langle\phi_i|\hat{\mathcal{H}}|\phi_j\rangle$). Hat man eine Symmetriegruppe die zwei verschiedene irreduzible Darstellungen beinhaltet, läßt sich die Wirkung der Gruppenelemente(g) auf die Basisfunktionen durch Basistransformationen immer auf folgende Form bringen:

$$(\Psi,\bar{\Psi})\;g = (\Psi,\bar{\Psi})\begin{pmatrix} D^{(a)}(g) & 0 \\ 0 & D^{(b)}(g) \end{pmatrix},$$

wobei Ψ bzw. $\bar{\Psi}$ Zeilenvektoren jener Wellenfunktionen sind, die sich nach der irreduziblen Darstellung $D^{(a)}$ bzw. $D^{(b)}$transformieren.
Die Hamiltonmatrix läßt sich in dieser Basis als:

$$H = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix}, \qquad \text{mit} \qquad \begin{array}{ll} A = \langle\Psi|H|\Psi\rangle, & \text{und} \\ B = \langle\Psi|H|\bar{\Psi}\rangle, & \text{usw...} \end{array}$$

darstellen. Die Eigenschaft der Vertauschung des Hamiltonoperators mit den Symmetrielementen $g\, H = H\, g$ ergibt in jener Basis:

$$\begin{pmatrix} D^{(a)}A & D^{(a)}B \\ D^{(b)}C & D^{(b)}D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} AD^{(a)} & BD^{(a)} \\ CD^{(b)} & DD^{(b)} \end{pmatrix}.$$

Aus $D^{(a)}A = AD^{(a)}$ folgt gemäß dem Schurschen Lemma, daß die Matrix A ein vielfaches der Einheitsmatrix ist (gleiches für D). Weiters folgt aus $D^{(a)}B = BD^{(a)}$ bei Inäquivalenz der beiden irreduziblen Darstellungen $B = 0$ (gleiches für C).
Kennt man also die irreduziblen Darstellungen einer Symmetriegruppe und deren Wirkung auf die Basisfunktionen, kann man dies sehr leicht zur Vereinfachung von Hamiltonmatrizen benutzen.
Im obigen Beispiel führte die Wahl der Basis nach Wirkung der irreduziblen Darstellungen auf den vereinfachten Hamiltonoperator zu:

$$H = \begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & D \end{pmatrix}.$$

2.1.4 Symmetrien der freien Dirac-Gleichung

Die Dirac Gleichung dient als Ausgangspunkt für die quantenmechanischen Näherungen für unsere Störterme.
Die Forderung an die Dirac-Gleichung ist die Invarianz bezüglich der Wahl des Koordinatensystems. Ein Beobachter soll unabhängig davon in welchem Inertialsystem er sich befindet dieselben Überganswahrscheinlichkeiten erhalten. All diese Koordinatenwechsel bilden ein Gruppe (eigentliche Poincarégruppe), unter denen die Diracgleichung invariant bleibt (Rotationen und Geschwindigkeitstransformationen).
Durch Hinzunahme von Raum- und Zeitspiegelung erhält man die volle Poincarégruppe.

2.2 Symmetrien der Störterme

Durch Einbeziehung externer Felder müssen nun die jeweiligen Terme auf ihre Symmetrien überprüft werden. Da die theoretische Rechnung idealisiert ruhende Atome betrachtet, fallen Transformationen auf bewegte Systeme weg, und es verbleibt neben den Raumsymmetrien nur noch die sogenannte Zeitspiegelung ($t \to -t$)[13] als verwertbare Eigenschaft.

2.2.1 Symmetrie des Feinstrukturoperators

Terme der Feinstruktur:

$$\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{FS} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - e\mathbf{\Phi}_K(r) + \xi(r)\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}.$$

$\mathbf{p}^2 \propto \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, ist invariant bezüglich allen Drehungen und Spiegelungen. Skalarprodukte sind bei gleichzeitiger Anwendung von Raumtransformationen auf beide Vektoren immer konstant. Der Rest der obigen Gleichung ist nur eine Funktion von $|\mathbf{r}|$, und somit ebenfalls invariant gegenüber diesen Symmetrieoperationen. Die Zeitkoordinate kommt nicht explizit vor, und alle Terme bleiben bei Umkehr aller Bewegungsrichtungen gleich (Änderung der Impuls- und Drehimpulsvorzeichen heben sich weg).

Invarianz von $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{FS}$ bezüglich:

1. allen Drehungen,
2. Parität,
3. allen Spiegelungen,
4. Zeitspiegelung.

2.2.2 Symmetrie des Hyperfeinstrukturoperators

Die einzelnen Terme der magnetischen Hyperfeinstruktur lauten nach Kap. 1.3.2:

$$\mathcal{H}_o \propto \frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{L}}{r^3}, \qquad \mathcal{H}_d \propto \frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}}{r^3} - \frac{3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})}{r^5}, \qquad \mathcal{H}_c \propto \delta(\mathbf{r})\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}.$$

Diese sind wieder nur von $|\mathbf{r}|$ bzw. von Skalarprodukten zweier Vektoren abhängig, die nicht von Drehungen oder Spiegelungen beinflußt werden.
Betrachtet man die magnetische HFS als Wechselwirkung zweier Stromschleifen kehrt die Zeitspiegelung zwar die Richtung des jeweiligen Feldes um, die Gesamtwechselwirkung bleibt jedoch gleich.

Die elektrische Hyperfeinstruktur lautet:

$$\mathcal{H}_Q \propto \sum_p \frac{r_p^2}{r_e^3}(\mathbf{C}_e^{(2)} \cdot \mathbf{C}_p^{(2)}),$$

wobei $\mathbf{C}_e^{(2)} \cdot \mathbf{C}_p^{(2)}$ wiederum ein Skalarprodukt (von Tensoroperatoren) ist, welches durch Drehungen oder Spiegelungen nicht geändert wird.
Da auch dieser Term nicht explizit von der Zeit abhängt, und das elektrische Feld nicht von Bewegungsrichtungen abhängt, ist auch hier die Invarianz gegenüber der Zeitspiegelung gegeben.

Invarianz von $\mathcal{H}_o + \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_c + \mathcal{H}_Q$ bezüglich:

1. allen Drehungen,
2. Parität,
3. allen Spiegelungen,
4. Zeitspiegelung.

2.2.3 Symmetrie des Operators der magnetischen Feldwechselwirkung

Hamiltonoperator des magnetischen Feldes:

$$\mathcal{H}_{mag} \propto \mathbf{B} \cdot (g_l \mathbf{J} + (g_s - g_l)\mathbf{S} - g_I' \mathbf{I}).$$

Da der Vektor des externen magnetischen Feldes $\mathbf{B}$ konstant ist, werden hier die Skalarprodukte durch beliebige Drehungen sehr wohl beeinflußt. Die einzige Drehachse bei der die Skalarprodukte offensichtlich invariant bleiben, ist die in Richtung des magnetischen Feldes. Weiters verbleibt eine Invarianz gegenüber einer Spiegelung in der Ebene normal zum **B**-Feld durch den Ursprung. Für z.B.: $\mathbf{B} = (0{,}0{,}B_z)$ bleibt $L_z = (y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y})$, und der Austausch von $z \to -z$ bleibt ohne Wirkung. Diese gesamte Symmetrie wird auch mit $C_{\infty h}$ bezeichnet (Stetige (Dreh-)Gruppe mit ∞ vielen Elementen mit zusätzlicher horizontaler Spiegelung).

Invarianz von $\mathcal{H}_{mag}$ bezüglich:

1. Drehungen an der **B**-Achse,
2. Spiegelung an der Ebene normal zur **B**-Achse.

2.2.4 Symmetrie des Operators der elektrischen Feldwechselwirkung

Der Hamiltonoperator eines äußeren elektrischen Feldes ist:

$$\mathcal{H}_E = e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}.$$

Ähnlich wie beim magnetischen Feld bleibt dieses Skalarprodukt invariant gegenüber Drehungen an der Achse des elektrischen Feldes. Weiters läßt die Form des ersten Vektors ($\mathbf{r}$) noch alle Spiegelungen zu, welche die Drehachse beinhalten. Für ein elektrisches Feld in Z-Richtung: $\mathbf{E} = (0, 0, E_z)$ ergibt sich $\mathcal{H}_z = ezE_z$, und alle Operationen welche die Z-Koordinate nicht verändern sind zugelassen.
Diese Symmetrie wird auch mit $C_{\infty v}$ bezeichnet (Stetige (Dreh-)Gruppe mit ∞ vielen Elementen mit zusätzlichen vertikalen Spiegelungen).

Invarianz von $\mathcal{H}_E$ bezüglich:

1. Drehungen an der **E**-Achse,
2. Spiegelungen an allen Ebenen welche diese Drehachse beinhalten.

Weiters ergibt die spezielle Form des effektiven elektrischen Operators aus (18):

$$\mathcal{H}_{E_z,eff} \propto z^2 E_z^2 \sum_{\gamma,J,M_J \neq \gamma_0,J_0,M_{J_0}} \frac{|\gamma J M_J\rangle\langle\gamma J M_J|}{E_{\gamma,J} - E_{\gamma_0,J_0}},$$

daß auch die Transformation $z \rightarrow -z$ erlaubt ist. Dies entspricht einer zusätzlichen Spiegelung an der Ebene normal zum elektrischen Feld durch den Ursprung.

Invarianz von $\mathcal{H}_{E,eff}$ bei beliebiger Richtung von $\mathbf{E}$ bezüglich:

1. Drehungen an der **E**-Achse,
2. Spiegelungen an allen Ebenen welche diese Drehachse beinhalten,
3. Spiegelung an der Ebene normal zur **E**-Achse.

2.3 Gruppeneigenschaften und Wirkung der Symmetrieelemente

Aus den abstrakten Gruppeneigenschaften der Symmetrieleemente folgen Aussehen und Dimensionalität der irreduziblen Darstellungen der Elemente.
Die konkrete Wirkung auf Wellenfunktionen muß jedoch speziell untersucht werden. Dabei ist es sinnvoll die Wirkung auf Spinfunktionen getrennt zu behandeln. Da sich alle Symmetrien auf den Winkelanteil der Wellenfunktionen beziehen, müssen nur die Kugelflächenfunktionen untersucht werden, da diese gekoppelt Eigenfunktionen zu allen Hamiltonoperatoren sind (Vergleiche Kap.1.1.1).

2.3.1 Drehungen

Drehungen um jede beliebige Achse durch den Ursprung bilden die Gruppe $SO(3)$. Da nicht alle Elemente dieser Gruppe vertauschen, ergeben sich mehrdimensionale irreduzible Darstellungen, die in allen Standardwerken der Gruppentheorie angegeben sind. Als Fundamentaldarstellung der Drehguppe hat sich die $SU(2)$ ergeben, welche auch die Transformation von Spinoren beinhaltet. Die irreduzible Darstellung dieser Gruppe durch sich selbst lautet:

$$D^{(1/2)}(\boldsymbol{\alpha}) = \begin{pmatrix} \alpha_0 - i\alpha_3 & -\alpha_2 - i\alpha_1 \\ \alpha_2 - i\alpha_1 & \alpha_0 + i\alpha_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix},$$

wobei der Drehparameter $\boldsymbol{\alpha} = (\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ folgende Bedeutung hat: $\alpha_0 = \cos(\theta/2)$, $\alpha_i = a_i \sin(\theta/2)$. θ ist der Drehwinkel am Einheitsvektor a_i der Drehachse, wobei i: $1, 2, 3$.

Wirkung der Drehungen auf Kugelflächenfunktionen:

Kugelflächenfunktionen (Y_{lm}) sind Eigenfunktionen zu einem ganzzahligen Drehimpuls. Sie transformieren sich nach den irreduziblen Darstellungen: $D^{(0)}$, $D^{(1)}$, $D^{(2)}$, ... Die Quantisierungsachse liegt in Z-Richtung. Diese Darstellungen ergeben sich durch ein Induktionsverfahren aus der oben gegebenen $D^{(1/2)}$ Darstellung. Für Teilchen mit Drehimpuls $l = 1$ ergibt sich:

$$D^{(1)} = \begin{pmatrix} a^2 & \sqrt{2}ac & c^2 \\ \sqrt{2}ab & ad + bc & \sqrt{2}cd \\ b^2 & \sqrt{2}bd & d^2 \end{pmatrix}.$$

Die Transformation lautet mit der Summenkonvention (über doppelte Indizes m' ist von $-l$ bis $+l$ zu summieren):

$$Drehung(Y_{1m}) = Y_{1,m'}\ D^{(1)}_{m',m}.$$

Allgemein:

$$Drehung(Y_{lm}) = Y_{l,m'}\ D^{(l)}_{m',m}.$$

Wirkung der Drehungen auf Spinorfunktionen:

Die Spinorfunktion χ_m transformiert sich, wenn in Z-Richtung quantisiert, genau nach $D^{(1/2)}$:

$$Drehung(\chi_m) = \chi_{m'}\ D^{(1/2)}_{m',m}.$$

Wirkung der Drehungen auf gekoppelte Wellenfunktionen:

Aus der Theorie ergibt sich wiederum, daß sich gekoppelte Wellenfunktionen mit dem Gesamtdrehimpuls J genau mit $D^{(J)}$ transformieren. Dies gilt für eine beliebige Anzahl von Kopplungen bei denen der Kopplungsweg nicht von Bedeutung ist.

$$Drehung(Y_{J,M_J}) = Y_{J,M'_J}\ D^{(J)}_{M'_J,M_J}.$$

Betrachtet man die Darstellungen für halbganzzahlige Drehimpulse genauer, erhält man beim Hintereinanderausführen zweier Drehungen um 180 Grad eine negative Einheitsmatrix, welche den Gruppenforderungen widersripricht. Obwohl die Darstellungseigenschaften bei kleinen Drehungen erfüllt sind, ist dies nicht mehr der

Fall, wenn zu große Drehungen betrachtet werden. Diese Matrizen bilden nur dann eine Gruppe, wenn der gültige Drehbereich von ±180 Grad auf ±360 Grad erweitert wird. Die Menge der Drehungen wird doppelt überdeckt. Solch eine Darstellung wird zweiwertig oder projektiv genannt (vergleiche Kap.2.1.2).

2.3.2 Parität

Die Gruppe der Paritätswirkung besteht im Grunde nur aus zwei Elementen: Einselement und Parität.
Betrachtet man die obige Gruppe der SO(3) mit der Parität, erhält man für ganzzahlige Drehimpulse die sogenannte volle orthogonale Gruppe O(3). Da die Drehungen mit der Parität vertauschen besteht O(3) aus zwei Zusammenhangskomponenten: SO(3) + P·SO(3). $\rightarrow$ O(3) = SO(3) $\times$ $\mathcal{Z}_2$, wobei $\mathcal{Z}_2 = \{1,\ P\}$ die zyklische Untergruppe der Ordnung 2 ist. Für die irreduziblen Darstellungen dieser Gruppe ergeben sich nach [14] für die Drehungen die obigen $D^{(l)}$, und für $Parit\ddot{a}t \cdot Drehungen\ \pm D^{(l)}$.

Wirkung der Parität auf Kugelfunktionen:
Die Wirkung der Parität: $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ ergibt:

$$Parit\ddot{a}t\ Y_{lm}(\mathbf{r}) = Y_{lm}(-\mathbf{r}) = (-1)^l Y_{lm}(\mathbf{r}).$$

Wirkung der Parität auf den Spin:
Betrachtet man diesmal die Gruppe $SU(2)$ mit der Parität, erhält man nach [14] zwei inäquivalente Überlagerungsgruppen zu $O(3)$: $S_{\pm}U(2)$ und $SU(2) \times \mathcal{Z}_2$. $S_{\pm}U(2)$ ist jene Gruppe, die als Determinante der Matrizen auch -1 zuläßt. Ihre irreduziblen Darstellungen ergeben sich allgemein zu:

$$S_{\pm}U(2): \quad \begin{array}{c} Drehung : D^{(j)}, \\ Parit\ddot{a}t \cdot Drehung : \pm i\ D^{(j)}. \end{array} \tag{38}$$

Für $SU(2) \times \mathcal{Z}_2$ ergeben sich folgende irreduzible Darstellungen:

$$SU(2) \times \mathcal{Z}_2: \quad \begin{array}{c} Drehung : D^{(j)}, \\ Parit\ddot{a}t \cdot Drehung : \pm\ D^{(j)}. \end{array} \tag{39}$$

Für die Zwecke der Quantenmechanik ist die Wahl der Gruppe nicht ausschlaggebend, man darf aber Spinoren mit unterschiedlicher Phasenkonvention nicht mischen.
Für die praktische Rechnung kann nun wie in [13] angenommen werden: *Die Parität hat auf den Spin keinen Einfluß*. Dies entspräche der Wahl der Gruppe $SU(2) \times \mathcal{Z}_2$ mit alleiniger Bestimmung des Vorzeichens durch die Kugelflächenfunktionen.
Weiters wird in [15] eine mögliche Phasenkonvention mit $(Parit\ddot{a}t)^2 = 1$ angegeben, was wiederum nur mit der zweiten Darstellung (39) erreicht werden kann.

Wirkung der Parität auf gekoppelte Wellenfunktionen:
Es kommt nur darauf an, welche Kugelfunktionen miteinander gekoppelt wurden:

$$Parit\ddot{a}t(|(ls)J, m_J\rangle) = Parit\ddot{a}t(\sum_{m_l,m_s} (lm_lsm_s|lsJm_J) Y_{l,m_l} \otimes \gamma_{m_s}) = (-1)^l |(ls)J, m_J\rangle.$$

Hat man eine mehrfach gekoppelte Wellenfunktion, und kennt den genauen Kopplungsweg nicht $(l_1, l_2, ..)$, läßt sich die Parität nicht absolut bestimmen.

2.3.3 Spiegelung

Eine Spiegelung an einer Ebene durch den Ursprung läßt sich, wie man sich leicht überlegen kann, als Inversion aller Punkte am Ursprung (Parität) mit nachfolgender Drehung um die Achse normal zur Spiegelebene durch den Ursprung um 180 Grad darstellen.
Da die Wirkung der Drehungen und der Parität bekannt sind, braucht man diese Operationen nur in beliebiger Reihenfolge hintereinander ausführen. Somit ergibt sich als Beispiel für eine Spieglung an der X-Z Ebene für Y_{1m}:

$$\begin{aligned} Spiegelung_{XZ} Y_{1m} &= Y_{1m'} (SP_{XZ})_{m',m} \qquad \text{mit} \\ (SP_{XZ})_{m',m} &= Drehung_{Y,180} \times Parit\ddot{a}t = \\ &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} (-1)^1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Die gleiche Vorgehensweise ist für gekoppelte Wellenfunktionen anzuweden, wobei die Matrizen der Drehung wieder aus dem Induktionsverfahren gewonnen werden müssen:

$$Spiegelung_{XZ}(Y_{jm}) = Y_{jm'}\ (D^{(j)}_{Y,180}) \times Parität)_{m',m}.$$

Spiegelungen von Spinfunktionen ergeben sich allein durch die Drehung, da nach unserer Phasenkonvention keine Wirkung der Parität auf den Spin besteht.

2.3.4 Drehspiegelung

Für das elektrische Feld hat sich noch die sogenannte Drehspiegelung als Symmetrie ergeben. Interessant an dieser Symmetrie ist, das die Spiegelungen nicht mit den Drehungen vertauschen. Es gilt:

$$Drehung(\alpha) \times Spiegelung_v = Spiegelung_v \times Drehung(-\alpha),$$

wobei α der Drehwinkel, und $_v$ die Kennzeichnung einer Spiegelung parallel zur Drehachse ist. Es genügt eine einzige Spiegelung mit allen Drehungen zu betrachten, da damit auch alle anderen Spiegelungen konstruiert werden könen. Die erhaltene Symmetriegruppe ist nicht mehr abelsch, und man erhält nach den Gesetzten der Darstellungstheorie auch mehrdimensionale irreduzible Darstellungen. Diese ergeben sich zu:

$$Drehung(\alpha) \to \begin{pmatrix} e^{-i\Lambda\alpha} & 0 \\ 0 & e^{i\Lambda\alpha} \end{pmatrix} \text{ und } Spiegelung_v \to \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \tag{40}$$

Λ entspricht einer ganzen oder halbganzen Zahl. Für den Fall $\Lambda = 0$ gelingt es obige Matrizen zu trennen, und man erhält zusätzlich noch eindimensionale irreduzible Darstellungen:

$$Drehung(\alpha) \to 1, \qquad Spiegelung_v \to \pm 1.$$

Will man die in (40) angegebenen Matrizen für die Spiegelung diagonalisieren, gelingt dies mit der Transformationsmatrix:

$$T = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}, \tag{41}$$

und es ergibt sich:

$$Drehung(\alpha) \to \begin{pmatrix} \cos\Lambda\alpha & -i\sin\Lambda\alpha \\ -i\sin\Lambda\alpha & \cos\Lambda\alpha \end{pmatrix} \text{ und } Spiegelung_v =\to \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

2.3.5 Zeitspiegelung

Der Austausch von (t $\rightarrow$ −t) entspricht dem Übergehen zu einem Zustand, in dem alle Geschwindigkeiten umgekehrtes Vorzeichen haben. Wie in [13], [15] gezeigt wird, entspricht dieser Symmetrietransformation kein unitärer Operator, jedoch kann gemäß dem Theorem von Wigner-Bargmann auch ein antiunitärer Operator einer Symmetrietransformation entsprechen. Es wird gezeigt, daß sich die Zeitspiegelung als antiunitärer Operator(θ) schreiben läßt. Solche Operatoren kann man immer als $\theta = UK$ schreiben, wobei U ein unitärer Operator, und K die Operation des komplex Konjungierens ist.

Nach [13] gibt es zwei Arten von Operatoren: z.B.:Orts- und Gesamtenergieoperator gehören zu einer Gruppe die mit dem Zeitspiegelungsoperator vertauschen, da diese unabhängig von der Zeitrichtung sind:

$$\theta q = q\theta.$$

Impuls und Drehimpulsoperatoren vertauschen nicht mehr, sie antikommutieren:

$$\theta p = -p\theta.$$

Für spinlose Wellenfunktionen in Ortsdarstellung(φ) ergibt sich aus den Vertauschungsrelationen der Orts(x)- und Impulsoperatoren($p = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$):

$$\begin{aligned} U\;K\;x\;\varphi = U\;x\;\varphi^* &= x\;U\;K\;\varphi = x\;U\;\varphi^*; \\ U\;K\;\left(-i\hbar\,\frac{\partial}{\partial x}\right)\;\varphi = i\hbar\;U\;\frac{\partial}{\partial x}\;\varphi^* &= i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\;U\;K\;\varphi = i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\;U\;\varphi^*; \\ \rightarrow\; x\;U = U\;x \quad \text{und} \quad U\;\frac{\partial}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial x}\;U. \end{aligned}$$

Aus diesen Gleichungen kann man schließen, daß U einer Multiplikation mit einer Konstanten entspricht. Diese ist frei wählbar: $U = 1$, und der Zeitspiegelungsoperator auf spinlose Wellenfunktionen lautet:

$$\theta = K \qquad \text{bzw.} \qquad \theta\;\varphi = \varphi^*.$$

Bei spinbehafteten Wellenfunktionen ist die Wirkung auf die zusätzlichen Spinfreiheitsgrade zu berücksichtigen.

Eine allgemeine Forderung an den Zeitspiegelungsoperator ist, daß er mit allen anderen Ortssymmetrien vertauschen soll, somit auch mit allen Drehungen. Die Wirkung der Drehungen auf den Spin sind bekannt, und mit der Vertauschungsforderung für die Darstellungen folgt:

$$\begin{aligned} D(\theta)\, D^{(1/2)} &= D^{(1/2)}\, D(\theta); \\ U \begin{pmatrix} \alpha_0 + i\alpha_3 & -\alpha_2 + i\alpha_1 \\ \alpha_2 + i\alpha_1 & \alpha_0 - i\alpha_3 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \alpha_0 - i\alpha_3 & -\alpha_2 - i\alpha_1 \\ \alpha_2 - i\alpha_1 & \alpha_0 + i\alpha_3 \end{pmatrix} U. \end{aligned}$$

Diese Gleichung wird allgemein von:

$$U = a \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \text{mit} \quad |a| = 1,$$

gelöst. Aus der Forderung $\theta^2 = \pm 1$ (zweimaliges Zeitspiegeln ergibt Ausganszustand im projektiven Raum) folgt: $a = \pm 1, \pm i$. Die Wahl von a ist nun beliebig, jedoch kann mit Beschränken auf $a = \pm i$ erreicht werden, daß die aus der zweidimensionalen Form D(θ) induktiv gewonnenen Matrizen die Zeitspiegelung auch für Kugelflächenfunktionen (ganzzahliger Drehimpuls) erfüllen. Aus

$$D^{(1/2)}(\theta) = \pm \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix} = \pm \sigma_y \text{ (Pauli Matrix)}$$

$$\text{folgt z.B.: } D^{(1)}(\theta) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & +1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Dies entspricht genau: $\theta Y_{1m} = Y^*_{1,m} = (-1)^{-m} Y_{1,-m}$, der Wirkung auf Zustände ohne Spin.

Da der Zeitspiegelungsoperator antiunitär ist, muß dies auch in den Wirkungen der Darstellungsmatrizen(D) berücksichtigt werden. Es gelten nach [13] folgende Beziehungen für unitäre (U) und antiunitäre(A) Operatoren (bzw. ihren Darstellungen):

$$\begin{aligned} D(U_1)\, D(U_2) = D(U_1 U_2), &\qquad D(U) D(A) = D(UA); \\ D(A)\, D(U)^* = D(AU), &\qquad D(A_1) D(A_2)^* = D(A_1 A_2). \end{aligned} \tag{42}$$

Wirkung der Zeitspiegelung auf einen einfach gekoppelten Zustand (Spinwinkelfunktionen):

$$\begin{aligned}
\theta\,|(ls)JM_J\rangle &= \theta \sum_{m_l,m_s} (lm_l s m_s|lsJm_J) Y_{l,m_l} \otimes \gamma_{m_s} \\
&= \sum_{m_l,m_s} (lm_l s m_s|lsJm_J) Y^*_{l,m_l} \otimes (i)^{-2m_s}\gamma_{-m_s} \\
&= \sum_{m_l,m_s} (-1)^{l+s-J} (l-m_l s-m_s|lsJ-m_J) \\
&\quad \times (-1)^{-m_l} Y_{l,-m_l} \otimes (i)^{-2m_s}\gamma_{-m_s} \\
&= \sum_{m_l,m_s} (-1)^{l+s-J} (lm_l s m_s|lsJ-m_J)(-1)^{m_l} Y_{l,m_l} \otimes (i)^{2m_s}\gamma_{m_s} \\
&= (-1)^{-m_J}(-1)^{l+s-J}|(ls)J-M_J\rangle,
\end{aligned}$$

wobei sich die Wirkung auf die Spinfunktion zu:

$$\theta\,\gamma_{m_s} = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix} \gamma_{m_s} = i^{-2m_s}\gamma_{-m_s} \tag{43}$$

errechnete.

Koppelt man zwei Teilchen mit Spin 1/2, ergibt sich:

$$\begin{aligned}
&\theta\,|(l_1 s_1)J_1(l_2 s_2)J_2 J m_J\rangle = \\
&= \theta \sum_{m_{J_1},m_{J_2}} (J_1 m_{J_1} J_2 m_{J_2}|J_1 J_2 J m_J)|(l_1 s_1)J_1 m_{J_1}\rangle \otimes |(l_2 s_2)J_2 m_{J_2}\rangle \\
&= \sum_{m_{J_1},m_{J_2}} (J_1 m_{J_1} J_2 m_{J_2}|J_1 J_2 J m_J) \\
&\times(-1)^{-m_{J_1}+l_1+s_1-J_1-m_{J_2}+l_2+s_2-J_2}\ |(l_1 s_1)J_1 m_{J_1}\rangle \otimes |(l_2 s_2)J_2 m_{J_2}\rangle \\
&= \sum_{m_{J_1},m_{J_2}} (-1)^{J_1+J_2-J}\ (J_1-m_{J_1} J_2-m_{J_2}|J_1 J_2 J-m_J) \\
&\times(-1)^{-m_{J_1}+l_1+s_1-J_1-m_{J_2}+l_2+s_2-J_2}\ |(l_1 s_1)J_1 m_{J_1}\rangle \otimes |(l_2 s_2)J_2 m_{J_2}\rangle \\
&= \sum_{m_{J_1},m_{J_2}} (-1)^{J_1+J_2-J}\ (J_1 m_{J_1} J_2 m_{J_2}|J_1 J_2 J-m_J) \\
&\times(-1)^{m_{J_1}+l_1+s_1-J_1+m_{J_2}+l_2+s_2-J_2}\ |(l_1 s_1)J_1 m_{J_1}\rangle \otimes |(l_2 s_2)J_2 m_{J_2}\rangle \\
&= (-1)^{-m_J}\ \underbrace{(-1)^{l_1+l_2+s_1+s_2-J}}_{Kopplungsweg}\ |(l_1 s_1)J_1(l_2 s_2)J_2 J-m_J\rangle.
\end{aligned}$$

Man sieht, daß das Vorzeichen der Wellenfunktion nach der Zeitspiegelung vom gesamten Kopplungsweg abhängt, und ohne Kenntnis desselben, nicht exakt bestimmt werden kann.
Dieser Unkenntnis kann man sich wie in [5] angegeben entledigen, wenn man neue Basisfunktionen($\mathcal{D}$) anstatt den üblichen Kugelfunktionen definiert:

$$\mathcal{D}_{l,m}(\theta,\phi) = (i)^l \; Y_{l,m}(\theta,\phi).$$

Formal ergibt sich dann die Konsistenz:

$$\theta \; \mathcal{D}_{l,m} = \mathcal{D}^*_{l,m} = (-1)^{-l+m_l} \mathcal{D}_{l,-m},$$

für einfache und gekoppelte Wellenfunktionen gleichermaßen. Diese Definition ist jedoch kaum praktischer, da die Vorzeichenunbestimmtheit nur in die Basisfunktionen verschoben wurde.

2.4 Anwendung auf senkrechte Felder

Die für unsere Aufgaben zu betrachtende Feldanordnung ist jene, bei der das elektrische Feld senkrecht zum magnetischen steht. Das magnetische Feld wird willkürlich in die Quantisierungsrichtung(Z) gelegt, und das elektrische Feld senkrecht dazu in die X-Richtung.
Für die Symmetrieuntersuchungen hat sich gezeigt, daß Niveaus von Alkalielemente mit einem ganzzahligem Gesamtdrehimpuls (Elektron + Kern) sich von jenen mit halbganzen in manchen Eigenschaften unterscheiden. Als Vertreter solcher Niveaus wurden $^{23}Na\ 3p^2P_{3/2}$, Kernspin $I = 3/2$ und $^6Li\ 2p^2P_{3/2}$, Kernspin $I = 1$ berechnet.
Aus den Arbeiten von [16] und [12] hat sich ergeben, daß für kleine Feldstärken die Betrachtung des jeweiligen Hyperfeinstrukturniveaus ausreicht. Für Natrium ergibt dies mit Gesatmtdrehimpuls $F = 3$: 16- und für Lithium $F = 3/2$: 12 zu betrachtende Wellenfunktionen. Die erhaltenen Gesamtzustände ergeben sich somit aus den 16 (bzw. 12) Basisfunktionen, und die quantenmechanische Eigenwertgleichung wird zu einer Matrizengleichung, ähnlich wie in Kap.1.2.4.

Alle Rechnungen zum Symmetrieverhalten in dieser Arbeit wurden in der teilweise enkoppelten Basis: $|(sl)JM_JIM_I\rangle$ behandelt. Auf das Symmetrieverhalten in anderen Basen kommt man wiederum durch Basistransformation.

2.4.1 Verbleibende Symmetrie

Hat man ein elektrisches Feld in X-Richtung, und ein magnetisches in Z-Richtung, sieht man aus Kap.2.2 eine einzige verbleibende Symmetrie für den Gesamteffekt:

1. Spiegelung an der X-Y-Ebene.

Hat man Zustände mit gleicher Parität vorliegen, kann man auch die Drehung um die Z-Achse um 180 Grad als Symmetrieelement verwenden. Hat man nur eine starke Wechselwirkung, und will eine zweite störungstheoretisch behandeln, benötigt man die Symmetrieelemente für:

Hperfeinstruktur + magnetisches Feld:

1. Drehungen um die Z-Achse,
2. Spiegelung an der X-Y-Ebene.

Hperfeinstruktur + elektrisches Feld:

1. Drehspiegelung an der X-Achse,
2. Spiegelung an der Y-Z-Ebene.

2.4.2 Blockformen der Energiematrizen des gesamten Effekts

Alle Energiematrizen werden mit folgenden (radialunabhängigen) Basisvektoren berechnet, wobei Y^e_{J,m_J} bzw. Y^k_{I,m_I} für den Teil der Wellenfunktion für das Elektron bzw. den Kern steht:

$$Na: \begin{pmatrix} Y^e_{3/2,3/2} \otimes Y^k_{3/2,3/2} \\ Y^e_{3/2,3/2} \otimes Y^k_{3/2,1/2} \\ \cdots \\ Y^e_{3/2,3/2} \otimes Y^k_{3/2,-3/2} \\ Y^e_{3/2,1/2} \otimes Y^k_{3/2,3/2} \\ \cdots \\ \cdots \\ Y^e_{3/2,-3/2} \otimes Y^k_{3/2,-3/2} \end{pmatrix}^T \quad Li: \begin{pmatrix} Y^e_{3/2,3/2} \otimes Y^k_{1,1} \\ Y^e_{3/2,3/2} \otimes Y^k_{1,0} \\ Y^e_{3/2,3/2} \otimes Y^k_{1,-1} \\ Y^e_{3/2,1/2} \otimes Y^k_{1,1} \\ \cdots \\ \cdots \\ Y^e_{3/2,-3/2} \otimes Y^k_{1,-1} \end{pmatrix}^T . \qquad (44)$$

Da sich eine Spiegelung als Hintereinanderausführung von Drehung und Parität darstellen läßt, werden beide Wirkungen getrennt behandelt. Die Wirkung der Parität auf die Elektronenwellenfunktion ist bekannt, da die gekoppelten Funktionen bekannt sind. Der Kopplungsweg der Kernwellenfunktion ist nicht bekannt. Die Gesamtdrehimpulswerte(F) und das Paritätsverhalten von einigen Alkalielementen wurden jedoch experimentell bestimmt:

Element	F	Parität
^{6}Li	1	$+1$
^{7}Li	3/2	-1
^{23}Na	3/2	$+1$
^{69}Ga	3/2	-1
^{71}Ga	3/2	-1

Da aber der Zustand des Kerns unverändert bleibt, kann man für unsere Zwecke das Paritätsverhalten willkürlich festlegen, weil sich in der Rechnung nur Vorzeichenwechsel auswirken. Die Parität für beide Kernwellenfunktionen wird mit -1 festgelegt, damit für das Gesamtsystem immer:

$$\begin{aligned} Parit\ddot{a}t(Y_{Kern}) &\equiv (-1)\, Y_{Kern}, \\ Parit\ddot{a}t(Y_{Elektron} \otimes Y_{Kern}) &= (-1)^l Y_{J,m_J} \otimes (-1) Y_{Kern}, \\ &= Y_{J,m_J} \otimes Y_{Kern} \end{aligned}$$

gilt, da in beiden Fällen (Na- und Li-Niveau): $l = 1$.

Die Wirkung der Drehungen errechnet sich mit den Matrizen aus Kap. 2.3.1. Für die Gesamtwellenfunktionen ergibt sich z.B. für das Natriumniveau:

$$\begin{aligned} Drehung(Y_{Elektron} \otimes Y_{Kern}) &= D^{(3/2)}(\boldsymbol{\alpha}) Y^e_{3/2,m_J} \otimes D^{(3/2)}(\boldsymbol{\alpha}) Y^k_{3/2,m_I} \\ &= \underbrace{(D^{(3/2)}(\boldsymbol{\alpha}) \otimes D^{(3/2)}(\boldsymbol{\alpha}))}_{\text{Ternsorprod. der Drehmatrizen}} (Y^e_{3/2,m_J} \otimes Y^k_{3/2,m_I}). \end{aligned}$$

Um eine Spiegelung an der X-Y Ebene zu erreichen, benötigt man eine Drehung um 180 Grad an der Z-Achse. Dies wird durch ein $\boldsymbol{\alpha} = (0, 0, 0, 1)$ (verl. Kap. 2.3.1) erreicht. In Z-quantisierter Darstellung, und der Ordung wie in (44), erhält man durch das Tensorprodukt die Wirkung der gesamten Spiegelung:

$$\begin{aligned} S_{XY,Na} &: \quad Diagonalmatrix[-1, 1, -1, 1, 1, -1, 1, -1, -1, 1, -1, 1, 1, -1, 1, -1]; \\ S_{XY,Li} &: \quad Diagonalmatrix[-i, i, -i, i, -i, i, -i, i, -i, i, -i, i]. \end{aligned}$$

Man erkennt, daß hier die Darstellung schon eindimensional ist, und somit schon die irreduzible Form der Spiegelung vorliegt. Sortiert man die Basisfunktionen nach ihren irreduziblen Darstellungen (+1(i) oder −1(−i)), erhält man sofort eine Ausreduktion der Matrix des Hamiltonoperators.

Sortierte Basisfunktionen $(m_J|m_I)$:

$$\begin{aligned} Na(gerade) &: \quad \frac{3}{2}|\frac{1}{2},\ \frac{3}{2}|\frac{-3}{2},\ \frac{1}{2}|\frac{3}{2},\ \frac{1}{2}|\frac{-1}{2},\ \frac{-1}{2}|\frac{1}{2},\ \frac{-1}{2}|\frac{-3}{2},\ \frac{-3}{2}|\frac{3}{2},\ \frac{-3}{2}|\frac{-1}{2}, \\ (ungerade) &: \quad \frac{3}{2}|\frac{3}{2},\ \frac{3}{2}|\frac{-1}{2},\ \frac{1}{2}|\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}|\frac{-3}{2},\ \frac{-1}{2}|\frac{3}{2},\ \frac{-1}{2}|\frac{-1}{2},\ \frac{-3}{2}|\frac{1}{2},\ \frac{-3}{2}|\frac{-3}{2}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Li(positiv) &: \quad \frac{3}{2}|1,\ \frac{3}{2}|-1,\ \frac{1}{2}|0,\ \frac{-1}{2}|1,\ \frac{-1}{2}|-1,\ \frac{-3}{2}|0, \\ (negativ) &: \quad \frac{3}{2}|0,\ \frac{1}{2}|1,\ \frac{1}{2}|-1,\ \frac{-1}{2}|0,\ \frac{-3}{2}|1,\ \frac{-3}{2}|-1. \end{aligned}$$

$m_J|m_I$ bezeichnen die Basiswellenfunktionen. Man erkennt, daß die Basisfunktionen, die sich für Natrium mit $+1$ transformieren, gerade Werte für $m_F = m_J + m_I$ ergeben. Die Funktionen die mit -1 transformieren liefern ungerade Werte für m_F. Die beiden Systeme werden als gerade bzw. ungerade bezeichnet. Für Lithium wird eine Restklassendivison von $2m_F$ durch 4 ausgeführt um eine Unterscheidung in positives System (+1), und negatives System (-1) zu erreichen. Die Reihenfolge der Basiswellenfunktionen in den jeweiligen Systemen ist gruppentheoretisch egal. In dieser neu geordneten Basis ergibt sich für die jeweiligen Hamiltonmatrizen folgende Blockformen:

$$H_{Na}: \begin{pmatrix} X&X&X&X&X&X&X&X&&&&&&&& \\ X&X&X&X&X&X&X&X&&&&&&&& \\ X&X&X&X&X&X&X&X&&&&&&&& \\ X&X&X&X&X&X&X&X&&&&&&&& \\ X&X&X&X&X&X&X&X&&&&&&&& \\ X&X&X&X&X&X&X&X&&&&&&&& \\ X&X&X&X&X&X&X&X&&&&&&&& \\ X&X&X&X&X&X&X&X&&&&&&&& \\ &&&&&&&&X&X&X&X&X&X&X&X \\ &&&&&&&&X&X&X&X&X&X&X&X \\ &&&&&&&&X&X&X&X&X&X&X&X \\ &&&&&&&&X&X&X&X&X&X&X&X \\ &&&&&&&&X&X&X&X&X&X&X&X \\ &&&&&&&&X&X&X&X&X&X&X&X \\ &&&&&&&&X&X&X&X&X&X&X&X \\ &&&&&&&&X&X&X&X&X&X&X&X \end{pmatrix};$$

$$H_{Li}: \begin{pmatrix} X&X&X&X&X&X&&&&&& \\ X&X&X&X&X&X&&&&&& \\ X&X&X&X&X&X&&&&&& \\ X&X&X&X&X&X&&&&&& \\ X&X&X&X&X&X&&&&&& \\ X&X&X&X&X&X&&&&&& \\ &&&&&&X&X&X&X&X&X \\ &&&&&&X&X&X&X&X&X \\ &&&&&&X&X&X&X&X&X \\ &&&&&&X&X&X&X&X&X \\ &&&&&&X&X&X&X&X&X \\ &&&&&&X&X&X&X&X&X \end{pmatrix}.$$

Die mit X gekennzeichneten Stellen der Hamiltonmatrizen können gemäß der Darstellungstheorie mit Werten besetzt sein, müssen aber nicht. Die leeren Stellen haben immer den Wert Null, egal bei welchen Feldstärken. Zur Berechnung der Eigenwerte des gesamten Effektes sind somit nur mehr Matrizen mit den maximalen Dimensionen von 8×8 bzw. 6×6 zu diagonalisieren, was den Aufwand erheblich geringer werden läßt.

In [16] wird zur numerischen Lösung dieser Matrizen für das Natrium-Niveau eine weitere Eigenschaft zur Hilfe genommen: Diese 8×8 Matrizen sind invariant bezüglich einer Spiegelung an der Nebendiagonale mit anschließendem Vorzeichenwechsels des magnetischen Felds.

Um zu verstehen, warum dies gilt, muß man sich folgende Symmetrieelemente näher betrachten:
Eine Spiegelung an der X-Z Ebene liefert in 2-Dimensionen die Darstellung:

$$S_{XZ} = \pm \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Für eine Zeitspiegelung hat sich:

$$Zeitspiegelung = \pm \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}$$

ergeben, und nachdem man die Wirkung auf die Basisfunktionen durch Tensorproduktbildung errechnet, ergeben sich für beide Operationen:

$$S_{XY,Na} = Zeitsp._{Na} : \pm \left(\begin{array}{cccccccc|cccccccc}
&&&&&&&+1&&&&&&&& \\
&&&&&&+1&&&&&&&&& \\
&&&&&+1&&&&&&&&&& \\
&&&&+1&&&&&&&&&&& \\
&&&+1&&&&&&&&&&&& \\
&&+1&&&&&&&&&&&&& \\
&+1&&&&&&&&&&&&&& \\
+1&&&&&&&&&&&&&&& \\
\hline
&&&&&&&&&&&&&&&-1 \\
&&&&&&&&&&&&&&-1& \\
&&&&&&&&&&&&&-1&& \\
&&&&&&&&&&&&-1&&& \\
&&&&&&&&&&&-1&&&& \\
&&&&&&&&&&-1&&&&& \\
&&&&&&&&&-1&&&&&& \\
&&&&&&&&-1&&&&&&&
\end{array} \right). \tag{45}$$

Die Hamiltonmatrizen der HFS und des elektrischen Feldes vertauschen mit diesen Spiegelungen, und sind somit auch einer Spiegelung der Matrixelemente an der Nebendiagonale, wie in (45) erkennbar, gegenüber invariant. Der Hamiltonterm des magnetischen Feldes hat diese Spiegelungen nicht als Symmetrieelement, jedoch kann man die Zeitspiegelung sowie die Raumspiegelung an der X-Z-Ebene als Umkehr der das Feld erzeugenden Ströme interpretieren. Dies hat eine Umkehr der Magnetfeldrichtung zur folge, die wie oben schon angegeben mit einer Umkehr von B_Z zu $-B_Z$ ausgeglichen werden kann. Es gilt somit:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{HFS}\, S_{XZ} &= S_{XZ}\, \mathcal{H}_{HFS}, \\
\mathcal{H}_{mag,z}\, S_{XZ} &= -\, S_{XZ}\, \mathcal{H}_{mag,z}, \\
\mathcal{H}_{E_x,eff}\, S_{XZ} &= S_{XZ}\, \mathcal{H}_{E_x,eff},
\end{aligned}$$

wobei S_{XZ} die Spiegelung an der X-Z-Ebene darstellt. Dasselbe gilt für die Zeitspiegelung.

Für das Lithium-Niveau ergibt sich nur für die Raumspiegelung das gleiche Verhalten, da die Zeitspiegelung in einem System mit halbganzzahligem Gesamtdrehimpuls auch imaginäre Einträge in den Darstellungen hat, und somit anders zu behandeln ist (vergl. Gleichung (42)).

2.4.3 Hyperfeinstruktur und magnetisches Feld

Ist kein elektrisches Feld vorhanden, ist die Symmetriegruppe größer. Die für das magnetische Feld erhaltenen Symmetrien sind auch in der HFS enthalten, und es ergibt sich die Drehung an der Z-Achse als die, die zu Vereinfachungen führt. Die Wirkung auf die Basiswellenfunktionen der Drehung ergeben sich wieder aus Tensorproduktbildung zu:

$$\begin{aligned} D(\alpha)_{Z,Na} &: \quad Diagonalmatrix[e^{-6\,i\,\alpha}, e^{-4\,i\,\alpha}, e^{-2\,i\,\alpha}, 1, e^{-4\,i\,\alpha}, e^{-2\,i\,\alpha}, 1, e^{2\,i\,\alpha}, \\ &\qquad e^{-2\,i\,\alpha}, 1, e^{2\,i\,\alpha}, e^{4\,i\,\alpha}, 1, e^{2\,i\,\alpha}, e^{4\,i\,\alpha}, e^{6\,i\,\alpha}]; \\ D(\alpha)_{Z,Li} &: \quad \pm Diagonalmatrix[e^{-5\,i\,\alpha}, e^{-3\,i\,\alpha}, e^{-i\,\alpha}, e^{-3\,i\,\alpha}, e^{-i\,\alpha}, e^{i\,\alpha}, e^{-i\,\alpha}, e^{i\,\alpha}, \\ &\qquad e^{3\,i\,\alpha}, e^{i\,\alpha}, e^{3\,i\,\alpha}, e^{5\,i\,\alpha}]. \end{aligned} \tag{46}$$

Wieder sind die Darstellungen eindimensional. Die Einträge liegen in ihrer irreduziblen Form vor. Durch Zusammenfassen gleicher Einträge erhält man wieder eine Vereinfachung der Hamiltonmatrizen. Sortiert man zusätztlich noch die Basis nach geradem bzw. ungeradem System (Spiegelung an der X-Y Ebene) erhält man folgende Ordung der Basisfunktionen $(m_J|m_I)$:

$$\begin{aligned} Na(gerade) &: \quad \frac{3}{2}|\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}|\frac{3}{2},\ \frac{3}{2}|\frac{-3}{2},\ \frac{1}{2}|\frac{-1}{2},\ \frac{-1}{2}|\frac{1}{2},\ \frac{-3}{2}|\frac{3}{2},\ \frac{-1}{2}|\frac{-3}{2},\ \frac{-3}{2}|\frac{-1}{2}, \\ (ungerade) &: \quad \frac{3}{2}|\frac{3}{2},\ \frac{3}{2}|\frac{-1}{2},\ \frac{1}{2}|\frac{1}{2},\ \frac{-1}{2}|\frac{3}{2},\ \frac{1}{2}|\frac{-3}{2},\ \frac{-1}{2}|\frac{-1}{2},\ \frac{-3}{2}|\frac{1}{2},\ \frac{-3}{2}|\frac{-3}{2}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Li(positiv) &: \quad \frac{3}{2}|1,\ \frac{3}{2}|-1,\ \frac{1}{2}|0,\ \frac{-1}{2}|1,\ \frac{-1}{2}|-1,\ \frac{-3}{2}|0, \\ (negativ) &: \quad \frac{-3}{2}|-1,\ \frac{-3}{2}|1,\ \frac{-1}{2}|0,\ \frac{1}{2}|-1,\ \frac{1}{2}|1,\ \frac{3}{2}|0. \end{aligned}$$

Für diese Anordnung zerfallen die Hamiltonmatrizen in folgende Blöcke:

$$
H_{Na}: \left(\begin{array}{cccccccccccccccc}
X & X \\
X & X \\
 & & X & X & X & X \\
 & & X & X & X & X \\
 & & X & X & X & X \\
 & & X & X & X & X \\
 & & & & & & X & X \\
 & & & & & & X & X \\
 & & & & & & & & X \\
 & & & & & & & & & X & X & X \\
 & & & & & & & & & X & X & X \\
 & & & & & & & & & X & X & X \\
 & & & & & & & & & & & & X & X & X \\
 & & & & & & & & & & & & X & X & X \\
 & & & & & & & & & & & & X & X & X \\
 & & & & & & & & & & & & & & & X
\end{array}\right);
$$

$$
H_{Li}: \left(\begin{array}{cccccccccccc}
X \\
 & X & X & X \\
 & X & X & X \\
 & X & X & X \\
 & & & & X & X \\
 & & & & X & X \\
 & & & & & & X \\
 & & & & & & & X & X & X \\
 & & & & & & & X & X & X \\
 & & & & & & & X & X & X \\
 & & & & & & & & & & X & X \\
 & & & & & & & & & & X & X
\end{array}\right).
$$

2.4.4 Hyperfeinstruktur und elektrisches Feld

Der Fall ohne Magnetfeld ist etwas schwieriger zu behandeln, da die Wirkung der Symmetrieelemente auf die Basisfunktionen komplizierter ist. Dies liegt daran, daß das Feld in der X-Richtung liegt, die Quantisierung aber in Z-Richtung angenommen wurde. Eine Vereinfachung der Darstellung erreicht man indem alle Basisfunktionen in X-Richung gedreht werden (Basistransformation). Somit kann man die Wirkung der Symmetrieelemente der Gruppe des elektrischen Feldes in Z-Richung annehmen, darf aber bei der Rechnung die explizite Basistranformation nicht vergessen. Die Wirkung einer Drehung um die Symmetrieachse auf die transformierte Basis lautet nun gleich wie in Gleichung (46). Da es sich um eine Drehspiegelungssymmetrie handelt, werden die Koeffizienten mit gleicher Hochzahl durch Umordnen der Basisfunktionen zusammengefaßt. Beim Natrium-Niveau ergeben sich Darstellungen der Drehung zu $\Lambda = 0$, die über die Transformation in Gleichung (41) mit den jeweiligen Funktionen zu einer eindimensionalen Darstellung wird. Man erhält nach diesen Schritten die Wirkung auf die tranformierten

Basisfunktionen:

Drehung um X-Achse um Winkel (α):

$$
\begin{aligned}
D(\alpha)_{X,Na} \quad &: \quad Diagonalmatrix[e^{-6\,i\,\alpha}, e^{6\,i\,\alpha}, e^{-4\,i\,\alpha}, e^{4\,i\,\alpha}, e^{-4\,i\,\alpha}, e^{4\,i\,\alpha}, e^{-2\,i\,\alpha}, e^{2\,i\,\alpha} \\
&\qquad\qquad e^{-2\,i\,\alpha}, e^{2\,i\,\alpha}, e^{-2\,i\,\alpha}, e^{2\,i\,\alpha}, 1, 1, 1, 1]; \\
D(\alpha)_{X,Li} \quad &: \quad Diagonalmatrix[e^{-5\,i\,\alpha}, e^{5\,i\,\alpha}, e^{-3\,i\,\alpha}, e^{3\,i\,\alpha}, e^{-3\,i\,\alpha}, e^{3\,i\,\alpha}, e^{-i\,\alpha}, e^{i\,\alpha} \\
&\qquad\qquad e^{-i\,\alpha}, e^{i\,\alpha}, e^{-i\,\alpha}, e^{i\,\alpha}].
\end{aligned}
$$

Spiegelung an der X-Y-Ebene:

$$
S_{XY,Na} : \begin{pmatrix}
&-1 \\
-1 \\
&&&-1 \\
&&-1 \\
&&&&&-1 \\
&&&&-1 \\
&&&&&&&-1 \\
&&&&&&-1 \\
&&&&&&&&&-1 \\
&&&&&&&&-1 \\
&&&&&&&&&&&-1 \\
&&&&&&&&&&-1 \\
&&&&&&&&&&&&-1 \\
&&&&&&&&&&&&&+1 \\
&&&&&&&&&&&&&&-1 \\
&&&&&&&&&&&&&&&+1
\end{pmatrix}, \; S_{XY,Li} : \begin{pmatrix}
&-i \\
-i \\
&&&-i \\
&&-i \\
&&&&&-i \\
&&&&-i \\
&&&&&&&-i \\
&&&&&&-i \\
&&&&&&&&&-i \\
&&&&&&&&-i \\
&&&&&&&&&&&-i \\
&&&&&&&&&&-i
\end{pmatrix}. \tag{47}
$$

Dies entspricht genau den irreduziblen Darstellungen der Drehspiegelungsgruppe. Die Eigenwerte, deren Basisfunktionen sich nach den zweidimensionalen Matrizen transformieren, sind entartet. Aus dem Lemma von Schur folgt nun für das Aussehen der Hamiltonmatrizen:

$$
H_{Na} : \begin{pmatrix}
X \\
&X \\
&&X&&X \\
&&&X&&X \\
&&X&&X \\
&&&X&&X \\
&&&&&&X&&X&&X \\
&&&&&&&X&&X&&X \\
&&&&&&X&&X&&X \\
&&&&&&&X&&X&&X \\
&&&&&&X&&X&&X \\
&&&&&&&X&&X&&X \\
&&&&&&&&&&&&X&&X \\
&&&&&&&&&&&&&X&&X \\
&&&&&&&&&&&&X&&X \\
&&&&&&&&&&&&&X&&X
\end{pmatrix};
$$

$$
H_{Li}:\begin{pmatrix}
X &&&&&&&&&&& \\
& X &&&&&&&&&& \\
&& X && X &&&&&&& \\
&&& X && X &&&&&& \\
&& X && X &&&&&&& \\
&&& X && X &&&&&& \\
&&&&&& X && X && X & \\
&&&&&&& X && X && X \\
&&&&&& X && X && X & \\
&&&&&&& X && X && X \\
&&&&&& X && X && X & \\
&&&&&&& X && X && X
\end{pmatrix}.
$$

Für die Basisvektoren mit $\Lambda \neq 0$ sind die 2×2 Matrizen diagonal mit dem gleichen Energieeintrag. Das so erhaltene Schachbrettmuster kann über eine weitere Transformation mit Gleichung (41) (Spiegelung an der Y-Z Achse im gedrehten System) und durch Ordnen der irred. Darstellungen dieser Spiegelungen, wieder in gerades bzw. ungerades System getrennt werden. Man erhält in dieser Basis:

$$
H_{Na}:\left(\begin{array}{cccccccc|cccccccc}
X &&&&&&&&&&&&&&& \\
& X & X &&&&&&&&&&&&& \\
& X & X &&&&&&&&&&&&& \\
&&& X & X & X &&&&&&&&&& \\
&&& X & X & X &&&&&&&&&& \\
&&& X & X & X &&&&&&&&&& \\
&&&&&& X & X &&&&&&&& \\
&&&&&& X & X &&&&&&&& \\
\hline
&&&&&&&& X &&&&&&& \\
&&&&&&&&& X & X &&&&& \\
&&&&&&&&& X & X &&&&& \\
&&&&&&&&&&& X & X & X && \\
&&&&&&&&&&& X & X & X && \\
&&&&&&&&&&& X & X & X && \\
&&&&&&&&&&&&&& X & X \\
&&&&&&&&&&&&&& X & X
\end{array}\right);
$$

$$
H_{Li}:\left(\begin{array}{cccccc|cccccc}
X &&&&&&&&&&& \\
& X & X &&&&&&&&& \\
& X & X &&&&&&&&& \\
&&& X & X & X &&&&&& \\
&&& X & X & X &&&&&& \\
&&& X & X & X &&&&&& \\
\hline
&&&&&& X &&&&& \\
&&&&&&& X & X &&& \\
&&&&&&& X & X &&& \\
&&&&&&&&& X & X & X \\
&&&&&&&&& X & X & X \\
&&&&&&&&& X & X & X
\end{array}\right). \tag{48}
$$

Bis auf die unteren 2×2 Matrizen bei H_{Na} stimmen die Einträge im geraden (positiven) mit denen im ungeraden (negativen) System überein. Die Ausnahme bei Natrium beruht auf den eindimensionalen Darstellungen für $\Lambda = 0$.

Eine weiteres Symmetrieelement ist die Spiegelung an der Y-Z Ebene. Beim Na-

trium Niveau hat dies keine Vereinfachung zur Folge, da alle Basisfunktionen innerhalb eines obigen Blocks die gleiche irreduzible Darstellung haben.
Beim Lithium-Niveau ist die Hinzunahme der Spiegelung etwas komplizierter zu behandeln, da die Darstellungen der Spiegelungen um die Y-Z (S_{YZ}) und X-Y (S_{XY}) Ebene nicht vertauschen, obwohl beide Symmetrien erhalten sind. Es gilt allgemein für Systeme mit halbganzzahligem Gesamtdrehimpuls:

$$S_{YZ} \cdot S_{XY} \;=\; -\, S_{XY} \cdot S_{YZ}.$$

Die Darstellungen der vier Elemente (Einheitsoperation(1), S_{XY}, S_{YZ} und $S_{XY} \cdot S_{YZ}$) bilden durch das hinzukommende negative Vorzeichen keine Gruppe mehr. Nur durch Hinzunahme von weiteren vier Elementen gelingt es eine neue Gruppe zu bilden:

$$\mathit{Gruppe}: \; \{1, -1, S_{XY}, -S_{XY}, S_{YZ}, -S_{YZ}, S_{XY} \cdot S_{YZ}, -S_{XY} \cdot S_{YZ}\}.$$

Rechnet man sich aus dieser Guppe die Gruppentafel aus, gelangt man zu den fünf möglichen irreduziblen Darstellungen:

	$D(1)$	$D(-1)$	$D(S_{XY})$	$D(-S_{XY})$	$D(S_{YZ})$
$Irred_1$:	1	1	1	1	1
$Irred_2$:	1	1	1	1	-1
$Irred_3$:	1	1	-1	-1	-1
$Irred_4$:	1	1	-1	-1	-1
$Irred_5$:	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -i \\ -i & 0 \end{pmatrix}$

	$D(-S_{YZ})$	$D(S_{XY} \cdot S_{YZ})$	$D(-S_{XY} \cdot S_{YZ})$
$Irred_1$:	1	1	1
$Irred_2$:	-1	-1	-1
$Irred_3$:	-1	1	1
$Irred_4$:	-1	-1	-1
$Irred_5$:	$\begin{pmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$

Die Darstellungen der Spiegelungen in der ursprünglichen Basis von Lithium lauten:

$$S_{XY,Li} \quad : \quad \mathit{Diagonalmatrix} \; \pm [-i, i, -i, i, -i, i, -i, i, -i, i, -i, i];$$

$$S_{YZ,Li} \quad : \quad Nebendiagonale \ \pm [i,i,i,i,i,i,i,i,i,i,i,i].$$

Diese Darstellung der Gruppe kann nun mit Kenntnis der irreduziblen Darstellungen diagonalisiert werden.
Da man sich aber nicht erwartet, daß die Eigenschaft der projektiven Darstellung: Antikommutieren der beiden Spiegelungen, wirklich neue Entartungen bringt, versucht man diese Spiegelungen in der Basis von Gleichung (47) darzustellen. Dort sind die Basisfunktionen paarweise durch die Drehspiegelungssymmetrie entartet.
Spiegelung an der Y-Z Ebene in der Basis von (47):

$$S_{YZ,Li} : \begin{pmatrix}
 & 1 & & & & & & & & & & \\
-1 & & & & & & & & & & & \\
 & & & -1 & & & & & & & & \\
 & & 1 & & & & & & & & & \\
 & & & & & -1 & & & & & & \\
 & & & & 1 & & & & & & & \\
 & & & & & & & 1 & & & & \\
 & & & & & & -1 & & & & & \\
 & & & & & & & & & 1 & & \\
 & & & & & & & & -1 & & & \\
 & & & & & & & & & & & 1 \\
 & & & & & & & & & & -1 &
\end{pmatrix}.$$

Tatsächlich liefert das Nichtvertauschen der Spiegelungen die gleiche Entartung wie die Drehspiegelung.
Aus den nun sehr kleinen Hamiltonmatrizen lassen sich sogar einige mögliche Crossingpunkte mit Computerprogrammen analytisch berechnen.

2.4.5 Magnetfeld und elektrisches Feld als Störung

Ist einer der betrachteten Effekte (HFS, mag. Feld, el. Feld) beträchtlich größer als die beiden anderen, kann man in diesem Fall eine quantenmechanische Störungsrechnung erster Ordnung durchführen, indem man nur jene Zustände berücksichtigt, die für den starken Effekt gleiche Energie liefern (entartete Störungsrechung).

Ist das äußere elektromagnetische Feld schwach im Vergleich zur HFS, sucht man die Basisfunktionen in denen die HFS Störung diagonal ist. Diese Funktionen errechnen sich über die Vektorkopplungskoeffizienten wie sie z.B. in Gleichung (7) verwendet wurden. In diesem Fall koppelt man die gesamte Elektronenwellenfunktion mit der Kernwellenfunktion zu einer Gesamtwellenfunktion mit der Gesamtdrehimpulsquantenzahl: F, sowie deren magnetische Quantenzahl: m_F. Für die Hamiltonmatrizen in dieser Basis $(F|m_F)$ ergeben sich Diagonalmatrizen der beiden Niveaus zu:

$$\begin{aligned} Na \quad &: \quad 3|3\ ,3|2\ ,3|1\ ,3|0\ ,3|-1\ ,3|-2\ ,3|-3\ ,2|2, \\ & \quad 2|1\ ,2|0\ ,2|-1\ ,2|-2\ ,1|1\ ,1|0\ ,1|-1\ ,0|0; \\ Li \quad &: \quad \frac{5}{2}|\frac{5}{2}\ ,\frac{5}{2}|\frac{3}{2}\ ,\frac{5}{2}|\frac{1}{2}\ ,\frac{5}{2}|\frac{-1}{2}\ ,\frac{5}{2}|\frac{-3}{2}\ ,\frac{5}{2}|\frac{-5}{2}, \\ & \quad \frac{3}{2}|\frac{3}{2}\ ,\frac{3}{2}|\frac{1}{2}\ ,\frac{3}{2}|\frac{-1}{2}\ ,\frac{3}{2}|\frac{-3}{2}\ ,\frac{1}{2}|\frac{1}{2}\ ,\frac{1}{2}|\frac{-1}{2}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_{Na} \quad &: \quad Diagonalmatrix\ [E_3, E_3, E_3, E_3, E_3, E_3, E_3, E_2, E_2, E_2, E_2, E_2, \\ & \qquad E_1, E_1, E_1, E_0]; \\ H_{Li} \quad &: \quad Diagonalmatrix\ [E_{5/2}, E_{5/2}, E_{5/2}, E_{5/2}, E_{5/2}, E_{5/2}, E_{3/2}, E_{3/2}, \\ & \qquad E_{3/2}, E_{3/2}, E_{1/2}, E_{1/2}]. \end{aligned}$$

Innerhalb der einzelnen Energieniveaus (E_F) kann nun entartete Störungstheorie 1.Ordnung über die Säkulardeterminante erfolgen.

Da die Spiegelung an der X-Y Ebene in allen Termen ein Symmetrieelement ist, kann dies noch zur weiteren Vereinfachungen der Säkulardeterminante herangezogen werden, und durch Ordnen der irred. Darstellungen der Spiegelung innerhalb eines Energieniveaus führt zur folgender Basis:

$$\begin{aligned} Na \quad &: \quad 3|3\ ,3|1\ ,3|-1\ ,3|-3\ ,3|2\ ,3|0\ ,3|-2\ ,2|2, \\ & \quad 2|0\ ,2|-2\ ,2|1\ ,2|-1\ ,1|1\ ,1|-1\ ,1|0\ ,0|0; \\ Li \quad &: \quad \frac{5}{2}|\frac{5}{2}\ ,\frac{5}{2}|\frac{1}{2}\ ,\frac{5}{2}|\frac{-3}{2}\ ,\frac{5}{2}|\frac{3}{2}\ ,\frac{5}{2}|\frac{-1}{2}\ ,\frac{5}{2}|\frac{-5}{2}, \\ & \quad \frac{3}{2}|\frac{3}{2}\ ,\frac{3}{2}|\frac{-1}{2}\ ,\frac{3}{2}|\frac{1}{2}\ ,\frac{-3}{2}|\frac{-3}{2}\ ,\frac{1}{2}|\frac{1}{2}\ ,\frac{1}{2}|\frac{-1}{2}. \end{aligned}$$

Die nun zu lösenden Matrizen haben folgende Form:

Natrium-Niveau:

$$E_3 : \begin{pmatrix} X & X & X & X & & & \\ X & X & X & X & & & \\ X & X & X & X & & & \\ X & X & X & X & & & \\ & & & & X & X & X \\ & & & & X & X & X \\ & & & & X & X & X \end{pmatrix}, \qquad E_0 : (\, X \,) ;$$

$$E_2 : \begin{pmatrix} X & X & X & & \\ X & X & X & & \\ X & X & X & & \\ & & & X & X \\ & & & X & X \end{pmatrix}, \qquad E_1 : \begin{pmatrix} X & X & \\ X & X & \\ & & X \end{pmatrix} .$$

Lithium-Niveau:

$$E_{5/2} : \begin{pmatrix} X & X & X & & & \\ X & X & X & & & \\ X & X & X & & & \\ & & & X & X & X \\ & & & X & X & X \\ & & & X & X & X \end{pmatrix}, \qquad E_{3/2} : \begin{pmatrix} X & X & & \\ X & X & & \\ & & X & X \\ & & X & X \end{pmatrix}, \qquad E_{1/2} : \begin{pmatrix} X & \\ & X \end{pmatrix} .$$

Die Dimenionen der zu lösenden Matrizen sind wieder erheblich geringer geworden.

2.4.6 Hyperfeinstruktur und Elektrisches Feld als Störung

Im Falle eines sehr starken magnetischen Feldes, ergeben sich beim Diagonalisieren der Hamiltonmatrix für das magnetische Feld (schon in der usprünglichen Basis diagonal) jeweils verschiedene Werte. Beim Natrium- bzw. Lithium-Niveau spaltet das Magnetfeld in 16 bzw. 12 verschiedene Energien auf. Die Berechung der Störungen reduziert sich auf das Auswerten der 16 bzw. 12 1×1 Matrizen in der Diagonale des gesamten Hamiltonmatrix.

2.4.7 Hyperfeinstruktur und Magnetfeld als Störung

Ist ein starkes elektrisches Feld vorhanden vorhanden, versucht man die Hamiltonmatrix des elektrischen Feldes zu diagonalisieren. Ein Feld in Z-Richtung bei Z-Quantisierung ist nach Gleichung (37) diagonal, und somit auch die Matrix in der gedrehten Basis von Kap. 2.4.4. Für beide Niveaus ergeben sich zwei verschiedene Energien (E_1, E_2), die geordnet werden, und für die Störungsrechnung bleiben jeweils 8×8 (6×6) Matrizen zur Berechnung.
Die allgemeine Symmetrie: Spiegelung an der X-Y Ebene kann auch hier noch zur

Vereinfachung benutzt werden, da in den einzelnen Energieniveaus die Basiswellenfunktionen je zur Hälfte mit +1 und −1 in der irreduziblen Darstellung der Spiegelung tranformieren. Es ergeben daher sich für jedes Energieniveau gleiche Blockformen mit folgender Gestalt:

Natrium-Niveau:

$$E_1,\ E_2 : \begin{pmatrix} X\,X\,X\,X & \\ X\,X\,X\,X & \\ X\,X\,X\,X & \\ X\,X\,X\,X & \\ & X\,X\,X\,X \\ & X\,X\,X\,X \\ & X\,X\,X\,X \\ & X\,X\,X\,X \end{pmatrix}.$$

Lithium-Niveau:

$$E_1,\ E_2 : \begin{pmatrix} X\,X\,X & \\ X\,X\,X & \\ X\,X\,X & \\ & X\,X\,X \\ & X\,X\,X \\ & X\,X\,X \end{pmatrix}.$$

2.5 Anwendung auf parallele Felder

Liegt das elektrische und das magnetische Feld parallel, ergibt sich eine größere Symmetriegruppe für die Hamiltonoperatoren als bei senkrechten Feldern. Es soll hier nur eine kurze Übersicht gegeben werden.

2.5.1 Verbleibende Symmetrie

Hat man beide Felder in Z-Richtung, sieht man aus Kap.2.2 folgende Symmetrien für den Gesamteffekt:

1. Drehungen um die Z-Achse,
2. Spiegelung an der X-Y-Ebene,

wobei der effektive elektrische Operator ($H_{E,eff}$) verwendet wurde.

2.5.2 Blockformen der Energiematrizen des gesamten Effekts

Da die verbleibende Symmetrie gleich wie in Kap.2.4.3 ist, können die erhaltenen Ergebnisse von dort direkt übernommen werden:

Ordnung der Basisfunktionen:

$$
\begin{aligned}
Na(gerade) \quad &: \quad \frac{3}{2}|\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}|\frac{3}{2},\ \frac{3}{2}|\frac{-3}{2},\ \frac{1}{2}|\frac{-1}{2},\ \frac{-1}{2}|\frac{1}{2},\ \frac{-3}{2}|\frac{3}{2},\ \frac{-1}{2}|\frac{-3}{2},\ \frac{-3}{2}|\frac{-1}{2},\\
(ungerade) \quad &: \quad \frac{3}{2}|\frac{3}{2},\ \frac{3}{2}|\frac{-1}{2},\ \frac{1}{2}|\frac{1}{2},\ \frac{-1}{2}|\frac{3}{2},\ \frac{1}{2}|\frac{-3}{2},\ \frac{-1}{2}|\frac{-1}{2},\ \frac{-3}{2}|\frac{1}{2},\ \frac{-3}{2}|\frac{-3}{2};
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
Li(positiv) \quad &: \quad \frac{3}{2}|1,\ \frac{3}{2}|-1,\ \frac{1}{2}|0,\ \frac{-1}{2}|1,\ \frac{-1}{2}|-1,\ \frac{-3}{2}|0,\\
(negativ) \quad &: \quad \frac{-3}{2}|-1,\ \frac{-3}{2}|1,\ \frac{-1}{2}|0,\ \frac{1}{2}|-1,\ \frac{1}{2}|1,\ \frac{3}{2}|0.
\end{aligned}
$$

Hamiltonmatrizen in dieser ausreduzierten Form:

$$
H_{Na} : \begin{pmatrix}
X & X &&&&&&&&&&&&&& \\
X & X &&&&&&&&&&&&&& \\
&& X & X & X & X &&&&&&&&&& \\
&& X & X & X & X &&&&&&&&&& \\
&& X & X & X & X &&&&&&&&&& \\
&& X & X & X & X &&&&&&&&&& \\
&&&&&& X & X &&&&&&&& \\
&&&&&& X & X &&&&&&&& \\
&&&&&&&& X &&&&&&& \\
&&&&&&&&& X & X & X &&&& \\
&&&&&&&&& X & X & X &&&& \\
&&&&&&&&& X & X & X &&&& \\
&&&&&&&&&&&& X & X & X & \\
&&&&&&&&&&&& X & X & X & \\
&&&&&&&&&&&& X & X & X & \\
&&&&&&&&&&&&&&& X
\end{pmatrix};
$$

$$
H_{Li} : \begin{pmatrix}
X &&&&&&&&&&& \\
& X & X & X &&&&&&&& \\
& X & X & X &&&&&&&& \\
& X & X & X &&&&&&&& \\
&&&& X & X &&&&&& \\
&&&& X & X &&&&&& \\
&&&&&& X &&&&& \\
&&&&&&& X & X & X && \\
&&&&&&& X & X & X && \\
&&&&&&& X & X & X && \\
&&&&&&&&&& X & X \\
&&&&&&&&&& X & X
\end{pmatrix}.
$$

Man erhält für den Gesamteffekt bei parallelen Feldern wesentlich einfachere Hamiltonmatrizen als zuvor.

Literatur

[1] Charles Schwarz: Theory of Hyperfine Structure, Phys.Rev.97, 380 (1954)

[2] John C. Slater: Quantum theory of atomic structure, McGraw-Hill Book Company, Inc. USA 1960

[3] H. Orth: Fine and Hyperfine Structure of the 2^2P Term of ^{7}Li, Z.Physik A 273 (1975)

[4] Peter Zimmermann: Eine Einführung in die Theorie der Atomspektren, Bibliographisches Institut AG, Zürich 1976

[5] A. R. Edmonds: Angular Momentum in Quantum Mechanics, Princeton University Press, New Jersey 1957

[6] Robert W. Schmieder: Matrix Elements of the Quadratic Stark Effect on Atoms with Hyperfine Structure, AJP Volume 40,297 (1972)

[7] E.Schachinger: Spezielle Relativitätstheorie, Vorlesungsskriptum 11.7.1996, TU Graz

[8] T.P.Das: Relativistic Quantum Mechanics of Electrons, Harper & Row, New York 1973

[9] M.Musso: Die Hyperfeinstruktur der Resonanzlinien des Natrium-Atoms in äußeren Feldern, Dissertation, TU-Graz 1990

[10] C.Umfer: Untersuchung der HFS der Resonanzlinien von Lithium-7 in starken Magnetfeldern, Diplomarbeit, TU-Graz 1992

[11] J.R.P.Angel and P.G.H.Sandars: The hyperfine structure Stark effect, Proc.Roy.Soc.A.305,125-138 (1968)

[12] Ewald Rößl: Stark Zeeman Effect of the $2p^2P_{3/2}$ Hyperfine Levels of ^6Li and ^7Li for Perpendicular Fields, Diplomarbeit, TU-Graz 1999

[13] Eugene P. Wigner: Group Theory, Academic Press, New York 1959

[14] Sexl / Urbantke: Relativität, Gruppen, Teilchen, Springer-Verlag Wien-NewYork, 1976

[15] Bernd Thaller: The Dirac Equation, Springer-Verlag Berlin

[16] Thomas Heubrandtner: Die Deutung des senkrechten Stark-Zeeman-Effektes des $3p^2P_{3/2}$-Niveaus von Natrium, Diplomarbeit, TU-Graz 1996