

MASTER

De werking van de cryogene waterstof maser bij sterk b-veld

Maan, A.C.

Award date:
1989

[Link to publication](#)

Disclaimer

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

H445 + H446 (ON)
→ Kl. 4
4 x

**DE WERKING VAN DE
CRYOGENE WATERSTOF MASER
BIJ STERK B-VELD**

Anco Maan juni 1989

Verslag van het afstudeerwerk van A.C. Maan, verricht in de periode van november 1988 tot en met juni 1989 in de vakgroep Theoretische Natuurkunde aan de Technische Universiteit Eindhoven en begeleid door Prof. dr. B.J. Verhaar en Ir. H.T.C. Stoof.

Samenvatting.

De frequentiestabiliteit van de cryogene waterstof maser wordt in belangrijke mate beperkt door botsingen tussen waterstof atomen. Omdat de spintoestanden van de waterstof atomen sterk magneetveld afhankelijk zijn, is de werking van de waterstof maser eveneens afhankelijk van het magneetveld. Onderzocht is of er een essentiële verandering, en zo mogelijk een verbetering, van de frequentiestabiliteit optreedt. Het blijkt dat ook met een magneetveld de frequentiestabiliteit van 10^{-18} , zoals in 1982 door Hardy en Berlinsky voorspeld, niet haalbaar is.

Tijdens het onderzoek is tevens een methode ontwikkeld om inelastische elementen van de verstrooiingsmatrix uit te rekenen tot op eerste orde in de hyperfijn opsplitsing van de 1s grondtoestand.

Inhoud.

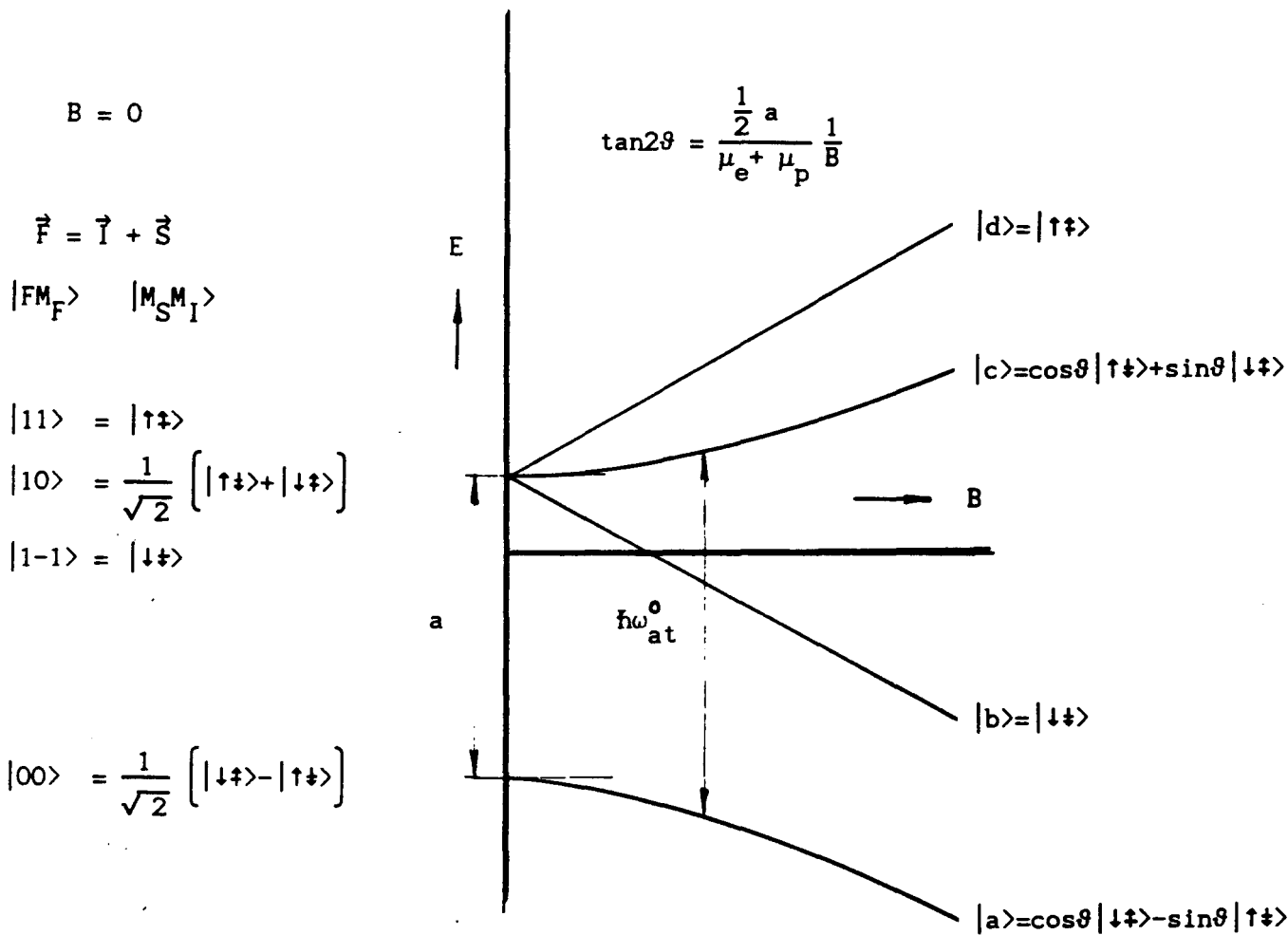
1. Inleiding.	1
2. Werking van de waterstof maser.	7
2.1. Experimentele opstelling.	7
2.2. Frequentieinstabiliteiten van de waterstof maser.	11
2.2.1. Cavity pulling.	11
2.2.2. Verbreding van de atomaire lijn.	14
2.2.2.1. Verbreding door eindige verblijftijd van de atomen in de opslagbol.	14
2.2.2.2. Verbreding door H-H botsingen.	14
2.2.2.3. Verbreding door inhomogeniteiten van het magneetveld.	15
2.2.2.4. Verbreding door botsingen met de wand.	16
2.2.2.5. Doppler verbreding.	17
2.2.3. Verschuiving van de atomaire lijn.	17
2.2.3.1. Verschuiving door botsingen met de wand.	17
2.2.3.2. Verschuiving door H-H botsingen.	19
2.2.3.3. Doppler verschuiving.	19
2.2.4. Spin-exchange cavity tuning.	19
2.2.5. Thermische ruis.	22
3. Botsingen tussen waterstof atomen.	24
3.1. Vergelijking voor de tijdafhankelijkheid van de 1-deeltjes dichtheidsmatrix.	24
3.2. Frequentieverschuiving en -verbreding door botsingen.	33
4. Berekening van de verstrooiingsmatrix.	44
4.1. De eerste orde methode.	45
4.2. De gekoppelde kanalen methode.	74

5. Zelf consistente beschrijving van de werking van de waterstof maser.	77
5.1. De invloed van het waterstof gas op het stralingsveld.	78
5.2. De invloed van het stralingsveld op het waterstof gas.	84
5.3. Is spin-exchange cavity tuning bij $B \neq 0$ mogelijk?	97
6. Resultaten.	99
7. Conclusies.	105
Referenties.	108
Appendix 1.	112
Appendix 2.	114
Appendix 3.	118

1. Inleiding.

De geschiedenis van de maser gaat terug tot omstreeks 1954. In een drietal publicaties kondigen Townes et al. [COR54,COR55,SHI56] de ontwikkeling aan van een nieuw apparaat, de maser, hetgeen staat voor microwave amplification by stimulated emission of radiation. Het betreft een ammoniak maser, die een electromagnetisch signaal kan produceren met een zeer stabiele frequentie. Op basis van het bovengenoemde artikel van Shimoda, Wang en Townes [SHI56] beschrijven Kleppner, Goldenberg en Ramsey in 1962 de werking van de atomaire waterstof maser [COL60,KLE62]. In grote lijnen betekent dit vanuit theoretisch oogpunt dat de elektrische dipool overgang, die in de ammoniak maser plaatsvindt, vervangen wordt door een magnetische dipool overgang. De daardoor in eerste instantie veroorzaakte daling van de intensiteit van de gestimuleerde emissie wordt ruwweg gecompenseerd door de langere wisselwerkingstijd: de gestimuleerde emissie vindt niet plaats door deeltjes in een bundel, maar door atomen in een opslagbol.

De waterstof maser is gebaseerd op waterstof atomen, die gestimuleerde overgangen uitvoeren tussen het c en a niveau van de 1s grondtoestand van waterstof. Bij afwezigheid van een magneetveld komt dit overeen met een overgang tussen het ($F = 1, M_F = 0$) en ($F = 0, M_F = 0$) hyperfijn niveau (zie figuur 1.1).



Figuur 1.1 : De vier hyperfijn niveaus van de H-grondtoestand als functie van het magnetveld. Hierin is a de hyperfijn opsplitsing bij $B = 0$, ω_{at}^0 de atomaire overgangsfrequentie en zijn μ_e en μ_p de magnetische momenten van het electron en het proton.

De frequentiestabiliteit, die hierbij bereikt kan worden, wordt in belangrijke mate beïnvloed door botsingen tussen de waterstof atomen. Deze botsingen veroorzaken namelijk o.a. een verschuiving van de maserlijn. Deze verschuiving hangt af van het aantal botsingen per tijdeenheid dat een atoom ondergaat, en dus van de dichtheid. Een

constante dichtheid zal een constante verschuiving van de maserlijn geven, zodat de frequentiestabiliteit niet wordt beïnvloed. Fluctuaties in de dichtheid zullen echter fluctuaties in de verschuiving opleveren waardoor de frequentiestabiliteit wordt verslechterd. Hiernaast treedt er ook een verbreding op door thermische ruis. Om deze bron van frequentieinstabiliteit te verminderen is een groot maser vermogen en dus een grote dichtheid van stralende atomen noodzakelijk. De dichtheid is echter anderzijds aan een maximum gebonden, omdat bij een te grote dichtheid de maserwerking ophoudt: de fase-coherentie van de stralende atomen wordt door botsingen te snel verstoord. Zonder volledigheid na te streven wordt hier nog een derde oorzaak van frequentieinstabiliteit genoemd: fluctuaties in de gemiddelde verblijftijd van de atomen in de opslagbol. Er wordt in hoofdstuk 2 nog op deze effecten teruggekomen.

De (kamertemperatuur) waterstof maser is de meest stabiele bestaande frequentiestandaard (atoomklok). Hij wordt bijv. reeds toegepast voor tests van de algemene relativiteitstheorie [VES84] en in verband met Very Long Baseline Interferometry [VEM87]. Ook worden plannen ontwikkeld voor gebruik bij interplanetaire navigatie. Dit soort toepassingen gaan tot het uiterste wat betreft de haalbare frequentiestabiliteit. Het is daarom van belang grondig na te gaan door welke factoren de frequentiestabiliteit wordt beperkt en of daarin nog verder verbetering kan worden gebracht.

In 1963 berekent Bender de botsingsverbreding en -verschuiving van de atomaire lijn in een waterstof maser [BEN63]. Dit gebeurt na eerder werk van o.a. Wittke en Dicke [WIT56] en Dalgarno [DAL61] op dit gebied. Het werk van Bender is semiklassiek van opzet en laat de hyperfijn wisselwerking buiten beschouwing, evenals de invloed van de botsing op de baanbeweging van de atomen. Balling, Hanson en Pipkin

[BAL64], die de berekeningen quantummechanisch uitvoeren, nemen de hyperfijn wisselwerking eveneens niet mee in hun beschouwingen. Beide theorieën hebben een, in essentie, identiek resultaat voor de frequentieverschuiving. Deze frequentieverschuiving is weliswaar dichtheidsafhankelijk, maar kan door middel van zogenaamde cavity tuning geheel geëlimineerd worden [CRA67]. Hierbij wordt de frequentieverschuiving, die veroorzaakt wordt door botsingen tussen waterstof atomen, opgeheven door een frequentieverschuiving, die ontstaat door de zogenaamde cavity pulling (zie § 2.2.1).

In 1975 maken Crampton en Wang [CRA75] een semiklassieke berekening, waarin zij de hyperfijn wisselwerking niet verwaarlozen. Deze hyperfijn wisselwerking blijkt een extra bijdrage te geven aan de frequentieverschuiving, die, na cavity tuning, dichtheidsonafhankelijk is. De extra bijdrage aan de frequentieinstabiliteit wordt dan geheel veroorzaakt door fluctuaties in de verblijftijd van de atomen in de opslagbol. Deze bijdrage is bij kamertemperatuur te verwaarlozen. De stabiliteit die met de kamertemperatuur waterstof maser bereikt kan worden is $\Delta\omega/\omega \simeq 10^{-15}$ voor waarnemingstijden van ongeveer 1 uur.

In 1978 stellen Crampton, Phillips en Kleppner [CRA78], evenals Vessot, Levine en Mattison [VES78] de cryogene waterstof maser voor, met als belangrijkste pluspunten o.a. dat bij lage temperaturen de spin-exchange werkzame doorsneden, de thermische ruis en de thermische uitzettingscoëfficiënt van de cavity veel kleiner zijn dan bij kamertemperatuur. Bovendien kunnen de wanden van de opslagbol bedekt worden met superfluïde helium. Berlinsky en Hardy voorspellen in 1982 dat met de cryogene waterstof maser een verbetering in de frequentiestabiliteit bereikt kan worden met een factor 10^3 [BER82].

Bij de berekeningen van Berlinsky en Hardy is echter opnieuw de hyperfijn opsplitsing buiten beschouwing gelaten. Het is bij lage temperaturen niet mogelijk om de botsing semiklassiek te beschrijven, zodat de berekeningen quantummechanisch uitgevoerd dienen te worden. Dit is in 1987 gedaan door Verhaar, Koelman, Stoof, Luiten en Crampton [VER87]. Zij komen tot de conclusie dat de hyperfijn bijdrage, die bij kamertemperatuur te verwaarlozen is, bij lage temperaturen een essentiële rol speelt. Niet alleen zorgt hij ervoor dat er na cavity tuning nog een extra, dichtheidsafhankelijke, bijdrage overblijft, maar tevens is deze bijdrage dermate groot dat door dichtheidsfluctuaties (en door fluctuaties in de verblijftijd van de atomen) het bereiken van een frequentiestabiliteit van 10^{-18} als vrijwel onmogelijk moet worden beschouwd.

Dit uitgangspunt is de belangrijkste motivatie voor het onderzoek. De tot nu toe gerealiseerde waterstof masers werken bij een zeer zwak magneetveld ($B \leq 10^{-6}$ T). De twee betrokken hyperfijn toestanden $|a\rangle$ en $|c\rangle$ vertonen een sterke afhankelijkheid van het magneetveld: bij een veld van de orde 0.05 T zijn ze in het vlak dat ze opspannen ruwweg 45° gedraaid. Dit geeft aanleiding om te veronderstellen dat men door variatie van het magneetveld botsingen tussen waterstof atomen op een heel andere wijze kan laten verlopen, omdat de wisselwerking tussen de deeltjes verandert. Dit betekent dat de verstrooiingsmatrix, en daarmee ook de frequentieverschuiving, een andere vorm krijgt. Dit zou in principe kunnen leiden tot een verhoogde frequentiestabiliteit.

De waterstof maser is ook los van zijn toepassing als frequentiestandaard een zeer interessant fysisch instrument. Hierbij valt te denken aan het waarnemen van spingolven met de waterstof maser, het construeren van een oppervlakte waterstof maser en een

2-foton waterstof maser. De werking van de waterstof maser bij een veel sterker magneetveld dan gebruikelijk, die in dit verslag aan de orde komt, is het eerste van een reeks van dergelijke onderwerpen die de komende jaren in de vakgroep theoretische natuurkunde zullen worden onderzocht.

Hiernaast is gedurende het onderzoek ruim aandacht besteed aan het opzetten van een methode om de verschillende termen, die bijdragen tot de botsingsverschuiving en -verbreding, tot op eerste orde in de hyperfijn wisselwerking uit te rekenen, wat voor inelastische processen een nieuw probleem is. Feitelijke berekeningen zijn uitgevoerd met de gekoppelde kanalen methode en met de bovengenoemde eerste orde aanpak.

Het verslag is als volgt ingedeeld:

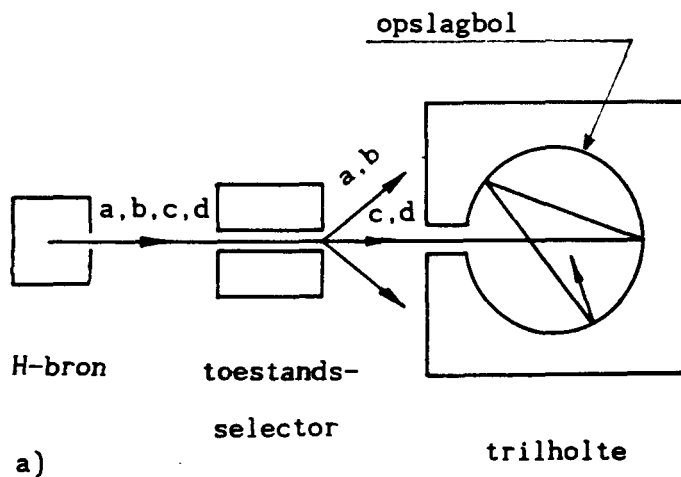
In hoofdstuk 2 wordt de werking van de waterstof maser globaal beschreven. Tevens wordt enige aandacht besteed aan de oorzaken van verschillende frequentieverschuivingen die daarbij optreden. In hoofdstuk 3 worden botsingen tussen waterstof atomen behandeld aan de hand van de zogenaamde quantum Boltzmann vergelijking en worden de botsingsverschuiving en -verbreding uitgedrukt in termen van de verstrooiingsmatrix S . Het uitrekenen van deze S -matrix kan zowel met gekoppelde kanalen als in eerste orde gebeuren. In hoofdstuk 4 wordt in hoofdzaak de eerste orde methode beschreven. Tevens worden uitdrukkingen gegeven voor de S -matrixelementen en de botsingsverschuiving en -verbreding in deze eerste orde benadering. Hoofdstuk 5 behandelt de balansvergelijkingen van de waterstof maser en geeft een uitdrukking voor de totale frequentieverschuiving door botsingen. De hoofdstukken 6 en 7 tenslotte bevatten respectievelijk enige numerieke resultaten en de conclusies.

2. Werking van de waterstof maser.

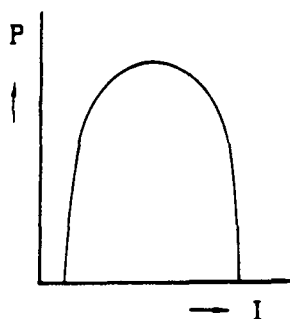
In hoofdstuk 1 zijn drie verschillende mogelijke oorzaken van frequentieinstabiliteit genoemd: botsingen tussen waterstof atomen, thermische ruis en fluctuaties in de verblijftijd van de atomen in de opslagbol. Naast deze drie oorzaken vinden er in de waterstof maser nog andere processen plaats die van invloed zijn op de frequentiestabiliteit. Deze processen zullen in dit hoofdstuk worden toegelicht. Hierbij wordt een onderverdeling gemaakt in processen die al dan niet via cavity pulling de frequentiestabiliteit bepalen. Tot de eerste categorie behoren frequentieverschuivingen en -verbredingen van de atomaire lijn, tot de tweede categorie de thermische ruis. Eerst wordt echter de experimentele opstelling beschreven om verschillende begrippen die in het vervolg gebruikt worden te verduidelijken.

2.1 Experimentele opstelling.

De waterstof maser is een zogenaamde actieve frequentiestandaard. Dat wil zeggen dat de waterstof maser in staat is zelfstandig te oscilleren op de resonantiefrequentie. Dit in tegenstelling tot de passieve frequentiestandaards, waar de resonantie gevoed moet worden door een externe puls [AUD76]. Om een zelf oscillerend systeem te verkrijgen, dat wil zeggen om actieve maserwerking te realiseren, dient een overbezetting gecreëerd te worden van het boven niveau. Dit wordt bereikt met de opstelling die globaal staat weergegeven in figuur 2.1.a.



a)



b)

Figuur 2.1 : a) Schematische weergave van de waterstof maser.

b) Het door de waterstof maser geleverde vermogen als functie van het aantal deeltjes I , dat per tijdeenhed de opslagbol binnenkomt (schematische weergave).

In de waterstof bron wordt moleculair waterstof gedissocieerd. In de gevormde atoombundel zijn alle vier de hyperfijn niveaus van de $1s$ grondtoestand bezet. De atoombundel passeert vervolgens een toestandsselector, in de meeste gevallen een sextupool magneet. Deze magneet creëert een inhomogeen magneetveld (axiaal symmetrisch qua grootte). Dit veld is nul op de as en neemt kwadratisch toe als

functie van de afstand tot de as. Hierdoor worden de hoog veld zoekende atomen in de a en b toestanden van de as afgebogen en uit de bundel verwijderd. De laag veld zoekende atomen in de c en d toestanden daarentegen worden naar de as toegebogen en in de opslagbol gefocuseerd. Op deze wijze is een overbezetting van het hoger gelegen c niveau ($F = 1, M_F = 0$) ten opzichte van het a niveau ($F = 0, M_F = 0$) gecreëerd [KLE62]. Recent is overigens een toestandsselector gerealiseerd die alleen atomen in de c toestand in de opslagbol focuseert [MAT89].

De opslagbol bevindt zich binnen een resonante trilholtte waarvan de TE_{011} mode zeer nauwkeurig op de c \rightarrow a niveau afstand (frequentie ≈ 1420 MHz, golflengte ≈ 21 cm) is afgestemd. Door een uniform homogeen magneetveld aan te leggen, parallel aan het oscillerende magneetveld van de mode, wordt er voor gezorgd dat deze overgang de enige overgang is die meespeelt. Dit constante magneetveld moet enerzijds zo sterk zijn dat het de c \rightarrow a overgang goed scheidt van de b \rightarrow a en de d \rightarrow a overgangen, die kunnen ontstaan door de beweging van de atomen door de inhomogeniteiten in het magneetveld. Anderzijds wordt het magneetveld gewoonlijk zo zwak gekozen dat de magneetveld afhankelijkheid van de overgangsfrequentie een tweede orde effect is (zie figuur 1.1). Dergelijke zwakke magneetvelden ($B \lesssim 10^{-6}$ T), die hiervoor vereist zijn, kunnen alleen gerealiseerd worden indien de opslagbol goed afgeschermd is van het aard magneetveld en andere stoorvelden. De huidige ontwikkelingen met supergeleidende magneten maken het echter mogelijk dat sterkere magneetvelden zeer stabiel gemaakt kunnen worden. Dit houdt in dat er geen beperking meer is tot bovengenoemde

zwakke magneetvelden [HAR81,SIL88,VES88]. Het is dit constante magneetveld dat gedurende het onderzoek gevarieerd is om de invloed ervan op de frequentiestabiliteit van de waterstof maser te onderzoeken.

De waterstof atomen ondergaan een groot aantal botsingen met de wand van de opslagbol, voordat er relaxatie optreedt of voordat de relatieve fase van de twee hyperfijn niveaus verstoord wordt. Deze wand is bij de kamertemperatuur waterstof maser bedekt met teflon en bij de cryogene waterstof maser met superfluïde helium. In de cryogene waterstof maser treedt zelfs praktisch geen relaxatie op door botsingen met de wand. Hierdoor is het mogelijk de waterstof atomen gedurende lange tijd op te sluiten, terwijl zij toch coherent blijven bijdragen aan de maseroscillatie. De waterstof atomen verblijven ruwweg 1 sec in de opslagbol. In deze tijdsduur maken zij 10^4 tot 10^5 botsingen met de wand.

Het microgolf signaal dat via gestimuleerde emissie door de c atomen ontstaat wordt door middel van een pickup loop uit de cavity gekoppeld. Evenals via Ohmse verliezen in de wand en verliezen via de instroomopening voor de waterstof atomen treedt hierbij stralingsenergieverlies op. Dit energieverlies wordt gecompenseerd door de aanvoer van nieuwe c atomen. Er stelt zich een evenwicht in, waarbij een constant harmonisch masersignaal ontstaat. Hierop wordt teruggekomen in hoofdstuk 5.

Voor een nadere beschrijving van de werking van de waterstof maser wordt verwezen naar de literatuur [KLE62,KLE65,BER82,HAR87].

2.2. Frequentieinstabiliteiten van de waterstof maser.

Bij de bespreking van de frequentieeigenschappen van de waterstof maser moet onderscheid gemaakt worden tussen drie verschillende begrippen: nauwkeurigheid, reproduceerbaarheid en stabiliteit. Het eerste begrip, nauwkeurigheid, geeft de overeenkomst aan tussen de frequentie ω_m van de waterstof maser en de frequentie van een geïsoleerd atoom. Reproduceerbaarheid heeft betrekking op de mate waarin de frequenties van verschillende maserexemplaren, of van dezelfde maser bij achtereenvolgend gebruik, van elkaar verschillen. Heel veel toepassingen van de maser zijn gebaseerd op een derde eigenschap: de stabiliteit. Dit begrip heeft betrekking op fluctuaties van de maserfrequentie tijdens het gebruik van de maser. De grootte van deze fluctuaties kan worden gekarakteriseerd door een breedte $\Delta\omega_m$ en een bijbehorende relatieve frequentieinstabiliteit $\Delta\omega_m/\omega_m$. In het vervolg zullen een aantal processen behandeld worden, die fluctuaties in de maserfrequentie veroorzaken. Deze worden hier in het algemeen kwalitatief en globaal uiteen gezet. Een kwantitatieve behandeling zal alleen gegeven worden voor die processen die het belangrijkste blijken te zijn.

2.2.1. Cavity pulling.

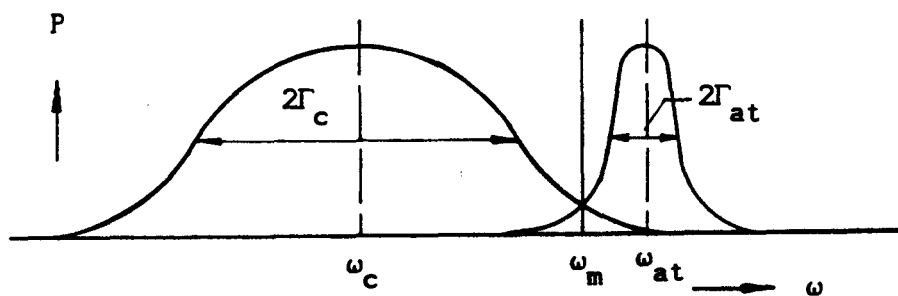
De frequentie, waarmee de waterstof maser oscilleert, is niet identiek aan de frequentie van de atomaire lijn. Dit wordt veroorzaakt door het feit dat de atomaire overgang slechts een van de twee resonators is die het systeem bepalen. De andere resonator is de cavity. De maserfrequentie is hierdoor de resonantiefrequentie van een systeem bestaande uit twee niet-lineair gekoppelde oscillatoren, ieder

met een eigen frequentie. Dit heeft tot gevolg dat de maserfrequentie tussen de atomaire en de cavity frequentie in ligt [KLE62,CRA67]. Dit niet-lineaire verschijnsel wordt cavity pulling genoemd.

De frequentieverschuiving die door cavity pulling veroorzaakt wordt, kan door de volgende relatie weergegeven worden:

$$\frac{1}{\Gamma_{at}} (\omega_m - \omega_{at}) = \frac{1}{\Gamma_c} (\omega_c - \omega_m), \quad (2.1)$$

en wordt afgeleid in hoofdstuk 5. In (2.1) is ω_{at} de frequentie van de atomaire lijn, inclusief de verschuivingen ten opzichte van de frequentie van het geïsoleerde atoom, ω_c de resonantiefrequentie van de cavity en Γ_{at} en Γ_c de breedten van de frequentieprofielen van respectievelijk de atomaire lijn en de trilholtte. Vergelijking 2.1 kan als volgt geïnterpreteerd worden: de maser kiest een frequentie die evenveel af ligt van ω_{at} als van ω_c , gemeten in de respectievelijke breedtes. De cavity pulling relatie is weergegeven in figuur 2.2. Hij speelt een belangrijke rol in verband met de instabiliteit van de maser, zoals in de volgende hoofdstukken uiteengezet zal worden.



Figuur 2.2 : De cavity pulling relatie. Indien beide profielen even hoog getekend worden, bevindt de maserfrequentie zich op het snijpunt van beide profielen.

Uit de cavity pulling relatie blijkt dat verloop in de cavity frequentie ω_c een verschuiving in de maserfrequentie ω_m tot gevolg heeft. Om deze verschuiving te minimaliseren dient de verhouding Q_c/Q_{at} ($= (\omega_c/2\Gamma_c)/(\omega_{at}/2\Gamma_{at}) \approx \Gamma_{at}/\Gamma_c$) klein te zijn. Dit houdt in dat de kwaliteitsfactor van de atomaire lijn Q_{at} groot, dus de atomaire lijnbreedte klein dient te zijn. Het voorgaande suggereert tevens dat Q_c zo klein mogelijk gekozen zou moeten worden. Vanuit het oogpunt van de cavity pulling relatie is dit inderdaad zo. Uiteraard moet Q_c echter minimaal zo groot zijn, dat wil zeggen de verliezen zo klein, dat de drempelwaarde van de atomaire bundel flux, waarboven zelfstandige maseroscillatie mogelijk is, nog voldoende ver beneden de maximale waarde ligt, waar de coherentie tussen de stralende atomen te snel verloren gaat (zie figuur 2.1.b). In de praktijk is Q_c/Q_{at} van de orde 10^{-5} voor de kamertemperatuur maser en 10^{-7} voor de cryogene maser. Uit de cavity pulling relatie blijkt dat ook fluctuaties in Q_c en Q_{at} invloed hebben op de maserfrequentie. Laatstgenoemde fluctuaties komen later aan de orde (zie § 2.2.2). In de literatuur zijn nergens schattingen gevonden van de fluctuaties in Q_c . Vermoedelijk zijn deze verwaarloosbaar [CRA89]. Een verloop in de atomaire frequentie heeft eveneens een verschuiving in de maserfrequentie tot gevolg. Deze verschuiving wordt geminimaliseerd door de atomaire frequentie zo stabiel mogelijk te maken en te compenseren via spin-exchange cavity tuning (zie § 2.2.4). De oorzaken van verbreding en verschuiving van de atomaire lijn komen in de volgende subparagrafen aan de orde.

2.2.2. Verbreding van de atomaire lijn.

2.2.2.1. Verbreding door eindige verblijftijd van de atomen in de opslagbol.

De eindige verblijftijd van de atomen in de opslagbol geeft via de onzekerheidsrelatie van Heisenberg aanleiding tot een frequentieverbreiding. Hierop wordt in § 5.2 nog teruggekomen. Deze frequentieverbreiding wordt in het vervolg aangegeven met T_b^{-1} , waarbij T_b de gemiddelde verblijftijd is van de atomen in de opslagbol. Deze verblijftijd hangt af van de temperatuur en dichtheid van de atomen, het volume van de opslagbol en de grootte en constructie van de instroomopening. De grootte T_b^{-1} , volgens al eerder genoemde gegevens van de grootte orde 1 sec^{-1} , vormt een van de twee belangrijke bijdragen aan de verbreding van de atomaire lijn.

2.2.2.2. Verbreding door H-H botsingen.

Botsingen tussen waterstof atomen onderling (zogenaamde spin-exchange botsingen) dragen bij aan de verbreding van de atomaire lijn, omdat door botsingen de fase-coherentie van de stralende atomen wordt verstoord. Dit verkort de tijd waarin de atomen coherent bijdragen aan de maserwerking. Deze bijdrage aan de atomaire lijnbreedte wordt in de praktijk via de keuze van de waterstof bundel flux zodanig ingesteld dat hij zowel bij de kamertemperatuur als bij de cryogene maser van dezelfde grootte orde is als de bijdrage ten gevolge van de eindige verblijftijd van de atomen in de opslagbol. Omdat deze verbreding evenredig is met een $n_H \langle v \sigma \rangle$ -achtige term ($v =$ relatieve snelheid en $\sigma =$ werkzame doorsnede) en omdat de typische

$\langle v\sigma \rangle$ waarden bij cryogene temperaturen een factor 10^3 kleiner zijn, kan de atomaire dichtheid n_H met dezelfde factor vergroot worden. Dit maakt het mogelijk het totale uitgestraalde vermogen veel groter en dus de thermische ruis veel kleiner te maken (zie § 2.2.5). De spin-exchange botsingen komen in het vervolg uitgebreid aan bod.

2.2.2.3. Verbreiding door inhomogeniteiten van het magneetveld.

Magneetveld inhomogeniteiten kunnen op drie verschillende wijzen bijdragen aan de verbreiding van de atomaire lijn. Twee bijdragen zijn afkomstig van inhomogeniteiten van het statische magneetveld. De derde bijdrage wordt veroorzaakt door inhomogeniteiten van het oscillerende veld.

Bewegingen van een atoom in een inhomogeen magneetveld met inhomogeniteiten loodrecht op het constante homogene veld zorgen er voor dat het atoom effectief een in de tijd variërend loodrecht magneetveld waarneemt. Aan dit in de tijd variërende magneetveld kan een frequentiespectrum worden toegekend. Dit frequentiespectrum kan in de praktijk ongeveer overeenkomen met de overgangsfrequentie van een $c \rightarrow d$ of $c \rightarrow b$ overgang, zodat deze overgangen geïnduceerd kunnen worden. Dit verkort de tijd waarin de atomen coherent kunnen bijdragen aan het masersignaal, en zorgt derhalve voor een verbreiding van de atomaire lijn.

Inhomogeniteiten van het magneetveld evenwijdig aan het constante homogene veld hebben eveneens gevolgen, omdat de stralende atomen er door uit fase raken (transversale relaxatie): de atomen bewegen random en hebben alle een verschillende historie in de opslagbol. Bij een zwak constant homogeen magneetveld levert dit een te verwaarlozen

effect. Bij een sterker magneetveld zal dit effect echter toenemen, omdat de B-afhankelijkheid van de c-a niveauafstand in hoofdzaak lineair zal worden.

Het derde effect wordt veroorzaakt door loodrechte inhomogeniteiten in het oscillerende veld. Een atoom dat beweegt door een inhomogeen oscillerend magneetveld zal een magneetveld waarnemen met een frequentie die de som of het verschil is van de frequentie van het aangelegde oscillerende veld en de frequentie die veroorzaakt wordt door de beweging in het inhomogene veld. Hierdoor kunnen d-a en b-a overgangen ontstaan.

2.2.2.4. Verbreding door botsingen met de wand.

Alleen de verbreding in de cryogene maser wordt hier bekeken. Hierin is het effect van botsingen met de wand bijzonder gering door de bedekking met ^4He . Het effect van (in)elastische botsingen met de wand op de stralingseigenschappen van het atoom is verwaarloosbaar. Wel treedt een significante verbreding op door de kans dat een waterstof atoom bij de botsing blijft plakken. De hyperfijn opsplitsing voor geadsorbeerde atomen is wat verschoven, waardoor een verschuiving optreedt van de atomaire lijn (zie § 2.2.3.1) en, door de statistische verdeling over de verblijftijden, een verbreding. Deze verbreding is in de cryogene waterstof maser in tegenstelling tot de kamertemperatuur maser goed reproduceerbaar en stabiel.

2.2.2.5. Doppler verbreding.

In het kader van gestimuleerde emissie en absorptie hangt het Doppler effect samen met de beweging van de atomen in een elektromagnetisch veld met het karakter van een lopende golf. In de opslagbol heerst echter in zeer goede benadering een staande golf. Dat wil zeggen dat het oscillerende veld op iedere plaats in de opslagbol dezelfde fase heeft. Een atoom dat door de opslagbol heen beweegt "ziet" derhalve dezelfde frequentie van het oscillerende veld als een stilstaand atoom op het v^2/c^2 2^e orde relativistische effect na. Daardoor is het eerste orde Doppler effect afwezig. Energieverliezen, waardoor lopende golven geïntroduceerd worden, veroorzaken wel een eerste orde Doppler verbreding, maar zijn te verwaarlozen.

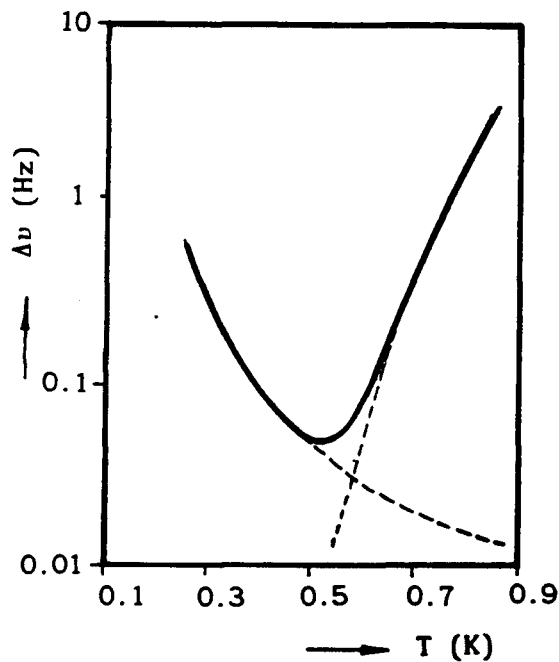
2.2.3. Verschuiving van de atomaire lijn.

2.2.3.1. Verschuiving door botsingen met de wand.

Botsingen van een atoom met de wand zorgen ervoor dat de elektronenwolk van het atoom verstoord raakt. De ligging van de hyperfijn niveaus hangt af van de electron waarschijnlijkheidsdichtheid ter plaatse van het proton en verandert dus. De frequentieverschuiving, die hierbij optreedt, hangt af van de eigenschappen van het materiaal waarmee de wand van de opslagbol bedekt is. In de kamertemperatuur maser is dit teflon. Dit materiaal zorgt voor een slecht reproduceerbare wandverschuiving.

De cryogene waterstof maser vertoont naast een wandverschuiving/verbreding eveneens een drukverschuiving/verbreding. Deze laatste verschuiving wordt veroorzaakt door botsingen van

waterstof atomen met ^4He atomen die uit het superfluïde helium ontsnapt zijn. Bij afnemende temperatuur neemt de tijd dat waterstof atomen zich op het oppervlak bevinden toe. De wandverschuiving zal hierdoor toenemen. De drukverschuiving zal echter, doordat een geringer aantal helium atomen zich in het volume bevindt, afnemen. Er treedt nu een minimum op in de frequentieverschuiving bij 0.52 K. Dit gedrag staat weergegeven in figuur 2.3. Fluctuaties in de temperatuur hebben in dit punt de geringste invloed op de frequentieverschuiving. Om die reden wordt de cryogene waterstof maser bedreven bij 0.52 K [BER82].



Figuur 2.3 : De wand- en drukverschuiving als functie van de temperatuur. De wand van de opslagbol is bedekt met superfluïde ^4He en heeft een diameter van 15 cm [BER82].

2.2.3.2. Verschuiving door H-H botsingen.

Botsingen tussen waterstof atomen onderling dragen bij tot een verschuiving van de atomaire lijn (de zogenaamde spin-exchange verschuiving), omdat bij een botsing een plotselinge verandering $\Delta\varphi$ optreedt in het faseverschil $e^{i(\epsilon_c - \epsilon_a)t/\hbar}$ van de coëfficiënten in de superpositie

$$\dots e^{-i\epsilon_a t/\hbar} |a\rangle + \dots e^{-i\epsilon_c t/\hbar} |c\rangle \quad (2.2)$$

van de $|c\rangle$ en de $|a\rangle$ toestand. Een zeker aantal botsingen N per tijdeenheid leidt dus tot een extra Bohr-frequentie $\Delta\omega_{ac} = d\varphi/dt = N\Delta\varphi$. Deze frequentieverschuiving is de belangrijkste in de waterstof maser en zal in de volgende hoofdstukken uitgebreid behandeld worden.

2.2.3.3. Doppler verschuiving.

Voor de verschuiving van de atomaire lijn als gevolg van het Doppler effect geldt hetzelfde als voor de door het Doppler effect veroorzaakte frequentieverbreiding. Dat wil zeggen dat het eerste orde effect afwezig is, terwijl het tweede orde relativistische effect te verwaarlozen is.

2.2.4. Spin-exchange cavity tuning.

Het is gebleken dat van alle tot nu toe behandelde bronnen van instabiliteit van de maserfrequentie er twee overheersend zijn:

- Fluctuaties in de atomaire lijnbreedte die via de cavity pulling relatie doorwerken in ω_m . Hierbij moet met name gedacht worden

aan fluctuaties in de flux van de binnenkomende waterstof atomen die aanleiding geven tot een fluctuerende (dichtheidsafhankelijke) botsingsverbreding.

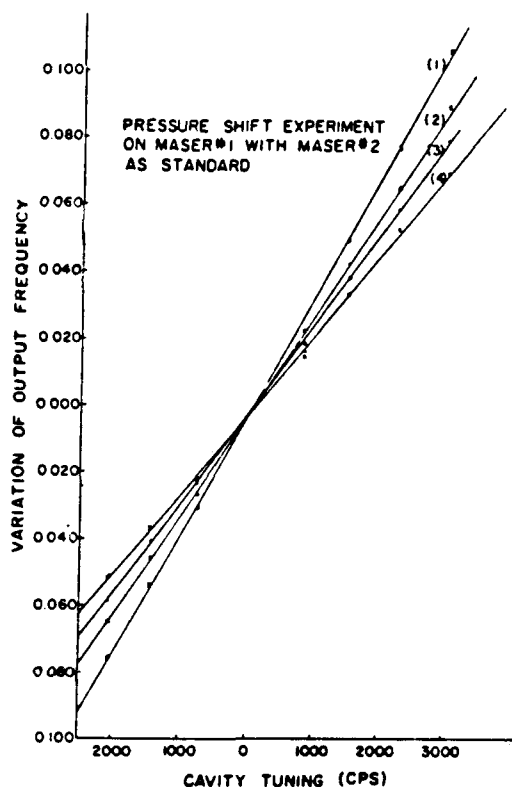
- Fluctuaties in ω_{at} die een gevolg zijn van fluctuaties in de (dichtheidsafhankelijke) botsingsverschuiving.

Tot voor kort veronderstelde men dat het mogelijk was deze twee overheersende effecten ongedaan te maken door ze tegen elkaar te laten wegvallen via een geschikte methode van cavity tuning: de zogenaamde spin-exchange cavity tuning. In essentie is het idee dat de trilholte "verkeerd" wordt afgestemd met precies de juiste verschilfrequentie om de twee genoemde fluctuaties tegen elkaar te laten wegvallen.

De methode werkt als de spin-exchange frequentieverschuiving van de atomaire lijn evenredig is met Γ_{at} , afgezien van een voldoende stabiele (dichtheidsonafhankelijke) term. In dat geval geldt voor de som van de cavity pulling verschuiving en de botsingsverschuiving in essentie:

$$\Delta\omega_m = \left\{ \frac{1}{\Gamma_c} (\omega_c - \omega_{at}) + \alpha \right\} \Gamma_{at}. \quad (2.3)$$

Bij een meer willekeurige afstemming van de cavity zal $\Delta\omega_m$ variëren over een relatief groot gebied bij variëren van Γ_{at} (bijvoorbeeld door de bundelflux tussen twee zeer verschillende waarden te variëren, binnen het werkingsgebied van de maser, zie figuur 2.1.b). Deze variatie van $\Delta\omega_m$ kan worden vastgesteld door vergelijking met een tweede (referentie) waterstof maser. Door dit te herhalen voor verschillende ω_c waarden kan een ω_c gevonden worden waarvoor $\Delta\omega_m$ stabiel is onder fluctuaties in Γ_{at} . Voor een experimenteel voorbeeld zie figuur 2.4 [VAN64].



Figuur 2.4 : Variatie van de output frequentie van de H-maser tegen de cavity tuning voor vier verschillende waarden van de bundelflux [VAN64].

Deze spin-exchange cavity tuning methode werkt uitstekend als de spin-exchange frequentieverschuiving op dezelfde manier van de dichtheid afhangt als de frequentieverschuiving door cavity pulling. Theoretisch kan men inzien (zie hoofdstuk 5) dat dit het geval is als bij de quantummechanische beschrijving van de H-H botsingen het effect van de hyperfijn opsplitsing van de a, b, c en d niveaus verwaarloosd kan worden. Uit eerdere publicaties [VER87, KOE88] blijkt dat dit bij de kamertemperatuur maser inderdaad kan. De fluctuaties in ω_m ten gevolge van het niet-gecompenseerde deel van de frequentieverschuivingen blijkt klein te zijn ten opzichte van de

thermische ruis in de maserfrequentie (zie § 2.2.5) en mag dus inderdaad weggelaten worden. Bij de cryogene waterstof maser is de thermische ruis in ω_m ruwweg een factor 10^3 kleiner. Daarop is de schatting van de verbeterde stabiliteit van deze maser gebaseerd. Zoals in hoofdstuk 1 is vermeld, is uit berekeningen [VER87,KOE88] gebleken dat de niet-gecompenseerde hyperfijn geïnduceerde frequentieverschuiving in de cryogene maser het overheersende effect is. Spin-exchange cavity tuning zal in de volgende hoofdstukken op een meer expliciete wijze behandeld worden.

2.2.5. Thermische ruis.

De hierboven behandelde frequentieverbreedingen en -verschuivingen leiden tot een maserfrequentie, die weliswaar in de tijd kan verlopen, maar die in principe op elk moment oneindig scherp is. Er treden echter een tweetal processen op waardoor de maserlijn zelf verbreed wordt. Ten eerste wordt de stabiliteit van de maser beïnvloed door thermische ruis in de cavity. Deze bijdrage wordt gegeven door [HAR81,BER82]:

$$\frac{\Delta\omega_m}{\omega_m} = \frac{1}{Q_{at}} \left(\frac{k_B T}{2P\tau} \right)^{1/2} . \quad (2.4)$$

Hierin is Q_{at} de kwaliteitsfactor van de atomaire lijn, k_B de constante van Boltzmann, T de temperatuur, P het vermogen dat de atomen samen afgeven aan de cavity mode en τ de waarnemingstijd van het experiment (de stabiliteit van de maser is afhankelijk van de

tijdsduur waarover hij wordt waargenomen [HAR81,BER82]). De tweede ruisbijdrage in de uiteindelijke output frequentie wordt veroorzaakt door ruis in de ontvanger van het signaal. Het blijkt dat de tijdafhankelijkheid van deze ruisbijdrage $\sim 1/\tau$ is en dat deze bijdrage voor $\tau > 10000$ sec kleiner is dan de eerste bijdrage (2.4).

3. Botsingen tussen waterstof atomen.

Zoals in hoofdstuk 2 is vermeld, spelen botsingen tussen waterstof atomen onderling een essentiële rol met betrekking tot de frequentiestabiliteit die met de waterstof maser bereikt kan worden. In dit hoofdstuk wordt de afleiding gegeven van een methode om de bijdrage van deze botsingen tot de verschuiving en verbreding van de atomaire frequentie te kunnen berekenen. Twee aspecten zijn daarbij van belang: a) het correct meenemen van identieke-deeltjes aspecten (het vermijden van dubbeltellingen), b) het in rekening brengen van een extra magneetveld.

Uitgangspunt hierbij is de Liouville-Von Neumann vergelijking. Hieruit wordt in grote lijnen de quantum Boltzmann vergelijking afgeleid, aan de hand waarvan uitdrukkingen worden verkregen voor de botsingsverbreding en -verschuiving in de waterstof maser. De afleiding van de quantum Boltzmann vergelijking is in de literatuur reeds regelmatig aan de orde geweest [HES67, TRO83, KOE85, STO86, LUI87]. Daarom wordt hier vooral de nadruk gelegd op de analogie die bestaat tussen de klassieke en quantummechanische vergelijking.

3.1. Vergelijking voor de tijdafhankelijkheid van de 1-deeltjes dichtheidsmatrix.

De eigenschappen van een willekeurig fysisch systeem kunnen in de quantummechanica worden beschreven met behulp van een dichtheidsoperator. In dit geval is er sprake van een systeem van N identieke bosonen (waterstof atomen, $N \approx 10^{10} - 10^{12}$) met een dichtheidsoperator $\rho^N(t)$. Het analogon van de dichtheidsoperator in de

klassieke mechanica wordt gegeven door de dichtheidsfunctie $\rho^N(pqt)$ in de faseruimte. Deze dichtheidsfunctie is afhankelijk van de plaats en impuls van de deeltjes en van de tijd.

In de praktijk gaat de interesse niet uit naar N-deeltjes observabelen, maar naar k-deeltjes observabelen ($k \ll N$). Vaak zal k gelijk zijn aan 1 of 2. In de waterstof maser gaat het met name om de tijdafhangelijkheid van de magnetisatie van het atomaire waterstof gas in de opslagbol, met andere woorden de verwachtingswaarde van de som van alle atomaire magnetische momenten ($k = 1$). Een k-deeltjes observabele is als volgt te schrijven:

$$A^k = \sum_{(i_1 \dots i_k)} a(i_1 \dots i_k). \quad (3.1)$$

De sommatie heeft plaats over alle grepen van k gehele getallen uit 1 tot en met N. Omdat er uitgegaan wordt van identieke deeltjes hebben alle a-termen dezelfde vorm. Elk argument i van a staat voor $p_i q_i$. De verwachtingswaarde van A^k wordt nu verkregen door de integraal over de faseruimte te nemen van het product van A^k met $\rho^N(pqt)$:

$$\langle A^k \rangle_t = \int dp_1 dq_1 \dots dp_N dq_N A^k \rho^N(pqt). \quad (3.2)$$

Het quantummechanische equivalent van (3.2) bestaat uit het nemen van het spoor over N deeltjes van het product van A^k en $\rho^N(t)$:

$$\langle A^k \rangle_t = \text{Tr}_{1 \dots N} \left[A^k \rho^N(t) \right]. \quad (3.3)$$

Uit (3.2) en (3.3) blijkt dat de N-deeltjes dichtheidsfunctie en de N-deeltjes dichtheidsoperator veel meer informatie bevatten dan

relevant is voor de beschrijving van een k-deeltjes observabele. Zij geven namelijk ook informatie over correlaties met de overige N-k deeltjes die niet van belang zijn. Daarom wordt in (3.2) eerst de integraal uitgevoerd over deze N-k deeltjes:

$$F^{(k)}(p_1 q_1 \dots p_k q_k t) = \frac{N!}{(N-k)!} \int dp_{k+1} dq_{k+1} \dots dp_N dq_N \rho^N(pqt). \quad (3.4)$$

De voorfactor is toegevoegd om $F^{(k)}(t)$ de gewenste normering te geven. De gereduceerde k-deeltjes dichtheidsfunctie $F^{(k)}(t)$ bevat precies de juiste hoeveelheid informatie om elke k-deeltjes observabele te behandelen. De verwachtingswaarde van een k-deeltjes observabele wordt namelijk gegeven door

$$\langle A^k \rangle_t = \int dp_1 dq_1 \dots dp_k dq_k a F^k(p_1 q_1 \dots p_k q_k t). \quad (3.5)$$

In de quantummechanica komt het nemen van de integraal over de N-k deeltjes overeen met het nemen van het spoor over N-k deeltjes. Analoog aan het klassieke beeld wordt de gereduceerde k-deeltjes dichtheidsoperator ingevoerd:

$$F^{(k)}(t) = \frac{N!}{(N-k)!} \text{Tr}_{k+1, \dots, N} \left[\rho^N(t) \right]. \quad (3.6)$$

De verwachtingswaarde van een k-deeltjes observabele wordt dan gegeven door

$$\langle A^k \rangle_t = \text{Tr}_{1, \dots, k} \left[a F^k(t) \right]. \quad (3.7)$$

De tijdontwikkeling van de verwachtingswaarde van een k-deeltjes observabele wordt derhalve bepaald door de tijdontwikkeling van $F^{(k)}(t)$. Deze kan worden afgeleid uit de tijdontwikkeling van $\rho^N(t)$. In de klassieke statistische mechanica wordt de tijdontwikkeling van de dichtheidsfunctie gegeven door de Liouville vergelijking:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho^N(pqt) = \left\{ H^N, \rho^N(pqt) \right\}. \quad (3.8)$$

Hierin is H^N de Hamiltoniaan van het N-deeltjes systeem, terwijl de haakjes in het rechterlid Poisson haken zijn. Door nu aan de linker- en rechterzijde de integraal over N-k deeltjes te nemen ontstaat, onder aanname dat H^N alleen 1- en 2-deeltjes termen bevat, een vergelijking voor $\partial F^{(k)}(t)/\partial t$ in termen van $F^{(k)}(t)$ zelf en $F^{(k+1)}(t)$, met andere woorden een hiërarchische reeks vergelijkingen voor $k = 1 \dots N$ (de zogenaamde BBCKY-hiërarchie). In de quantummechanica wordt de Liouville vergelijking vervangen door de Liouville-Von Neumann vergelijking:

$$\frac{d}{dt} \rho^N(t) = \frac{1}{i\hbar} \left[H^N, \rho^N(t) \right], \quad (3.9)$$

waarin H^N de quantummechanische Hamilton operator is en de haken in het rechterlid een commutator voorstellen. Het nemen van het spoor aan beide zijden van de vergelijking levert, weer onder aanname dat H^N alleen 1- en 2-deeltjes termen bevat, de BBCKY-hiërarchie. Alleen de tijdontwikkeling van $F^{(1)}(t)$ is van belang, omdat de interesse uitgaat naar 1-deeltjes observabelen, zoals de coherentie tussen het a en c niveau en de bezettingsgraden van deze niveaus. De hiërarchie van vergelijkingen wordt afgebroken met de zogenaamde moleculaire chaos aanname, waarmee $F^{(2)}(t)$ kan worden uitgedrukt in $F^{(1)}(t)$. In essentie

wordt hierbij verondersteld dat de correlaties tussen elk paar deeltjes zodanig zijn dat hun asymptotische toestanden (op grote onderlinge afstand en lang voor de botsing) ongecorrleerd zijn [KOE85]. De gereduceerde 2-deeltjes dichtheidsoperator is in die limiet te schrijven als een product van gereduceerde 1-deeltjes dichtheidsoperatoren. Hieruit volgt de quantum Boltzmann vergelijking, die de tijdontwikkeling beschrijft van de gereduceerde 1-deeltjes dichtheidsoperator [TRO83,KOE85,STO86,LUI87]:

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{d}{dt} F_{kk'}^{(1)} - (E_k - E_{k'}) F_{kk'}^{(1)} = \\
 \sum_{lmn} (T_{kl,mn}^{id} F_{mk'}^{(1)} F_{nl}^{(1)} - F_{km}^{(1)} F_{ln}^{(1)} T_{mn,k'l}^{id\dagger}) + \\
 \frac{1}{2} \sum_{\substack{lmn \\ m'n'}} \left[\frac{1}{E_{mn} - E_{k'l} - i0} - \frac{1}{E_{m'n'} - E_{kl} + i0} \right] T_{kl,m'n'}^{id} F_{m'm}^{(1)} F_{n'n}^{(1)} T_{mn,k'l}^{id\dagger}.
 \end{aligned}
 \tag{3.10}$$

Hierbij is voor het gemak een representatie van $F^{(1)}(t)$ gekozen op basis van de eigenvectoren van H^1 , de Hamiltoniaan die betrekking heeft op een 1-deeltjes systeem. De basisvectoren worden aangeduid met $|k\rangle = |\vec{p}_k \kappa\rangle$. Hierin zijn \vec{p}_k de impulsen van de verschillende basistoestanden, terwijl κ de daarbij behorende inwendige toestanden (in dit geval a, b, c, d) voorstellen. Er geldt dus:

$$H^1 |k\rangle = \left[\frac{p_k^2}{2m_H} + \epsilon_\kappa \right] |k\rangle = E_k |k\rangle.
 \tag{3.11}$$

waarin m_H de massa van het waterstof atoom is, ϵ_κ de energie van de inwendige toestand κ . In (3.10) staat E_{kl} voor $E_k + E_l$.

Relatie 3.10 is een vergelijking voor discrete impulsen. Er zijn hierbij periodieke randvoorwaarden verondersteld met periode L in x , y en z . Aan het einde van de afleiding wordt de overgang van discrete impulsen naar continue impulsen gemaakt door de limiet $L \rightarrow \infty$ te nemen.

Botsingen tussen waterstof atomen zijn in (3.10) vertegenwoordigd door middel van de T(ransition)-matrix. Deze matrix bevat in essentie de waarschijnlijkheidsamplitude $T_{kl,mn}$ voor de overgang van l -deeltjes toestanden m,n naar l -deeltjes toestanden k,l bij een botsing tussen twee deeltjes. De gesymmetriseerde T-matrix, die gebruikt moet worden voor identieke bosonen, wordt aangeduid met $T_{kl,mn}^{id}$:

$$T_{kl,mn}^{id} = T_{kl,mn} + T_{kl,nm}. \quad (3.12)$$

De waterstof maser is bij verwaarlozing van inhomogene velden (zie hoofdstuk 2) een ruimtelijk homogeen systeem. Op grond van translatie symmetrie kan bewezen worden dat de gereduceerde l -deeltjes dichtheidsoperator diagonaal is in de impuls, hetgeen (3.10) aanzienlijk vereenvoudigt [TRO83].

De waterstof atomen voeren relatief veel elastische botsingen uit met de wand van de opslagbol waardoor er een thermisch evenwicht ontstaat waarbij de kinetische energieën van de atomen aan de Maxwell-Boltzmann verdeling voldoen, die correspondeert met de wand temperatuur. Inelastische botsingen tussen waterstof atomen onderling komen zo weinig voor dat de spins natuurlijk geen evenwichtsverdeling bereiken. Daarop is de maserwerking juist gebaseerd.

Er geldt dan voor de gereduceerde 1-deeltjes dichtheidsoperator:

$$F_{kk'}^{(1)} = N_H \rho_{\kappa\kappa'} p(\vec{p}_k) \delta_{\vec{p}_k \vec{p}_k'} \quad (3.13)$$

waarin N_H het aantal waterstof atomen is, $\rho_{\kappa\kappa'}$ de 1-deeltjes dichtheidsmatrix voor de inwendige toestanden κ en κ' de Maxwell-Boltzmann verdeling. Vergelijking 3.13 wordt gesubstitueerd in (3.10). Tevens wordt gebruik gemaakt van translatie en Galilei symmetrie voor de botsing om de T-matrix uit te drukken in relatieve impulsen:

$$T_{kl,mn}^{\text{id}} = -\frac{4\pi\hbar^2}{m_H L^3} f_{\kappa\lambda,\mu\nu}^{\text{id}}(\vec{q}, \vec{q}') \delta_{\vec{p}_k + \vec{p}_l, \vec{p}_m + \vec{p}_n} \quad (3.14)$$

waarin zodanige factoren afgesplitst zijn dat de overblijvende factor f in de limiet $L \rightarrow \infty$ overeenkomt met de gebruikelijke verstrooiingsamplitude. In (3.14) zijn \vec{q}' en \vec{q} de relatieve impulsen van de deeltjes voor en na de botsing:

$$\begin{aligned} \vec{p}_k &= \frac{1}{2} \vec{P} + \vec{q}, & \vec{p}_m &= \frac{1}{2} \vec{P}' + \vec{q}', \\ \vec{p}_l &= \frac{1}{2} \vec{P} - \vec{q}, & \vec{p}_n &= \frac{1}{2} \vec{P}' - \vec{q}'. \end{aligned} \quad (3.15)$$

waarbij uit impulsbehoud voor de totale impuls volgt dat $\vec{P} = \vec{P}'$. Nadat (3.13) en (3.14) gesubstitueerd zijn in (3.10) volgt, na overgang op continue impulsen:

$$\begin{aligned}
& i\hbar \frac{d}{dt} \rho_{\kappa\kappa'} - (\epsilon_{\kappa} - \epsilon_{\kappa'}) \rho_{\kappa\kappa'} = \\
& - \frac{4\pi\hbar^2}{m_H} n_H \sum_{\lambda\mu\nu} \int d\vec{q} P_{\text{rel}}(\vec{q}) \left[f_{\kappa\lambda, \mu\nu}^{\text{id}}(\vec{q}, \vec{q}') \rho_{\mu\kappa'} \rho_{\nu\lambda} - \right. \\
& \qquad \qquad \qquad \left. \rho_{\kappa\mu} \rho_{\lambda\nu} f_{\kappa', \lambda, \mu\nu}^{\text{id}*}(\vec{q}, \vec{q}') \right] \\
& + \frac{2i\hbar^2}{m_H} n_H \sum_{\substack{\lambda\mu\nu \\ \mu'\nu'}} \int d\vec{q} \int d\vec{q}' P_{\text{rel}}(\vec{q}') \delta\left[\frac{q'^2 - q^2}{m_H} + \epsilon_{\mu'\nu'} - \epsilon_{\kappa\lambda}\right] \cdot \\
& f_{\kappa\lambda, \mu'\nu'}^{\text{id}}(\vec{q}, \vec{q}') \rho_{\mu'\mu} \rho_{\nu'\nu} f_{\kappa', \lambda, \mu\nu}^{\text{id}*}(\vec{q}, \vec{q}'), \tag{3.16}
\end{aligned}$$

met daarin de atomaire dichtheid $n_H = N_H/L^3$ en de Maxwell-Boltzmann verdeling voor relatieve impulsen:

$$P_{\text{rel}}(\vec{q}) = (\pi m_H kT)^{-3/2} e^{-q^2/m_H kT}. \tag{3.17}$$

De verdere afleiding bestaat uit drie stappen.

Tot hiertoe is alleen gebruik gemaakt van translatie en Galilei symmetrie voor een 2-deeltjes botsing en nog niet van rotatie symmetrie. Om gebruik te kunnen maken van eigenschappen van de wisselwerking onder diverse rotatiegroepen (zie § 3.2) is het handig over te gaan van de tot nu toe gebruikte impuls basis naar een impulsmoment basis. De verstrooiingsamplitude f gaat daarbij in essentie over in een element van de S(cattering)-matrix:

$$f_{\kappa\lambda,\mu\nu}^{\text{id}}(\vec{q},\vec{q}') = \frac{2\pi\hbar}{i\sqrt{qq'}} \sum_{\ell m} \sum_{\ell' m'} i^{\ell'-\ell} Y_{\ell',m'}^*(\hat{q}') Y_{\ell m}(\hat{q}) \cdot$$

$$\left\{ \left[S_{\kappa\lambda\ell m,\mu\nu\ell',m'}(q') - \delta_{\kappa\lambda\ell m,\mu\nu\ell',m'} \right] + \right.$$

$$\left. (-1)^{\ell'} \left[S_{\kappa\lambda\ell m,\nu\mu\ell',m'}(q') - \delta_{\kappa\lambda\ell m,\nu\mu\ell',m'} \right] \right\}. \quad (3.18)$$

Hierin is $Y_{\ell m}(\hat{q})$ een bolfunctie en $\hat{q} = \vec{q}/|\vec{q}| = \vec{q}/q$.

De tweede stap bestaat uit het splitsen van de integralen over de impulsen \vec{q} en \vec{q}' in een integraal over de richting en een integraal over de grootte van de impuls. De integralen over \hat{q} en \hat{q}' kunnen geëlimineerd worden vanwege de orthonormaliteit van de bolfuncties. De integraal over q' kan geëlimineerd worden door gebruik te maken van de δ -functie voor energiebehoud, terwijl de integraal over q samen met een factor $4\pi P_{\text{rel}}(\vec{q})$ uit de integrand een thermische middeling over alle mogelijke relatieve impulsen inhoudt.

De derde stap tenslotte bestaat uit het invoeren van een basis van gesymmetriseerde (en genormeerde) 2-deeltjes toestanden. Hiervan zijn de basisvectoren als volgt gedefiniëerd:

$$|q\ell m \{\alpha\beta\}\rangle = \frac{|q\ell m \alpha\beta\rangle + (-1)^\ell |q\ell m \beta\alpha\rangle}{\sqrt{2(1 + \delta_{\alpha\beta})}}. \quad (3.19)$$

Hierin zijn ℓ en m de quantumgetallen van het baanimpulsmoment en de z-component daarvan en $\{\alpha\beta\}$ de inwendige 2-deeltjes toestand. Met deze drie aanpassingen kan (3.15) geschreven worden als:

$$\frac{d}{dt} \rho_{\kappa\kappa'} - \frac{1}{i\hbar} (\epsilon_{\kappa} - \epsilon_{\kappa'}) \rho_{\kappa\kappa'} =$$

$$n_H \sum_{\substack{\ell m \\ \ell' m'}} \sum_{\substack{\lambda \mu \nu \\ \mu' \nu'}} \rho_{\mu' \mu} \rho_{\nu' \nu} \sqrt{(1 + \delta_{\kappa\lambda})(1 + \delta_{\mu\nu})(1 + \delta_{\kappa'\lambda})(1 + \delta_{\mu'\nu'})} \cdot$$

$$\left\langle \frac{\pi\hbar^2}{m_H q'} \left[S_{\{\kappa\lambda\}\ell m, \{\mu'\nu'\}\ell' m'}(q') S_{\{\kappa'\lambda'\}\ell m, \{\mu\nu\}\ell' m'}^*(q') - \right. \right.$$

$$\left. \delta_{\{\kappa\lambda\}, \{\mu'\nu'\}} \delta_{\{\kappa'\lambda'\}, \{\mu\nu\}} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \right] \rangle_{\text{therm}} \quad (3.20)$$

Voor meer gedetailleerde informatie over de afleiding van (3.20) wordt verwezen naar de literatuur [HES67, TR083, KOE85, ST086, LUI87].

Vergelijking 3.20 is het uitgangspunt om de botsingsverschuiving en -verbreding in de waterstof maser te berekenen. Het zal blijken dat de uiteindelijke uitdrukkingen essentieel anders worden bij meenemen van een constant homogeen magnetveld: terwijl de vroegere uitdrukkingen alleen elastische botsingsprocessen bevatten, zijn er nu door het wegvallen van een deel van de symmetrie extra inelastische bijdragen. Bovendien zijn alle S-matrixelementen afhankelijk van B.

3.2. Frequentieverschuiving en -verbreding door botsingen.

De botsing tussen twee waterstof atomen is in principe een 4-deeltjes probleem met twee electronen en twee protonen, waarbij naast baanvrijheidsgraden ook vier spins in de dynamica betrokken zijn. Het is echter gebleken dat een effectieve centrale wisselwerking

$$V^c(r) = P_S V_S(r) + P_T V_T(r), \quad (3.21)$$

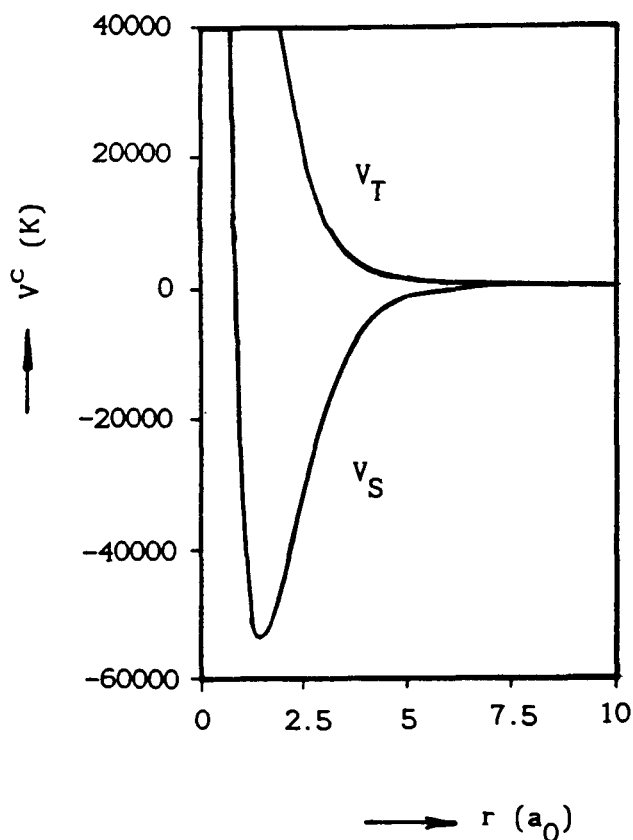
afhankelijk van de afstand r tussen de atomaire massamiddelpunten voldoende is om de botsing van twee waterstof atomen bij sub-Kelvin temperaturen te beschrijven. Hierin zijn $V_S(r)$ en $V_T(r)$, de singlet en triplet interactie, een gevolg van de Coulomb wisselwerking tussen de electronen onderling, de kernen onderling en tussen electronen en kernen. In figuur 3.1 zijn $V_S(r)$ en $V_T(r)$ weergegeven. De operatoren P_S en P_T projecteren op de singlet ($S = 0$) en triplet ($S = 1$) deelruimten. De centrale wisselwerking $V^C(r)$ is invariant onder het directe product

$$SO(3)_{\text{baan}} \times SO(3)_{\text{el. spins, tot}} \times SO(3)_{\text{prot. spin, 1}} \times SO(3)_{\text{prot. spin, 2}} \quad (3.22)$$

van 3-dimensionale rotatiegroepen, dat wil zeggen onder onafhankelijke rotaties van baanvrijheidsgraden om het totale massamiddelpunt, van de electron spins samen, van de proton spin van atoom 1 en van de proton spin van atoom 2. Dientengevolge zijn \vec{L} , $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$, \vec{I}_1 en \vec{I}_2 behouden observabelen en ℓ , m , S , M_S , $i_1 = 1/2$, m_{i1} , $i_2 = 1/2$ en m_{i2} goede quantumgetallen. Met het oog op de permutatie symmetrie in de twee waterstof atomen en de daarbij behorende eis

$$\ell + S + I = \text{even} \quad (3.23)$$

is het handig om in plaats van afzonderlijke proton spins quantumgetallen I en M_I te hanteren.



Figuur 3.1 : De singlet en triplet potentialen V_S en V_T als functie van de onderlinge afstand tussen twee waterstof atomen in eenheden a_0 .

Naast de centrale interactie en de relatieve kinetische energie bevat de Hamiltoniaan nog de intra-atomaire hyperfijn interactie en, bij een niet verwaarloosbaar magnetveld, de Zeeman interactie. De interatomaire hyperfijn interactie en de magnetische dipool-dipool wisselwerking zijn verwaarloosbaar [ST086,LUI87,KOE88].

De hyperfijn en Zeeman interactie worden weergegeven door:

$$V^{hf} + V^{Ze} = \frac{1}{4} a (\vec{\sigma}_{e1} \cdot \vec{\sigma}_{p1} + \vec{\sigma}_{e2} \cdot \vec{\sigma}_{p2}) + \left\{ \mu_e (\vec{\sigma}_{e1} + \vec{\sigma}_{e2}) - \mu_p (\vec{\sigma}_{p1} + \vec{\sigma}_{p2}) \right\} \cdot \vec{B}, \quad (3.24)$$

waarin a de hyperfijn constante = $9.119 \cdot 10^{-25}$ J, $\vec{\sigma}_e$ en $\vec{\sigma}_p$ de Pauli spinmatrices voor de electron en proton spin en $\mu_e = 9.2848 \cdot 10^{-24}$ JT⁻¹ het magnetisch moment van het electron en $\mu_p = 1.4106 \cdot 10^{-26}$ JT⁻¹ van het proton zijn. Een andere benaming voor de hyperfijn wisselwerking is Fermi-contact term. Dit geeft aan dat deze bijdrage afhangt van de waarschijnlijkheidsdichtheid van het electron ter plaatse van het proton [JAC62]. De Zeeman interactie ontstaat door de wisselwerking van het intrinsiek magnetisch moment van de electronen en protonen met het magneetveld. Beide wisselwerkingen zijn r -onafhankelijk en samen diagonaal in de abcd-basis [GOE88].

De hyperfijn interactie is invariant onder het directe product

$$SO(3)_{\text{baan}} \times SO(3)_{\text{el.}+\text{prot. spin,1}} \times SO(3)_{\text{el.}+\text{prot. spin,2}} \quad (3.25)$$

van de baan draaigroep, de groep van de simultane draaiingen van electron en proton spin van atoom 1 en idem van atoom 2. De bijbehorende behouden grootheden zijn dus \vec{L} , $\vec{F}_1 = \vec{S}_1 + \vec{I}_1$ en $\vec{F}_2 = \vec{S}_2 + \vec{I}_2$ en de bijbehorende goede quantumgetallen ℓ , m , f_1 , m_{f1} , f_2 en m_{f2} . Het is duidelijk dat voor V^c en V^{hf} samen slechts

$$SO(3)_{\text{baan}} \times SO(3)_{\text{el.}+\text{prot. spin,tot}} \quad (3.26)$$

overblijft met de behouden grootheden \vec{L} , \vec{F} en met de quantumgetallen

ℓ , m , F en M_F . Deze laatste quantumgetallen zijn handig voor de beschrijving van de botsingen tussen waterstof atomen zonder uitwendig magneetveld.

De Zeeman interactie tenslotte is invariant onder

$$SO(3)_{\text{baan}} \times SO(2)_{\text{el.spin,1}} \times SO(2)_{\text{el.spin,2}} \times SO(2)_{\text{prot.spin,1}} \times SO(2)_{\text{prot.spin,2}} \quad (3.27)$$

waarin $SO(2)$ een twee-dimensionale draaigroep om het magneetveld is. Met deze symmetriegroep corresponderen de behouden grootheden \vec{L} , S_{1z} , S_{2z} , I_{1z} , en I_{2z} en de goede quantumgetallen ℓ , m , m_{s1} , m_{s2} , m_{i1} en m_{i2} . Voor de hyperfijn en Zeeman interactie samen blijven slechts over

$$SO(3)_{\text{baan}} \times SO(2)_{\text{el.+prot.spin,1}} \times SO(2)_{\text{el.+prot.spin,2}} \quad (3.28)$$

met de behouden grootheden \vec{L} , F_{1z} en F_{2z} en met de goede quantumgetallen ℓ , m , m_{f1} en m_{f2} .

Dit soort symmetrie-overwegingen blijkt bij de beschrijving van de frequentieverschuiving en -verbreding door botsingen een belangrijke rol te spelen.

Om tot een uitdrukking te komen voor de botsingsverschuiving en -verbreding in de waterstof maser wordt de tijdontwikkeling bekeken van ρ_{ac} . Dit matrix element, samen met $\rho_{ca} = \rho_{ac}^*$ het enige niet-diagonaal element $\neq 0$, beschrijft de coherentie tussen het a en het c niveau. Vanwege de $SO(3)_{\text{baan}}$ symmetrie is de verstrooiingsmatrix diagonaal in ℓ en m en onafhankelijk van m . Vergelijking 3.20 gaat dan over in:

$$\frac{d}{dt} \rho_{ac} = i\omega_{at}^0 \rho_{ac} + n_H \sum_{\ell} (2\ell + 1) \sum_{\substack{\lambda\mu\nu \\ \mu'\nu'}} \rho_{\mu'\mu} \rho_{\nu'\nu} \cdot$$

$$\sqrt{(1 + \delta_{a\lambda})(1 + \delta_{\mu\nu})(1 + \delta_{c\lambda})(1 + \delta_{\mu'\nu'})}.$$

$$\left\langle \frac{\pi\hbar}{m_H k} \left[S_{\{a\lambda\}, \{\mu'\nu'\}}^{\ell}(k) S_{\{c\lambda\}, \{\mu\nu\}}^{\ell*}(k) - \right. \right.$$

$$\left. \delta_{\{a\lambda\}, \{\mu'\nu'\}} \delta_{\{c\lambda\}, \{\mu\nu\}} \right] \rangle_{\text{therm}}, \quad (3.29)$$

waarin ω_{at}^0 de overgangsfrequentie $(\epsilon_c - \epsilon_a)/\hbar$ is zonder de invloed van botsingen en bij het gegeven magneetveld. Hier en in het vervolg wordt de index m achterwege gelaten, terwijl de index ℓ als bovenindex bij het S-matrixelement gebruikt wordt. Tevens is de relatieve impuls q' vervangen door het relatieve golfgetal $k = q'/\hbar$.

De tijdontwikkeling van ρ_{ac} is, zoals blijkt uit de dominante eerste term uit het rechterlid, in essentie evenredig met $e^{i\omega_{at}^0 t}$. Dat wil zeggen dat alleen termen uit het resterende deel van het rechterlid bijdragen aan de tijdontwikkeling van ρ_{ac} van de vorm $\rho_{ac} \rho_{\nu\nu}$. Voor $\rho_{\nu\nu}$ is de dominante term namelijk nul. Het klein zijn van de botsingsterm zorgt ervoor dat $\rho_{\nu\nu}$ nagenoeg constant is. De overige termen vertonen een andere tijdafhankelijkheid en zullen uitmiddelen over langere tijdsduren (zie ook hoofdstuk 5). Hierdoor reduceert (3.29) tot:

$$\frac{d}{dt} \rho_{ac} = i\omega_{at}^0 \rho_{ac} + n_H \sum_{\ell} (2\ell + 1) \sum_{\lambda\nu} \rho_{ac} \rho_{\nu\nu} \cdot$$

$$\sqrt{(1 + \delta_{a\lambda})(1 + \delta_{a\nu})(1 + \delta_{c\lambda})(1 + \delta_{c\nu})}.$$

$$\left\langle \frac{2\pi\hbar}{m_H k} \left[S_{\{a\lambda\}, \{a\nu\}}^{\ell}(k) S_{\{c\lambda\}, \{c\nu\}}^{\ell*}(k) - \delta_{\{a\lambda\}, \{a\nu\}} \delta_{\{c\lambda\}, \{c\nu\}} \right] \right\rangle_{\text{therm.}}$$

(3.30)

Het behoud van de z-component van het totale spinimpulsmoment zorgt ervoor dat het aantal S-matrixelementen dat in (3.30) een rol speelt gering is. Voor oneven ℓ komen alleen elastische matrixelementen voor. Voor even ℓ zijn dit behalve elastische matrixelementen ook elementen die de overgang tussen aa en {ac} of cc en {ca} beschrijven.

Met behulp van de grootheden

$$\begin{aligned}
 G_{aa} &= \sum_{\ell=\text{even}} (2\ell + 1) \frac{2\pi\hbar}{m_H k} \left\{ S_{aa,aa}^{\ell}(k) S_{\{ac\},\{ac\}}^{\ell*}(k) - 1 \right\}, \\
 G_{cc} &= \sum_{\ell=\text{even}} (2\ell + 1) \frac{2\pi\hbar}{m_H k} \left\{ S_{\{ac\},\{ac\}}^{\ell}(k) S_{cc,cc}^{\ell*}(k) - 1 \right\}, \\
 G_{bb} &= \sum_{\ell=\text{oneven}} (2\ell + 1) \frac{2\pi\hbar}{m_H k} \left\{ S_{\{ab\},\{ab\}}^{\ell}(k) S_{\{cb\},\{cb\}}^{\ell*}(k) - 1 \right\}, \\
 G_{dd} &= \sum_{\ell=\text{oneven}} (2\ell + 1) \frac{2\pi\hbar}{m_H k} \left\{ S_{\{ad\},\{ad\}}^{\ell}(k) S_{\{cd\},\{cd\}}^{\ell*}(k) - 1 \right\}, \\
 G_{ac} &= \sum_{\ell=\text{even}} (2\ell + 1) \frac{2\pi\hbar}{m_H k} \left\{ S_{aa,\{ac\}}^{\ell}(k) S_{\{ca\},cc}^{\ell*}(k) \right\}, \\
 G_{ca} &= \sum_{\ell=\text{even}} (2\ell + 1) \frac{2\pi\hbar}{m_H k} \left\{ S_{\{ac\},aa}^{\ell}(k) S_{cc,\{ca\}}^{\ell*}(k) \right\}.
 \end{aligned} \tag{3.31}$$

kan (3.30) dan herschreven worden tot

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} \rho_{ac} &= i\omega_{at}^0 \rho_{ac} + n_H \rho_{ac} \left[2\rho_{aa} \langle G_{aa} \rangle_{\text{therm}} + 2\rho_{cc} \langle G_{cc} \rangle_{\text{therm}} + \right. \\
 &\quad \left. 2\rho_{aa} \langle G_{ca} \rangle_{\text{therm}} + 2\rho_{cc} \langle G_{ac} \rangle_{\text{therm}} + \rho_{bb} \langle G_{bb} \rangle_{\text{therm}} + \right. \\
 &\quad \left. \rho_{dd} \langle G_{dd} \rangle_{\text{therm}} \right].
 \end{aligned} \tag{3.32}$$

De niet-elastische termen G_{ac} en G_{ca} zijn nieuw ten opzichte van

het $B = 0$ geval. Omdat de betrokken S-matrixelementen nul zijn voor $B = 0$ kwamen ze vroeger niet voor. Het nu wel optreden van deze termen deed de hoop ontstaan dat het probleem met de wel al voorkomende ρ_{aa} en ρ_{cc} termen daardoor zou kunnen worden opgeheven. Het voorkomen van de inelastische termen is intuïtief te begrijpen. Er wordt een atoom bekeken dat beschreven wordt door een coherente toestand

$$\dots e^{-i\epsilon_a t/\hbar} |a\rangle + \dots e^{-i\epsilon_c t/\hbar} |c\rangle \quad (3.33)$$

en er wordt verondersteld dat een dergelijk atoom botst met een d atoom. Uit het superpositie principe volgt dat een dergelijke botsing beschreven kan worden uitgaande van de $|a\rangle$ en $|c\rangle$ toestanden afzonderlijk. Veronderstel dat een inelastische botsing $da \rightarrow ba$ of $dc \rightarrow bc$ mogelijk zou zijn (dit is in strijd met de selectieregel $\Delta M_F = 0$). Dan veranderen bij een dergelijke botsing de gestippelde coëfficiënten in de superpositie, met andere woorden de 1-deeltjes dichtheidsmatrix. In feite is een inelastische botsing van bovengenoemd type niet mogelijk. Als echter in plaats van een d atoom een a atoom genomen wordt dat inelastisch botst en overgaat in een c toestand, is in principe een inelastische bijdrage wel voorstelbaar. Formeel volgt een dergelijke bijdrage uit de quantum Boltzmann vergelijking. Het tweede atoom, dat overgaat van een a naar een c toestand of omgekeerd, zal niet meer bijdragen tot de maserwerking.

De G-coëfficiënten (3.31) zouden precies de vorm hebben van rate coëfficiënten voor reactieprocessen als de S- en S^* -factoren op dezelfde overgang betrekking zouden hebben. Vanwege de analogie met die gebruikelijke rate coëfficiënten die gewoonlijk in $\langle v\sigma \rangle$ -achtige grootheden worden uitgedrukt, worden ook in dit geval "werkzame doorsneden" ingevoerd via ($v =$ relatieve snelheid van de atomen)

$$\begin{aligned}
\lambda_0 &= \frac{1}{v} \operatorname{Im} \left\{ G_{cc} + G_{ac} - G_{aa} - G_{ca} \right\}, \\
\lambda_1 &= \frac{1}{v} \operatorname{Im} \left\{ G_{cc} + G_{ac} + G_{aa} + G_{ca} - \frac{1}{2} (G_{dd} + G_{bb}) \right\}, \\
\lambda_2 &= \frac{1}{v} \operatorname{Im} \left\{ \frac{1}{2} (G_{dd} - G_{bb}) \right\}, \\
\lambda_3 &= \frac{1}{v} \operatorname{Im} \left\{ \frac{1}{2} (G_{dd} + G_{bb}) \right\}.
\end{aligned} \tag{3.34}$$

$$\begin{aligned}
\sigma_0 &= -\frac{1}{v} \operatorname{Re} \left\{ G_{cc} + G_{ac} - G_{aa} - G_{ca} \right\}, \\
\sigma_1 &= -\frac{1}{v} \operatorname{Re} \left\{ G_{cc} + G_{ac} + G_{aa} + G_{ca} - \frac{1}{2} (G_{dd} + G_{bb}) \right\}, \\
\sigma_2 &= -\frac{1}{v} \operatorname{Re} \left\{ \frac{1}{2} (G_{dd} - G_{bb}) \right\}, \\
\sigma_3 &= -\frac{1}{v} \operatorname{Re} \left\{ \frac{1}{2} (G_{dd} + G_{bb}) \right\}.
\end{aligned}$$

De eerste orde differentiaal (3.32) voor ρ_{ac} heeft als oplossing:

$$\rho_{ac}(t) = \rho_{ac}(0) e^{i \left\{ \omega_{at}^0 + (\Delta\omega_{at})_{\text{bots}} - (\Gamma_{at})_{\text{bots}} \right\} t}, \tag{3.35}$$

waarin

$$\begin{aligned}
(\Delta\omega_{at})_{\text{bots}} = n_H \left\{ \langle v\lambda_0 \rangle_{\text{therm}} (\rho_{cc} - \rho_{aa}) + \langle v\lambda_1 \rangle_{\text{therm}} (\rho_{cc} + \rho_{aa}) + \right. \\
\left. \langle v\lambda_2 \rangle_{\text{therm}} (\rho_{dd} - \rho_{bb}) + \langle v\lambda_3 \rangle_{\text{therm}} \right\}, \tag{3.36}
\end{aligned}$$

$$(\Gamma_{at})_{\text{bots}} = n_H \left\{ \langle v\sigma_0 \rangle_{\text{therm}} (\rho_{cc^-} - \rho_{aa}) + \langle v\sigma_1 \rangle_{\text{therm}} (\rho_{cc^+} + \rho_{aa}) + \right. \\ \left. \langle v\sigma_2 \rangle_{\text{therm}} (\rho_{dd^-} - \rho_{bb}) + \langle v\sigma_3 \rangle_{\text{therm}} \right\}. \quad (3.37)$$

De grootheid $(\Delta\omega_{at})_{\text{bots}}$ is de frequentieverschuiving door botsingen en $(\Gamma_{at})_{\text{bots}}$ karakteriseert de tijd waarin de coherentie van de a en c niveaus door botsingen wordt uitgedempt. Merk op dat Γ_{at} in het kader van Bloch vergelijkingen [ABR62] ook wel genoteerd wordt als $1/T_2$, waarbij T_2 de transversale relaxatietijd is. In het vervolg treedt ook de longitudinale relaxatietijd T_1 op, die de tijd karakteriseert waarin de bezetting van a en c toestand naar evenwicht gaat. De λ grootheden zijn dus werkzame doorsneden voor de frequentieverschuiving, de σ grootheden werkzame doorsneden voor de frequentieverbreiding.

Vaak wordt ook gebruik gemaakt van andere snelheidsgemiddelde grootheden, namelijk $\bar{\lambda}_i$ en $\bar{\sigma}_i$, die als volgt gedefinieerd zijn

$$\bar{\lambda}_i = \langle v\lambda_i \rangle_{\text{therm}} / \langle v \rangle_{\text{therm}}, \quad (3.38)$$

$$\bar{\sigma}_i = \langle v\sigma_i \rangle_{\text{therm}} / \langle v \rangle_{\text{therm}}.$$

Kennelijk zijn de botsingsverschuiving en -verbreiding te bepalen als de S-matrix kan worden berekend. In het kader van dit afstudeerwerk zijn gekoppelde kanalen berekeningen op een PC uitgevoerd waarmee dit kan gebeuren. In hoofdstuk 4 en 6 wordt daarop ingegaan. Daarvóór zal in het volgende hoofdstuk eerst een methode behandeld worden om de S-matrixelementen en dus ook de botsingsverschuiving en -verbreiding tot op eerste orde in de hyperfijn opsplitsing te berekenen.

4. Berekening van de verstrooiingsmatrix.

Het berekenen van de verstrooiingsmatrix S vereist het oplossen van de tijdonafhankelijke Schrödinger vergelijking. Zoals later in dit hoofdstuk te zien is, kan deze laatste worden geformuleerd als een stelsel gekoppelde radiële differentiaal vergelijkingen. De koppeling ontstaat doordat de interne Hamiltoniaan, die de som van de hyperfijn en Zeeman interacties bevat, niet commuteert met de centrale (singlet-triplet) interactie. Het is mogelijk het stelsel vergelijkingen op te lossen met behulp van numerieke integratie. Uit de verkregen golf functies kunnen dan de elementen van de S -matrix berekend worden. Deze methode, die in principe exacte oplossingen van de Schrödinger vergelijking geeft, wordt de gekoppelde kanalen (coupled channels) methode genoemd. In het kader van het afstudeerwerk is het eerder in de vakgroep theoretische natuurkunde voor de Burroughs ontwikkelde gekoppelde kanalen programma omgezet naar een PC-AT.

Gewerkt is ook aan een alternatief voor de gekoppelde kanalen aanpak: de eerste orde methode. Deze is al eerder voor $B = 0$ opgezet. In het nu beschouwde geval van $B \neq 0$ zijn essentiële veranderingen noodzakelijk.

Dit hoofdstuk bevat veel essentieel, maar ook uitvoerig rekenwerk. Voor de werking van de waterstof maser, die in het vervolg wordt behandeld, zijn alleen de resultaten (4.51) - (4.57) van belang en is het mogelijk de rest over te slaan.

4.1. De eerste orde methode.

De bedoeling is een eerste orde correctie te bepalen op de zogenaamde DIS-benadering. In het eerdere werk aan de waterstof maser in de vakgroep is een dergelijke eerste orde correctie al bepaald voor $B = 0$, in welk geval alleen elastische verstrooiing voorkomt. Nu komen ook inelastische processen voor. Dit vereist een andere aanpak.

Begonnen wordt met een uiteenzetting van de DIS-benadering zelf [KOE88,STO88]. Het centrale idee is dat een S-matrixelement S_{nm} voor de overgang van een willekeurig kanaal (= inwendige toestand) m naar een kanaal n beschouwd wordt als functie van de asymptotische kinetische energieën, ofwel van de asymptotische golfgetallen k_i , in de kanalen i . De matrixelementen S_{nm} worden berekend voor gelijke golfgetallen $k_i = \bar{k}$, maar wel met behoud van de interne toestanden n en m . Als die waarde van S_{nm} , voor een nader te kiezen keuze voor \bar{k} , als benadering gehanteerd wordt, zijn relatief grote fouten te verwachten. Bij voldoende hoge botsingsenergieën (alle k_i waarden groot), veel hoger dan hier van toepassing, is de benadering ongetwijfeld goed. In dat verband wordt hij als adiabatische benadering aangeduid [SCH74]. In het geval van lage temperatuur botsingen kunnen de k_i waarden relatief veel verschillen. Voor een inelastisch element S_{nm} zou k_m bijvoorbeeld bijna 0 kunnen zijn en k_n relatief groot. Dit suggereert dat de adiabatische benadering een slechte benadering is. Met het oog daarop is in de groep een subtielere benadering ingevoerd: de Degenerate-Internal-States (DIS) benadering. Voor een inelastisch element S_{nm} worden eerst "kinematische" k_n en k_m machten afgesplitst die bepalend zijn voor het gedrag van S_{nm} bij de drempel van het n en m kanaal. Hiervoor worden factoren $k_n^{\ell+1/2}$ en $k_m^{\ell+1/2}$ gekozen die corresponderen met het

drempelgedrag (omdat ℓ behouden blijft in alle behandelde verstrooiingsprocessen (zie hoofdstuk 3), zijn de ℓ -waarden voor begin- en eindkanalen gelijk): dit zijn de factoren die beschrijven hoe S_{nm} bij de drempels naar 0 gaat. Een elastisch element S_{mm} gaat zelf niet naar 0 op de drempel, maar naar 1. In dat geval wordt het drempelgedrag analoog vastgelegd voor $S_{mm} - 1$ en worden hieruit twee factoren $k_m^{\ell+1/2}$ afgesplitst. De factor die na afsplitsing overblijft is in het algemeen niet gelijk aan 0 op een drempel en wordt constant verondersteld als functie van alle golfgetallen k_i . De betrokken benadering betekent dus in formule vorm

$$S_{nm}^{\ell(\text{DIS})} - \delta_{nm} = \frac{(k_n k_m)^{\ell+1/2}}{(\bar{k}^2)^{\ell+1/2}} \left[S_{nm}^{\ell}(\bar{k}) - \delta_{nm} \right], \quad (4.1)$$

waarin

$$S_{nm}^{\ell}(\bar{k}) = S_{nm}^{\ell}(k_1=\bar{k}, k_2=\bar{k}, \dots). \quad (4.2)$$

Het voordeel van deze benadering is dat $S_{nm}^{\ell}(\bar{k})$ eenvoudig te berekenen is. Omdat alle inwendige toestanden (bij de betrokken $B \neq 0$) ontaard verondersteld zijn, kan overgegaan worden op een nieuwe basis van interne toestanden $|SM_S IM_I\rangle$, waarvoor de verstrooiing eenvoudig is te berekenen, namelijk als een potentiaal verstrooiingsprobleem voor de singlet (triplet) interactie dat leidt tot een faseverschuiving $\delta_S^{\ell}(\bar{k})$:

$$S_{nm}^{\ell}(\bar{k}) = \langle \ell n | S | \ell m \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{S'M'I'M_I} \sum_{SM_S IM_I} \langle n | S'M'I'M_I \rangle \langle \ell S'M'I'M_I | S | \ell SM_S IM_I \rangle \cdot \\
&\qquad \qquad \qquad \langle SM_S IM_I | m \rangle \\
&= \sum_{SM_S IM_I} \langle n | SM_S IM_I \rangle e^{2i\delta_S^{\ell}(\bar{k})} \langle SM_S IM_I | m \rangle. \qquad (4.3)
\end{aligned}$$

In totaal levert dit dan via de projectie-operatoren op de singlet (triplet) deelruimte

$$P_S = \sum_{M_S IM_I} |SM_S IM_I\rangle \langle SM_S IM_I| \qquad (4.4)$$

het volgende resultaat:

$$\begin{aligned}
S_{nm}^{\ell(\text{DIS})} - \delta_{nm} &= \frac{(k_n k_m)^{\ell+1/2}}{(\bar{k}^2)^{\ell+1/2}} \sum_S \langle n | \left[e^{2i\delta_S^{\ell}(\bar{k})} - 1 \right] P_S | m \rangle \\
&= \frac{(k_n k_m)^{\ell+1/2}}{(\bar{k}^2)^{\ell+1/2}} \sum_S \left[e^{2i\delta_S^{\ell}(\bar{k})} - 1 \right] \langle n | P_S | m \rangle. \qquad (4.5)
\end{aligned}$$

De bedoeling is nu hierop een eerste orde correctie te berekenen, die rekening houdt met de feitelijke bij de betrokken veldwaarde $B \neq 0$ bestaande energiever verschillen (zie figuur 1.1).

Bij het berekenen van de eerste orde correctie op de DIS-benadering wordt gebruik gemaakt van de volgende vergelijking [SAN86]:

$$S_{nm}^{\ell}(k_m) - \delta_{nm} = \sum_{jj'} \frac{i\mu}{\hbar^2} \int_0^{r_0} v_{jn}^{\ell}(r) v_{jj'}^c(r) u_{j'm}^{\ell}(r) dr. \quad (4.6)$$

Hierin is μ de gereduceerde massa van het systeem van twee waterstof atomen ($= \frac{1}{2} m_H$), r_0 een straal waar voorbij de singlet-triplet interactie nul is, $u_{jm}^{\ell}(r)$ de oplossing van de exacte gekoppelde radiële vergelijkingen

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r^{\ell} u_{jm}^{\ell}(r) + \sum_{j'} v_{jj'}^c(r) u_{j'm}^{\ell}(r) + \epsilon_j u_{jm}^{\ell}(r) = E u_{jm}^{\ell}(r), \quad (4.7)$$

en $v_{jm}^{\ell}(r) = \delta_{jm} v_m^{\ell}(r)$ de analoge vrije ontkoppelde oplossing van

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r^{\ell} v_m^{\ell}(r) + \epsilon_m v_m^{\ell}(r) = E v_m^{\ell}(r), \quad (4.8)$$

beide met een geschikte normering van het radiëel inlopende deel. In deze Schrödinger vergelijkingen is $v_{jj'}^c(r)$ de representatie van de centrale interactie in de hyperfijn basis a, b, c, d en is Δ_r^{ℓ} als volgt gedefinieerd:

$$\Delta_r^{\ell} = \frac{d^2}{dr^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}. \quad (4.9)$$

Vergelijking 4.6 wordt afgeleid in appendix 1. In (4.6) wordt vervolgens aan beide zijden van het gelijkteken gedeeld door

$(k_m k_n)^{\ell+1/2}$:

$$\frac{S_{nm}^{\ell} - \delta_{nm}}{(k_n k_m)^{\ell+1/2}} = \sum_{jj'} \frac{i\mu}{\hbar^2} \int_0^{r_0} \frac{v_{jn}^{\ell}(r)}{k_n^{\ell+1/2}} v_{jj'}^c(r) \frac{u_{j'm}^{\ell}(r)}{k_m^{\ell+1/2}} dr. \quad (4.10)$$

Voor de DIS-benadering geldt dan

$$\frac{S_{nm}^{\ell(DIS)} - \delta_{nm}}{(k_n k_m)^{\ell+1/2}} = \sum_{jj'} \frac{i\mu}{\hbar^2} \int_0^{r_0} \frac{v_{jn}^{\ell 0}(r)}{k^{\ell+1/2}} v_{jj'}^c(r) \frac{u_{j'm}^{\ell 0}(r)}{k^{\ell+1/2}} dr. \quad (4.11)$$

Hierin zijn $v_{jn}^{\ell 0}(r)$ en $u_{jm}^{\ell 0}(r)$ oplossingen van de (4.7) en (4.8) onder verwaarlozing van de a, b, c, d opsplitsing. Dat wil zeggen dat ϵ_j vervangen wordt door de gemeenschappelijke (gemiddelde) interne energie $\bar{\epsilon}$:

$$E = \frac{\hbar^2 k_j^2}{2\mu} + \epsilon_j = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} + \bar{\epsilon}. \quad (4.12)$$

De volgende definities worden ingevoerd om de afleiding overzichtelijk te houden:

$$\bar{S}_{nm}^{\ell} = \frac{S_{nm}^{\ell}}{(k_n k_m)^{\ell+1/2}},$$

$$\bar{S}_{nm}^{\ell(\text{DIS})} = \frac{S_{nm}^{\ell(\text{DIS})}}{(k_n k_m)^{\ell+1/2}},$$

$$\bar{v}_{jn}^{\ell}(r) = \frac{v_{jn}^{\ell}(r)}{k_n^{\ell+1/2}},$$

$$\bar{v}_{jn}^{\ell 0}(r) = \frac{v_{jn}^{\ell 0}(r)}{k^{\ell+1/2}},$$

(4.13)

$$\bar{u}_{jm}^{\ell}(r) = \frac{u_{jm}^{\ell}(r)}{k_m^{\ell+1/2}},$$

$$\bar{u}_{jm}^{\ell 0}(r) = \frac{u_{jm}^{\ell 0}(r)}{k^{\ell+1/2}},$$

$$\bar{\delta}_{nm} = \frac{\delta_{nm}}{(k_n k_m)^{\ell+1/2}}.$$

Met de definities (4.13) kunnen (4.10) en (4.11) als volgt herschreven worden:

$$\bar{S}_{nm}^{\ell} - \bar{\delta}_{nm} = \sum_{jj, \hbar} \frac{i\mu}{2} \int_0^{r_0} \bar{v}_{jn}^{\ell}(r) v_{jj, \hbar}^c(r) \bar{u}_{j, m}^{\ell}(r) dr, \quad (4.14)$$

$$\bar{S}_{nm}^{\ell(\text{DIS})} - \bar{\delta}_{nm} = \sum_{jj, \hbar} \frac{i\mu}{2} \int_0^{r_0} \bar{v}_{jn}^{\ell 0}(r) v_{jj, \hbar}^c(r) \bar{u}_{j, m}^{\ell 0}(r) dr. \quad (4.15)$$

In de DIS-benadering worden \bar{S}_{nm}^{ℓ} , $\bar{v}_{jm}^{\ell}(r)$ en $\bar{u}_{j, m}^{\ell}(r)$ benaderd met $\bar{S}_{nm}^{\ell(\text{DIS})}$, $\bar{v}_{jm}^{\ell 0}(r)$ en $\bar{u}_{j, m}^{\ell 0}(r)$. Het verschil tussen de (4.14) en (4.15) wordt nu benaderd tot op eerste orde in de opsplitsingen $\epsilon_j - \bar{\epsilon}$:

$$\bar{S}_{nm}^{\ell} = \bar{S}_{nm}^{\ell(\text{DIS})} + \bar{S}_{nm}^{\ell 1},$$

$$\bar{v}_{jn}^{\ell}(r) = \bar{v}_{jn}^{\ell 0}(r) + \bar{v}_{jn}^{\ell 1}(r), \quad (4.16)$$

$$\bar{u}_{jm}^{\ell}(r) = \bar{u}_{jm}^{\ell 0}(r) + \bar{u}_{jm}^{\ell 1}(r).$$

Substitutie van (4.16) in (4.14) en (4.15) levert onder verwaarlozing van kwadratische correcties

$$\bar{S}_{nm}^{\ell 1} = \sum_{jj'} \frac{i\mu}{\hbar^2} \int_0^{r_0} \left[\bar{v}_{jn}^{\ell 1}(r) v_{jj'}^c(r) \bar{u}_{j'm}^{\ell 0}(r) + \bar{v}_{jn}^{\ell 0}(r) v_{jj'}^c(r) \bar{u}_{j'm}^{\ell 1}(r) \right] dr. \quad (4.17)$$

De onbekende factoren in (4.17) zijn de correcties op de nulde orde golf functies. Deze worden nu vervolgens uitgerekend.

Daarvoor is het noodzakelijk de Greense functie van de Schrödinger vergelijking (met uitlopende golf randvoorwaarden) zonder a, b, c, d opsplitsing te introduceren via

$$\sum_j \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r^{\ell} + v^c + \bar{\epsilon} \right]_{jj'} G_{nj}^{\ell 0}(r, r') = \delta_{nj} \delta(r-r'), \quad (4.18)$$

die eenvoudig is uit te drukken in de triplet en singlet Greense functies:

$$G_{nm}^{\ell 0}(r, r') = \sum_{S=0,1} \langle n | P_S | m \rangle G_S^{\ell 0}(r, r'), \quad (4.19)$$

waarin voor $G_S^{\ell 0}(r, r')$ geldt:

$$\left[E + \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r^\ell - V_S(r) - \bar{\epsilon} \right] G_S^{\ell 0}(r, r') = \delta(r-r'). \quad (4.20)$$

Een analoge Greense functie $g_{nm}^{\ell 0}(r, r') = \delta_{nm} g^{\ell 0}(r, r')$ bestaat voor de Schrödinger vergelijking waarin ook de singlet (triplet) interactie verwaarloosd is (de vergelijking voor $v_{jn}^{\ell 0}(r)$) en wordt verderop gebruikt. Met behulp van $G_{nj}^{\ell 0}(r, r')$ kan de volgende identiteit opgesteld worden:

$$\begin{aligned} & \sum_{jj'0} \int_0^{r_0} dr' \left\{ \bar{u}_{j',m}^\ell(r') \left[E - H^{\ell 0}(r') \right]_{jj'} G_{nj}^{\ell 0}(r, r') - \right. \\ & \quad \left. G_{nj}^{\ell 0}(r, r') \left[E - H^{\ell 0}(r') \right]_{jj'} \bar{u}_{j',m}^\ell(r') \right\} = \\ & \bar{u}_{nm}^\ell(r) - \sum_j \int_0^{r_0} dr' G_{nj}^{\ell 0}(r, r') (\epsilon_j - \bar{\epsilon}) \bar{u}_{jm}^\ell(r'), \end{aligned} \quad (4.21)$$

waarin

$$H^{\ell 0}(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r^\ell + V^c(r) + \bar{\epsilon}. \quad (4.22)$$

door gebruik te maken van de vergelijkingen voor $G_{nm}^{\ell 0}(r, r')$ en $u_{nm}^\ell(r)$. Door anderzijds de tweede-afgeleide termen partieel te integreren volgt:

$$\begin{aligned} \bar{u}_{nm}^{\ell}(r) = & \sum_j \int_0^{r_0} dr' G_{nj}^{\ell 0}(r, r') (\epsilon_j - \bar{\epsilon}) \bar{u}_{jm}^{\ell}(r') + \\ & \sum_j \frac{\hbar^2}{2\mu} W_r \cdot \left[\bar{u}_{jm}^{\ell}(r'), G_{nj}^{\ell 0}(r, r') \right]_{r'=r_0}. \end{aligned} \quad (4.23)$$

en analoog na weglaten van de $\epsilon_j - \bar{\epsilon}$ termen:

$$\bar{u}_{nm}^{\ell 0}(r) = \sum_j \frac{\hbar^2}{2\mu} W_r \cdot \left[\bar{u}_{jm}^{\ell 0}(r'), G_{nj}^{\ell 0}(r, r') \right]_{r'=r_0}, \quad (4.24)$$

waarin W_r , een Wronskiaan is

$$W_r(x, y) = x \frac{d}{dr} y - y \frac{d}{dr} x, \quad (4.25)$$

die uitgerekend wordt in het punt $r' = r_0$. Uit de (4.23) en (4.24) volgt de correctie op de golf functie $\bar{u}_{nm}^{\ell 0}(r)$:

$$\begin{aligned} \bar{u}_{nm}^{\ell}(r) - \bar{u}_{nm}^{\ell 0}(r) = & \sum_j \int_0^{r_0} dr' G_{nj}^{\ell 0}(r, r') (\epsilon_j - \bar{\epsilon}) \bar{u}_{jm}^{\ell}(r') + \\ & \sum_j \frac{\hbar^2}{2\mu} W_r \cdot \left[\bar{u}_{jm}^{\ell}(r') - \bar{u}_{jm}^{\ell 0}(r'), G_{nj}^{\ell 0}(r, r') \right]_{r'=r_0}. \end{aligned} \quad (4.26)$$

Vergelijking 4.26 wordt verder uitgewerkt door uit te gaan van de expliciete vorm van de golf functies voor $r' \geq r_0$, die kan worden weergegeven in inlopende en uitlopende bolgolven:

$$\begin{aligned} \bar{u}_{jm}^{\ell}(r') \Big|_{r' \geq r_0} = & \delta_{jm} \frac{1}{k_j^{\ell+1/2}} \left[I_{\ell}(k_j, r') - O_{\ell}(k_j, r') \right] - \\ & \frac{1}{k_m^{\ell+1/2}} \left[S_{jm}^{\ell} - \delta_{jm} \right] \left[\frac{k_j}{k_j} \right]^{\ell+1/2} O_{\ell}(k_j, r'), \end{aligned} \quad (4.27)$$

$$\begin{aligned} \bar{u}_{jm}^{\ell 0}(r') \Big|_{r' \geq r_0} = & \delta_{jm} \frac{1}{\bar{k}^{\ell+1/2}} \left[I_{\ell}(\bar{k}, r') - O_{\ell}(\bar{k}, r') \right] - \\ & \frac{1}{\bar{k}_m^{\ell+1/2}} \left[S_{jm}^{\ell(\text{DIS})} - \delta_{jm} \right] \left[\frac{\bar{k}}{\bar{k}_j} \right]^{\ell+1/2} O_{\ell}(\bar{k}, r'). \end{aligned} \quad (4.28)$$

Hierin zijn de bolgolven als volgt gedefinieerd:

$$I_{\ell}(k, r) = -i\sqrt{k} r h_{\ell}^{-}(kr), \quad O_{\ell}(k, r) = i\sqrt{k} r h_{\ell}^{+}(kr). \quad (4.29)$$

waarin $h_{\ell}^{-}(k, r)$ en $h_{\ell}^{+}(k, r)$ sferische hankelfuncties zijn. Het verschil tussen de (4.27) en (4.28) wordt in eerste orde ontwikkeld in een Taylor reeks in $k_j - \bar{k}$. Hierbij worden $I_{\ell}(\bar{k}, r')$, $O_{\ell}(\bar{k}, r')$ en de factor $1/\bar{k}^{\ell+1/2}$ voor zover bij I_{ℓ} behorend naar \bar{k} gedifferentieerd.

Differentiatie van de overige \bar{k} -afhankelijke termen levert namelijk nul op in de Wronskiaan van (4.26) omdat $G_{nj}^{\ell 0}(r, r')$ voor $r' = r_0$ alleen maar uitlopende bolgolven bevat. Deze differentiatie wordt aangeduid met $D/D\bar{k}$. Er geldt dan effectief:

$$\bar{u}_{jm}^{\ell}(r') - \bar{u}_{jm}^{\ell 0}(r') \Big|_{\text{eff}} = (k_j - \bar{k}) \frac{D}{D\bar{k}} \bar{u}_{jm}^{\ell 0}(r'). \quad (4.30)$$

Het verschil tussen \bar{k} en k_j wordt in eerste orde in het energieverval $\epsilon_j - \bar{\epsilon}$ uitgedrukt:

$$k_j - \bar{k} = -\frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{\epsilon_j - \bar{\epsilon}}{2\bar{k}}. \quad (4.31)$$

De vergelijkingen 4.30 en 4.31 worden in (4.26) gesubstitueerd. Dit geeft een vereenvoudigde uitdrukking voor de eerste orde correctie $\bar{u}_{nm}^{\ell 1}(r)$:

$$\begin{aligned} \bar{u}_{nm}^{\ell 1}(r) = & \sum_j \int_0^{r_0} dr' G_{nj}^{\ell 0}(r, r') (\epsilon_j - \bar{\epsilon}) \bar{u}_{jm}^{\ell 0}(r') - \\ & \sum_j (\epsilon_j - \bar{\epsilon}) W_r \left[\bar{u}_{jm}^{\ell 0}(r'), G_{nj}^{\ell 0}(r, r') \right]_{r'=r_0}, \end{aligned} \quad (4.32)$$

waarin

$$\tilde{u}_{jm}^{\ell 0}(r') = \frac{1}{2\bar{k}} \frac{D}{D\bar{k}} \bar{u}_{jm}^{\ell 0}(r'). \quad (4.33)$$

Voor $\bar{v}_{nm}^{\ell 1}(r)$ is op basis van het voorafgaande een identieke uitdrukking af te leiden:

$$\begin{aligned} \bar{v}_{nm}^{\ell 1}(r) = & \sum_j \int_0^{r_0} dr' g_{nj}^{\ell 0}(r, r') (\epsilon_j - \bar{\epsilon}) \bar{v}_{jm}^{\ell 0}(r') - \\ & \sum_j (\epsilon_j - \bar{\epsilon}) W_r \left[\tilde{v}_{jm}^{\ell 0}(r'), g_{nj}^{\ell 0}(r, r') \right]_{r'=r_0}. \end{aligned} \quad (4.34)$$

De vergelijkingen 4.32 en 4.34 worden ingevuld in (4.17). Eerst wordt de eerste integraal van (4.17) bekeken. Die kan als volgt geschreven worden:

$$I_1 = \sum_{jj', \hbar} \frac{i\mu}{2} \int_0^{r_0} dr \left\{ \left[\sum_{j''} \int_0^{r_0} dr' g_{jj''}^{\ell 0}(r, r') (\epsilon_{j''} - \bar{\epsilon}) \bar{v}_{j''n}^{\ell}(r') \right] \cdot \right. \\ \left. v_{jj'}^c(r) \bar{u}_{j'm}^{\ell 0}(r) - \right. \\ \left. \left[\sum_{j''} (\epsilon_{j''} - \bar{\epsilon}) W_r \cdot \left[\bar{v}_{j''n}^{\ell 0}(r') \cdot g_{jj''}^{\ell 0}(r, r') \right]_{r'=r_0} \right] \cdot \right. \\ \left. v_{jj'}^c(r) \bar{u}_{j'm}^{\ell 0}(r) \right\}. \quad (4.35)$$

Het eerste gedeelte van (4.35) levert een term

$$\sum_{j''} \frac{i\mu}{2} \int_0^{r_0} dr' \bar{v}_{j''n}^{\ell 0}(r') (\epsilon_{j''} - \bar{\epsilon}) \left[\bar{u}_{j''m}^{\ell 0}(r') - \bar{v}_{j''m}^{\ell 0}(r') \right], \quad (4.36)$$

terwijl het tweede gedeelte vervangen kan worden door

$$\sum_{j''} \frac{i\mu}{2} (\epsilon_{j''} - \bar{\epsilon}) W_r \cdot \left[\bar{v}_{j''n}^{\ell 0}(r') \cdot \bar{u}_{j''m}^{\ell 0}(r') - \bar{v}_{j''m}^{\ell 0}(r') \right]_{r'=r_0}. \quad (4.37)$$

Hierbij is gebruik gemaakt van de relatie

$$\bar{u}_{j''m}^{\ell 0}(r') = \bar{v}_{j''m}^{\ell 0}(r') + \sum_{jj'} \int_0^{r_0} dr g_{jj''}^{\ell 0}(r', r) v_{jj'}^c(r) \bar{u}_{j'm}^{\ell 0}(r), \quad (4.38)$$

die eenvoudig uit (4.7) af te leiden is. De tweede integraal van

(4.17) kan op een analoge wijze herschreven worden. Hierbij dient in

(4.38) $g_{j''j}^{\ell 0}(r', r)$ vervangen te worden door $G_{j''j}^{\ell 0}(r', r)$ en $\bar{u}_{j'm}^{\ell 0}(r)$ door

$\bar{v}_{j,m}^{\ell 0}(r)$. Dit levert een uitdrukking op voor de eerste orde term van de verstrooiingsmatrix, waarbij in het rechterlid alleen nog maar bekende termen, namelijk nulde orde golf functies, voorkomen:

$$\begin{aligned} \bar{S}_{nm}^{\ell 1} = & \sum_j \frac{i\mu}{\hbar^2} (\epsilon_j - \bar{\epsilon}) \int_0^{r_0} dr \left\{ \bar{v}_{jn}^{\ell 0}(r) \left[\bar{u}_{jm}^{\ell 0}(r) - \bar{v}_{jm}^{\ell 0}(r) \right] + \right. \\ & \left. \left[\bar{u}_{jn}^{\ell 0}(r) - \bar{v}_{jn}^{\ell 0}(r) \right] \bar{u}_{jm}^{\ell 0}(r) \right\} + \\ & \sum_j \frac{i\mu}{\hbar^2} (\epsilon_j - \bar{\epsilon}) \left\{ W_r \left[\bar{u}_{jm}^{\ell 0}(r) - \bar{v}_{jm}^{\ell 0}(r), \tilde{v}_{jn}^{\ell 0}(r) \right]_{r=r_0} + \right. \\ & \left. W_r \left[\bar{u}_{jn}^{\ell 0}(r) - \bar{v}_{jn}^{\ell 0}(r), \tilde{u}_{jm}^{\ell 0}(r) \right]_{r=r_0} \right\}. \end{aligned} \quad (4.39)$$

Vergelijking 4.39 wordt nu verder vereenvoudigd door over te gaan van \bar{u} en \bar{v} functies naar u functies. Allereerst worden de Wronskiaan termen in (4.39) uitgewerkt. Hiervoor geldt:

$$\begin{aligned} W_r \left[\tilde{v}_{jn}^{\ell 0}(r), \bar{u}_{jm}^{\ell 0}(r) \right]_{r=r_0} + W_r \left[\bar{v}_{jn}^{\ell 0}(r), \tilde{u}_{jm}^{\ell 0}(r) \right]_{r=r_0} = \\ \delta_{jn} \left(\ell + \frac{1}{2} \right) \frac{1}{2k^2} \left[\bar{S}_{jm}^{\ell(\text{DIS})} - \bar{\delta}_{jm} \right] W_r \left[I_\ell(\bar{k}, r), O_\ell(\bar{k}, r) \right]_{r_0} = \\ i\delta_{jn} \left(\ell + \frac{1}{2} \right) \frac{1}{k^2} \left[\bar{S}_{jm}^{\ell(\text{DIS})} - \bar{\delta}_{jm} \right], \end{aligned} \quad (4.40)$$

en

$$- \int_0^{r_0} dr \bar{v}_{jn}^{\ell 0}(r) \bar{v}_{jm}^{\ell 0}(r) + W_r \left[\bar{v}_{jn}^{\ell 0}(r), \bar{v}_{jm}^{\ell 0}(r) \right]_{r=r_0} =$$

$$W_r \left[\bar{v}_{jn}^{\ell 0}(r), \bar{v}_{jm}^{\ell 0}(r) \right]_{r=0} = i \delta_{jn} \delta_{jm} \left(\ell + \frac{1}{2} \right) \frac{1}{\bar{k}^{2\ell+3}}. \quad (4.41)$$

Tevens kan de Wronskiaan van de aangepaste golf functies $\bar{u}^{\ell 0}$ omschreven worden naar een Wronskiaan voor de golf functies $u^{\ell 0}$ zelf:

$$W_r \left[\bar{u}_{nj}^{\ell 0}(r), \bar{u}_{jm}^{\ell 0}(r) \right]_{r=r_0} = \frac{1}{\bar{k}^{2\ell+1}} W_r \left[u_{nj}^{\ell 0}(r), \tilde{u}_{jm}^{\ell 0}(r) \right]_{r=r_0} -$$

$$i \delta_{jm} \left(\ell + \frac{1}{2} \right) \frac{1}{\bar{k}^2} \left[\bar{S}_{nj}^{\ell(\text{DIS})} - \bar{\delta}_{nj} \right] - i \delta_{nj} \delta_{jm} \left(\ell + \frac{1}{2} \right) \frac{1}{\bar{k}^{2\ell+3}}, \quad (4.42)$$

waarin $\tilde{u}_{jm}^{\ell 0}(r)$ een differentiatie van $u_{jm}^{\ell 0}(r)$ naar \bar{k} inhoudt voor zover het de radiële functies $I_\rho(\bar{k}, r)$ en $O_\rho(\bar{k}, r)$ betreft. In (4.42) zijn bij $\bar{u}_{jn}^{\ell 0}(r)$ de indices verwisseld. Dit is toegestaan op grond van de symmetrie in indices die volgt uit (4.45) hieronder. De afleiding van (4.41) en (4.42) wordt gegeven in appendix 2. Substitueren van (4.40) - (4.42) in (4.39) levert

$$\bar{S}_{nm}^{\ell 1} = \sum_j \frac{i\mu}{\hbar^2} (\epsilon_j - \bar{\epsilon}) \frac{1}{\bar{k}^{2\ell+1}} \left\{ \int_0^{r_0} u_{nj}^{\ell 0}(r) u_{jm}^{\ell 0}(r) dr + \right.$$

$$\left. \frac{1}{2\bar{k}} W_r \left[u_{nj}^{\ell 0}(r), \frac{D}{D\bar{k}} u_{jm}^{\ell 0}(r) \right]_{r=r_0} \right\} +$$

$$(\epsilon_m + \epsilon_n - 2\bar{\epsilon}) \left(\ell + \frac{1}{2} \right) \frac{\mu}{\hbar^2 \bar{k}^2} \left[\bar{S}_{nm}^{\ell(\text{DIS})} - \bar{\delta}_{nm} \right], \quad (4.43)$$

wat na de keuze $\bar{\epsilon} = 1/2 (\epsilon_m + \epsilon_n)$ overgaat in

$$S_{nm}^{\ell 1} = \frac{\binom{k_n k_m}{\bar{k}^2}^{\ell+1/2}}{\binom{k_n k_m}{\bar{k}^2}^{\ell+1/2}} \sum_j \frac{i\mu}{\hbar^2} (\epsilon_j - \bar{\epsilon}) \left\{ \int_0^{r_0} u_{nj}^{\ell 0}(r) u_{jm}^{\ell 0}(r) dr + \frac{1}{2\bar{k}} W_r \left[u_{nj}^{\ell 0}(r), \frac{D}{D\bar{k}} u_{jm}^{\ell 0}(r) \right]_{r=r_0} \right\}. \quad (4.44)$$

Tot nu toe is nog niet specifiek gebruik gemaakt van de mogelijkheid om te transformeren naar de $SM_S IM_I$ -basis om het een en ander terug te brengen tot eenvoudige potentiaal verstrooiing. De volgende gelijkheden gelden nu

$$u_{jm}^{\ell 0}(r) = \sum_S \langle j | P_S | m \rangle u_S^{\ell 0}(r), \quad (4.45)$$

$$S_{jm}^{\ell}(\bar{k}) = \sum_S \langle j | P_S | m \rangle S_S^{\ell}(\bar{k}).$$

Deze relaties worden in (4.44) gesubstitueerd:

$$S_{nm}^{\ell 1} = \frac{\binom{k_n k_m}{\bar{k}^2}^{\ell+1/2}}{\binom{k_n k_m}{\bar{k}^2}^{\ell+1/2}} \sum_j \frac{i\mu}{4\hbar^2} (\epsilon_j - \bar{\epsilon}) \langle n | P_1 - P_0 | j \rangle \langle j | P_1 - P_0 | m \rangle \cdot$$

$$\left\{ \int_0^{r_0} \left[u_1^{\ell 0}(r) - u_0^{\ell 0}(r) \right]^2 dr + \frac{1}{2\bar{k}} \left[S_1^{\ell}(\bar{k}) - S_0^{\ell}(\bar{k}) \right]^2 \cdot \right.$$

$$\left. W_r \left[O_{\ell}(\bar{k}, r), \frac{\partial}{\partial \bar{k}} O_{\ell}(\bar{k}, r) \right]_{r=r_0} \right\} =$$

$$\frac{(k_n k_m)^{\ell+1/2}}{(\bar{k}^2)^{\ell+1/2}} \sum_j \langle n | P_1 - P_0 | j \rangle \langle j | P_1 - P_0 | m \rangle \frac{\epsilon_j - \bar{\epsilon}}{2\hbar} \Delta^\ell(\bar{k}),$$

(4.46)

waarin $\Delta^\ell(\bar{k})$ als volgt gedefinieerd is:

$$\Delta^\ell(\bar{k}) = \frac{i}{4} \frac{m_H}{\hbar} \left\{ \int_0^{r_0} \left[u_1^{\ell 0}(r) - u_0^{\ell 0}(r) \right]^2 dr + \frac{1}{2\bar{k}} \left[S_1^\ell(\bar{k}) - S_0^\ell(\bar{k}) \right]^2 \cdot \right. \\ \left. W_r \left[O_\ell(\bar{k}, r), \frac{\partial}{\partial \bar{k}} O_\ell(\bar{k}, r) \right]_{r=r_0} \right\}. \quad (4.47)$$

Bij de afleiding van (4.46) is gebruik gemaakt van $\bar{\epsilon} = 1/2 (\epsilon_m + \epsilon_n)$, van het feit dat

$$\text{Im Wr} \left[I_\ell(\bar{k}, r), \frac{\partial}{\partial \bar{k}} O_\ell(\bar{k}, r) \right] = 0 \quad (4.48)$$

(zie appendix 3) en van de definitie

$$S_S^\ell(\bar{k}) = e^{2i\delta_S^\ell(\bar{k})}. \quad (4.49)$$

De definitieve uitdrukking voor de eerste orde correctie op de DIS-benadering luidt dus in de notatie van het vorige hoofdstuk:

$$S_{\{\alpha'\beta'\},\{\alpha\beta\}}^{\ell 1} = \frac{(k_{\{\alpha'\beta'\}} k_{\{\alpha\beta\}})^{\ell+1/2}}{(\bar{k}^2)^{\ell+1/2}} \sum_{\{\gamma\delta\}} \langle \{\alpha'\beta'\} | P_1 - P_0 | \{\gamma\delta\} \rangle \cdot$$

$$\langle \{\gamma\delta\} | P_1 - P_0 | \{\alpha\beta\} \rangle \frac{\epsilon_{\gamma}^+ + \epsilon_{\delta}^- - \bar{\epsilon}}{2\hbar} \Delta^{\ell}(\bar{k}). \quad (4.50)$$

Met de DIS-benadering en de eerste orde correctie term uit (4.50) kan een uitdrukking gegeven worden voor de frequentieverschuiving en -verbreding als gevolg van botsingen tussen waterstof atomen. Allereerst zal de DIS-benadering gegeven worden voor de werkzame doorsneden voor frequentieverschuiving en frequentieverbreiding. Vervolgens zullen de eerste orde correcties hierop behandeld worden.

Om de DIS-uitdrukkingen voor de botsingsverbreding en -verschuiving zelf te vinden, moeten volgens (3.34) en (3.31) eerst de DIS S-matrixelementen bepaald worden. Deze volgen uit (4.5):

$$S_{aa,aa}^{\ell(\text{DIS})} = \left(1 - \frac{1}{4} \sin^2 2\vartheta\right) e^{2i\delta_1^\ell(k)} + \frac{1}{4} \sin^2 2\vartheta e^{2i\delta_0^\ell(k)}, \quad \ell=\text{even},$$

$$S_{cc,cc}^{\ell(\text{DIS})} = \left(1 - \frac{1}{4} \sin^2 2\vartheta\right) e^{2i\delta_1^\ell(k)} + \frac{1}{4} \sin^2 2\vartheta e^{2i\delta_0^\ell(k)}, \quad \ell=\text{even},$$

$$S_{\{ac\},\{ac\}}^{\ell(\text{DIS})} = \left(\frac{1}{2} \sin^2 2\vartheta + \frac{1}{2}\right) e^{2i\delta_1^\ell(k)} + \frac{1}{2} \cos^2 2\vartheta e^{2i\delta_0^\ell(k)}, \quad \ell=\text{even},$$

$$S_{\{ab\},\{ab\}}^{\ell(\text{DIS})} = \cos^2 \vartheta e^{2i\delta_1^\ell(k)} + \sin^2 \vartheta e^{2i\delta_0^\ell(k)}, \quad \ell=\text{oneven},$$

$$S_{\{cb\},\{cb\}}^{\ell(\text{DIS})} = \sin^2 \vartheta e^{2i\delta_1^\ell(k)} + \cos^2 \vartheta e^{2i\delta_0^\ell(k)}, \quad \ell=\text{oneven},$$

$$S_{\{ad\},\{ad\}}^{\ell(\text{DIS})} = \sin^2 \vartheta e^{2i\delta_1^\ell(k)} + \cos^2 \vartheta e^{2i\delta_0^\ell(k)}, \quad \ell=\text{oneven},$$

$$S_{\{cd\},\{cd\}}^{\ell(\text{DIS})} = \cos^2 \vartheta e^{2i\delta_1^\ell(k)} + \sin^2 \vartheta e^{2i\delta_0^\ell(k)}, \quad \ell=\text{oneven},$$

$$S_{aa,\{ac\}}^{\ell(\text{DIS})} = \frac{(kk_>)^{\ell+1/2}}{(\bar{k}_>^2)^{\ell+1/2}} \frac{1}{4} \sqrt{2} \cos 2\vartheta \sin 2\vartheta \left[e^{2i\delta_1^\ell(\bar{k}_>)} - e^{2i\delta_0^\ell(\bar{k}_>)} \right],$$

$\ell=\text{even},$

$$S_{\{ca\},cc}^{\ell(\text{DIS})} = \frac{(kk_>)^{\ell+1/2}}{(\bar{k}_>^2)^{\ell+1/2}} \frac{1}{4} \sqrt{2} \cos 2\vartheta \sin 2\vartheta \left[- e^{2i\delta_1^\ell(\bar{k}_>)} + e^{2i\delta_0^\ell(\bar{k}_>)} \right],$$

$\ell=\text{even},$

$$S_{\{ac\},aa}^{\ell(\text{DIS})} = \frac{(kk_{<})^{\ell+1/2}}{(\bar{k}_{<}^2)^{\ell+1/2}} \frac{1}{4} \sqrt{2} \cos 2\vartheta \sin 2\vartheta \left[e^{2i\delta_1^{\ell}(\bar{k}_{<-})} - e^{2i\delta_0^{\ell}(\bar{k}_{<-})} \right],$$

$\ell = \text{even}$,

$$S_{\text{cc},\{ca\}}^{\ell(\text{DIS})} = \frac{(kk_{<})^{\ell+1/2}}{(\bar{k}_{<}^2)^{\ell+1/2}} \frac{1}{4} \sqrt{2} \cos 2\vartheta \sin 2\vartheta \left[- e^{2i\delta_1^{\ell}(\bar{k}_{<+})} + e^{2i\delta_0^{\ell}(\bar{k}_{<+})} \right],$$

$\ell = \text{even}$.

(4.51)

Hierin is de volgende notatie gebruikt (zie figuur 4.1):

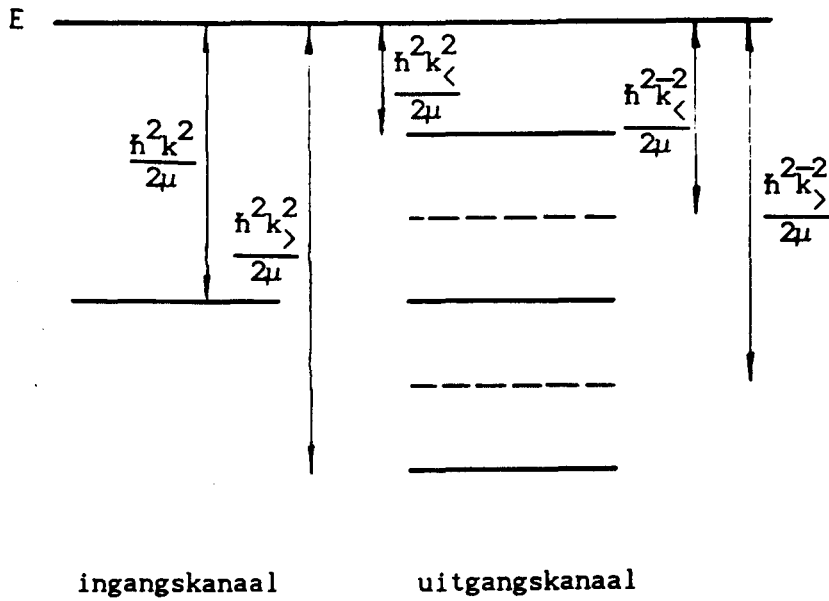
k = golfgetal in het ingangskanaal,

$k_{>}$ = golfgetal voor het uitgangskanaal bij exotherme reactie,

$k_{<}$ = golfgetal voor het uitgangskanaal bij endotherme reactie,

$\bar{k}_{>}$ = \bar{k} voor combinatie van ingangs- en uitgangskanaal bij
exotherme reactie,

$\bar{k}_{<}$ = \bar{k} voor combinatie van ingangs- en uitgangskanaal bij
endotherme reactie.



Figuur 4.1 : De kinetische energie ten opzichte van begin- en eindkanaal en ten opzichte van het gemeenschappelijke energieniveau in de DIS-benadering.

De uit de DIS-benadering voor de S-matrix volgende G coëfficiënten zijn

$$G_{aa}^{(DIS)} = \sum_{\ell=\text{even}} (2\ell + 1) \frac{2\pi\hbar}{m_H k} \left[(-\cos^2 2\vartheta - \frac{1}{2} \sin^4 2\vartheta) \sin^2 \Delta\delta^\ell + i\left(\frac{1}{2} - \frac{3}{4} \sin^2 2\vartheta\right) \sin 2\Delta\delta^\ell \right].$$

$$G_{cc}^{(DIS)} = \sum_{\ell=\text{even}} (2\ell + 1) \frac{2\pi\hbar}{m_H k} \left[(-\cos^2 2\vartheta - \frac{1}{2} \sin^4 2\vartheta) \sin^2 \Delta\delta^\ell - i\left(\frac{1}{2} - \frac{3}{4} \sin^2 2\vartheta\right) \sin 2\Delta\delta^\ell \right].$$

$$G_{bb}^{(DIS)} = \sum_{\ell=\text{oneven}} (2\ell + 1) \frac{2\pi\hbar}{m_H k} \left[(\sin^2 2\vartheta - 2) \sin^2 \Delta\delta^\ell + i \cos 2\vartheta \sin 2\Delta\delta^\ell \right],$$

$$G_{dd}^{(DIS)} = \sum_{\ell=\text{oneven}} (2\ell + 1) \frac{2\pi\hbar}{m_H k} \left[(\sin^2 2\vartheta - 2) \sin^2 \Delta\delta^\ell - i \cos 2\vartheta \sin 2\Delta\delta^\ell \right],$$

$$G_{ac}^{(DIS)} = \sum_{\ell=\text{even}} (2\ell + 1) \frac{2\pi\hbar}{m_H k} \frac{(kk_>)^{2\ell+1}}{(k_>^2)^{2\ell+1}} \left[-\frac{1}{8} \sin^2 4\vartheta \sin^2 \Delta\delta_>^\ell \right],$$

$$G_{ca}^{(DIS)} = \sum_{\ell=\text{even}} (2\ell + 1) \frac{2\pi\hbar}{m_H k} \frac{(kk_<)^{2\ell+1}}{(k_<^2)^{2\ell+1}} \left[-\frac{1}{8} \sin^2 4\vartheta \sin^2 \Delta\delta_<^\ell \right]. \quad (4.52)$$

waarin de voor de hand liggende notatie

$$\Delta\delta^\ell = \delta_1^\ell(k) - \delta_0^\ell(k),$$

$$\Delta\delta_>^\ell = \delta_1^\ell(\bar{k}_>) - \delta_0^\ell(\bar{k}_>), \quad (4.53)$$

$$\Delta\delta_<^\ell = \delta_1^\ell(\bar{k}_<) - \delta_0^\ell(\bar{k}_<)$$

is toegepast.

Uit (4.52) volgt dan de DIS-benadering voor de werkzame doorsneden voor botsingsverschuiving en -verbreding:

$$\lambda_0^{(DIS)} = \frac{\pi}{2k^2} (1 - 3\cos^2 2\vartheta) \sum_{\ell=\text{even}} (2\ell + 1) \sin 2\Delta\delta^\ell,$$

$$\lambda_1^{(DIS)} = 0,$$

$$\lambda_2^{(DIS)} = -\frac{\pi}{k^2} \cos 2\vartheta \sum_{\ell=\text{oneven}} (2\ell + 1) \sin 2\Delta\delta^\ell,$$

$$\lambda_3^{(\text{DIS})} = 0.$$

$$\sigma_0^{(\text{DIS})} = \frac{\pi}{8k^2} \sin^2 4\vartheta \sum_{\ell=\text{even}} (2\ell + 1)$$

$$\left[\frac{(kk_{>})^{2\ell+1}}{(k_{>}^2)^{2\ell+1}} \sin^2 \Delta\delta_{>}^\ell - \frac{(kk_{<})^{2\ell+1}}{(k_{<}^2)^{2\ell+1}} \sin^2 \Delta\delta_{<}^\ell \right].$$

$$\sigma_1^{(\text{DIS})} = \frac{\pi}{k^2} \left\{ (\sin^4 2\vartheta + 2\cos^2 2\vartheta) \sum_{\ell=\text{even}} (2\ell + 1) \sin^2 \Delta\delta^\ell - \right.$$

$$(2 - \sin^2 2\vartheta) \sum_{\ell=\text{oneven}} (2\ell + 1) \sin^2 \Delta\delta^\ell +$$

$$\frac{1}{8} \sin^2 4\vartheta \sum_{\ell=\text{even}} (2\ell + 1)$$

$$\left. \left[\frac{(kk_{>})^{2\ell+1}}{(k_{>}^2)^{2\ell+1}} \sin^2 \Delta\delta_{>}^\ell + \frac{(kk_{<})^{2\ell+1}}{(k_{<}^2)^{2\ell+1}} \sin^2 \Delta\delta_{<}^\ell \right] \right\}.$$

$$\sigma_2^{(\text{DIS})} = 0.$$

$$\sigma_3^{(\text{DIS})} = \frac{\pi}{k^2} (2 - \sin^2 2\vartheta) \sum_{\ell=\text{oneven}} (2\ell + 1) \sin^2 \Delta\delta^\ell. \quad (4.54)$$

Om de eerste orde correctie op de DIS-benadering voor de werkzame doorsneden te vinden moeten, analoog aan de DIS-benadering zelf, eerst de eerste orde correcties op de DIS S-matrixelementen uitgerekend worden. Met (4.50) worden de volgende uitdrukkingen verkregen voor de S-matrixelementen:

$$S_{aa,aa}^{\ell 1} = \frac{1}{4} \sin^2 2\vartheta \frac{\epsilon_b^+ \epsilon_c^+ \epsilon_d^- - 3\epsilon_a}{\hbar} \Delta^\ell(k), \quad \ell=\text{even},$$

$$S_{cc,cc}^{\ell 1} = \frac{1}{4} \sin^2 2\vartheta \frac{\epsilon_a^+ \epsilon_b^+ \epsilon_d^- - 3\epsilon_c}{\hbar} \Delta^\ell(k), \quad \ell=\text{even},$$

$$S_{\{ac\},\{ac\}}^{\ell 1} = \frac{1}{2} \cos^2 2\vartheta \frac{\epsilon_b^+ \epsilon_d^- \epsilon_a^- \epsilon_c}{\hbar} \Delta^\ell(k), \quad \ell=\text{even},$$

$$S_{\{ab\},\{ab\}}^{\ell 1} = \frac{1}{2} \sin^2 2\vartheta \frac{\epsilon_c^- \epsilon_a}{\hbar} \Delta^\ell(k), \quad \ell=\text{oneven},$$

$$S_{\{cb\},\{cb\}}^{\ell 1} = \frac{1}{2} \sin^2 2\vartheta \frac{\epsilon_a^- \epsilon_c}{\hbar} \Delta^\ell(k), \quad \ell=\text{oneven},$$

$$S_{\{ad\},\{ad\}}^{\ell 1} = \frac{1}{2} \sin^2 2\vartheta \frac{\epsilon_c^- \epsilon_a}{\hbar} \Delta^\ell(k), \quad \ell=\text{oneven},$$

$$S_{\{cd\},\{cd\}}^{\ell 1} = \frac{1}{2} \sin^2 2\vartheta \frac{\epsilon_a^- \epsilon_c}{\hbar} \Delta^\ell(k), \quad \ell=\text{oneven},$$

$$S_{aa,\{ac\}}^{\ell 1} = \frac{(kk_\rangle)^{\ell+1/2}}{(\bar{k}_\rangle)^{\ell+1/2}} \frac{1}{4} \sqrt{2} \cos 2\vartheta \sin 2\vartheta \frac{2\epsilon_a^- \epsilon_b^- \epsilon_d}{\hbar} \Delta^\ell(\bar{k}_\rangle),$$

$\ell=\text{even},$

$$S_{\{ca\},cc}^{\ell 1} = \frac{(kk_\rangle)^{\ell+1/2}}{(\bar{k}_\rangle)^{\ell+1/2}} \frac{1}{4} \sqrt{2} \cos 2\vartheta \sin 2\vartheta \left[-\frac{2\epsilon_c^- \epsilon_b^- \epsilon_d}{\hbar} \Delta^\ell(\bar{k}_\rangle) \right],$$

$\ell=\text{even},$

$$S_{\{ac\},aa}^{\ell 1} = \frac{(kk_{\langle})^{\ell+1/2}}{(\bar{k}_{\langle}^2)^{\ell+1/2}} \frac{1}{4} \sqrt{2} \cos 2\vartheta \sin 2\vartheta \frac{2\epsilon_a^- \epsilon_b^- \epsilon_d}{\hbar} \Delta^{\ell}(\bar{k}_{\langle}),$$

$\ell = \text{even},$

$$S_{cc,\{ca\}}^{\ell 1} = \frac{(kk_{\langle})^{\ell+1/2}}{(\bar{k}_{\langle}^2)^{\ell+1/2}} \frac{1}{4} \cos 2\vartheta \sin 2\vartheta \left[-\frac{2\epsilon_c^- \epsilon_b^- \epsilon_d}{\hbar} \Delta^{\ell}(\bar{k}_{\langle}) \right],$$

$\ell = \text{even},$

(4.55)

waarmee de eerste orde correcties op de G-coëfficiënten de volgende vorm aannemen:

$$\begin{aligned} \Delta G_{aa} = \sum_{\ell=\text{even}} (2\ell + 1) \frac{2\pi\hbar}{m_H k} & \left\{ \left[\left(\frac{1}{2} \cos^2 2\vartheta - \frac{1}{32} \sin^2 4\vartheta \right) e^{2i\delta_1^{\ell}(k)} + \right. \right. \\ & \left. \left. \frac{1}{32} \sin^2 4\vartheta e^{2i\delta_0^{\ell}(k)} \right] \frac{\epsilon_b^+ \epsilon_d^- \epsilon_a^- \epsilon_c}{\hbar} \Delta^{\ell*}(k) + \right. \\ & \left. \left[\left(\frac{1}{4} \sin^2 2\vartheta - \frac{1}{32} \sin^2 4\vartheta \right) e^{-2i\delta_1^{\ell}(k)} + \frac{1}{32} \sin^2 4\vartheta e^{-2i\delta_0^{\ell}(k)} \right] \right. \\ & \left. \frac{\epsilon_b^+ \epsilon_c^+ \epsilon_d^- 3\epsilon_a}{\hbar} \Delta^{\ell}(k) \right\}, \end{aligned}$$

$$\Delta G_{cc} = \sum_{\ell=\text{even}} (2\ell + 1) \frac{2\pi\hbar}{m_H k} \left\{ \left[\left(\frac{1}{4} \sin^2 2\vartheta - \frac{1}{32} \sin^2 4\vartheta \right) e^{2i\delta_1^\ell(k)} + \frac{1}{32} \sin^2 4\vartheta e^{2i\delta_0^\ell(k)} \right] \frac{\epsilon_a^+ \epsilon_b^+ \epsilon_d^- - 3\epsilon_c}{\hbar} \Delta^{\ell*}(k) + \left[\left(\frac{1}{2} \cos^2 2\vartheta - \frac{1}{32} \sin^2 4\vartheta \right) e^{-2i\delta_1^\ell(k)} + \frac{1}{32} \sin^2 4\vartheta e^{-2i\delta_0^\ell(k)} \right] \cdot \frac{\epsilon_b^+ \epsilon_d^- \epsilon_a^- \epsilon_c}{\hbar} \Delta^\ell(k) \right\}.$$

$$\Delta G_{bb} = \sum_{\ell=\text{oneven}} (2\ell + 1) \frac{2\pi\hbar}{m_H k} \left\{ \left[\frac{1}{2} \cos^2 \vartheta \sin^2 2\vartheta e^{2i\delta_1^\ell(k)} + \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta \sin^2 2\vartheta \cdot e^{2i\delta_0^\ell(k)} \right] \frac{\epsilon_a^- \epsilon_c}{\hbar} \Delta^{\ell*}(k) + \left[\frac{1}{2} \sin^2 \vartheta \sin^2 2\vartheta e^{-2i\delta_1^\ell(k)} + \frac{1}{2} \cos^2 \vartheta \sin^2 2\vartheta e^{-2i\delta_0^\ell(k)} \right] \frac{\epsilon_c^- \epsilon_a}{\hbar} \Delta^\ell(k) \right\}.$$

$$\Delta G_{dd} = \sum_{\ell=\text{oneven}} (2\ell + 1) \frac{2\pi\hbar}{m_H k} \left\{ \left[\frac{1}{2} \sin^2 \vartheta \sin^2 2\vartheta e^{2i\delta_1^\ell(k)} + \frac{1}{2} \cos^2 \vartheta \sin^2 2\vartheta \cdot e^{2i\delta_0^\ell(k)} \right] \frac{\epsilon_a^- \epsilon_c}{\hbar} \Delta^{\ell*}(k) + \left[\frac{1}{2} \cos^2 \vartheta \sin^2 2\vartheta e^{-2i\delta_1^\ell(k)} + \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta \sin^2 2\vartheta e^{-2i\delta_0^\ell(k)} \right] \frac{\epsilon_c^- \epsilon_a}{\hbar} \Delta^\ell(k) \right\}.$$

$$\begin{aligned}
\Delta G_{ac} = \sum_{\ell=\text{even}} (2\ell + 1) \frac{2\pi\hbar}{m_H k} \frac{(kk_{>})^{2\ell+1}}{(\bar{k}_{>}^2)^{2\ell+1}} \frac{1}{32} \sin^2 4\theta \left\{ \left[- e^{2i\delta_1^\ell(\bar{k}_{>})_+} \right. \right. \\
\left. \left. e^{2i\delta_0^\ell(\bar{k}_{>})} \right] \frac{2\epsilon_c^- \epsilon_b^- \epsilon_d}{\hbar} \Delta^{\ell*}(\bar{k}_{>}) + \left[- e^{-2i\delta_1^\ell(\bar{k}_{>})_+} \right. \right. \\
\left. \left. e^{-2i\delta_0^\ell(\bar{k}_{>})} \right] \frac{2\epsilon_a^- \epsilon_b^- \epsilon_d}{\hbar} \Delta^\ell(\bar{k}_{>}) \right\}. \\
\Delta G_{ca} = \sum_{\ell=\text{even}} (2\ell + 1) \frac{2\pi\hbar}{m_H k} \frac{(kk_{<})^{2\ell+1}}{(\bar{k}_{<}^2)^{2\ell+1}} \frac{1}{32} \sin^2 4\theta \left\{ \left[- e^{2i\delta_1^\ell(\bar{k}_{<})_+} \right. \right. \\
\left. \left. e^{2i\delta_0^\ell(\bar{k}_{<})} \right] \frac{2\epsilon_c^- \epsilon_b^- \epsilon_d}{\hbar} \Delta^{\ell*}(\bar{k}_{<}) + \left[- e^{-2i\delta_1^\ell(\bar{k}_{<})_+} \right. \right. \\
\left. \left. e^{-2i\delta_0^\ell(\bar{k}_{<})} \right] \frac{2\epsilon_a^- \epsilon_b^- \epsilon_d}{\hbar} \Delta^\ell(\bar{k}_{<}) \right\}. \tag{4.56}
\end{aligned}$$

De eerste orde correcties op de DIS-benadering voor de frequentieverschuiving en -verbreding als gevolg van botsingen tussen waterstof atomen nemen met gebruik van de uitdrukkingen (4.56) de volgende vorm aan:

$$\Delta\lambda_0 = \frac{\pi}{k^2} \sum_{\ell=\text{even}} (2\ell + 1) \left\{ \frac{\epsilon_b^+ \epsilon_d^- \epsilon_a^- \epsilon_c}{\hbar} \left(\frac{1}{2} \sin^2 2\vartheta - \cos^2 2\vartheta \right) \cdot \right.$$

$$\text{Im} \Delta^{\ell^*}(k) e^{2i\delta_1^\ell(k)} - \frac{\epsilon_c^- \epsilon_a}{\hbar} \frac{1}{16} \sin^2 4\vartheta \left[\frac{(kk_>)^{2\ell+1}}{(\bar{k}_>)^{2\ell+1}} \right.$$

$$\text{Im} \left[\Delta^{\ell^*}(\bar{k}_>) \left[e^{2i\delta_1^\ell(\bar{k}_>)} - e^{2i\delta_0^\ell(\bar{k}_>)} \right] \right] - \frac{(kk_<)^{2\ell+1}}{(\bar{k}_<)^{2\ell+1}}$$

$$\left. \left. \left. \text{Im} \left[\Delta^{\ell^*}(\bar{k}_<) \left[e^{2i\delta_1^\ell(\bar{k}_<)} - e^{2i\delta_0^\ell(\bar{k}_<)} \right] \right] \right] \right\} \right\}.$$

$$\Delta\lambda_1 = -\frac{\pi}{k^2} \frac{\epsilon_c^- \epsilon_a}{\hbar} \left\{ \sum_{\ell=\text{even}} (2\ell + 1) \left[(\sin^2 2\vartheta - \frac{1}{8} \sin^2 4\vartheta) \cdot \right. \right.$$

$$\text{Im} \Delta^{\ell^*}(k) e^{2i\delta_1^\ell(k)} + \frac{1}{8} \sin^2 4\vartheta \text{Im} \Delta^{\ell^*}(k) e^{2i\delta_0^\ell(k)} \left. \right] -$$

$$\frac{1}{2} \sin^2 2\vartheta \sum_{\ell=\text{oneven}} (2\ell + 1) \text{Im} \left[\Delta^{\ell^*}(k) \left[e^{2i\delta_1^\ell(k)} + e^{2i\delta_0^\ell(k)} \right] \right] +$$

$$\frac{1}{16} \sin^2 4\vartheta \sum_{\ell=\text{even}} (2\ell + 1) \left[\frac{(kk_>)^{2\ell+1}}{(\bar{k}_>)^{2\ell+1}} \text{Im} \left[\Delta^{\ell^*}(\bar{k}_>) \left[e^{2i\delta_1^\ell(\bar{k}_>)} - \right. \right. \right.$$

$$\left. \left. e^{2i\delta_0^\ell(\bar{k}_>)} \right] \right] + \frac{(kk_<)^{2\ell+1}}{(\bar{k}_<)^{2\ell+1}} \text{Im} \left[\Delta^{\ell^*}(\bar{k}_<) \left[e^{2i\delta_1^\ell(\bar{k}_<)} - \right. \right.$$

$$\left. \left. \left. e^{2i\delta_0^\ell(\bar{k}_<)} \right] \right] \right] \left. \right\} \left. \right\}.$$

$$\Delta\lambda_2 = 0.$$

$$\Delta\lambda_3 = -\frac{\pi}{2k^2} \sin^2 2\theta \frac{\epsilon_c^- \epsilon_a}{\hbar} \sum_{\ell=\text{oneven}} (2\ell + 1) \cdot$$

$$\text{Im} \left[\Delta^{\ell*}(k) \left[e^{2i\delta_1^\ell(k)_+} e^{2i\delta_0^\ell(k)} \right] \right].$$

$$\Delta\sigma_0 = \frac{\pi}{k^2} \sum_{\ell=\text{even}} (2\ell + 1) \left\{ \frac{\epsilon_c^- \epsilon_a}{\hbar} \left[(\sin^2 2\theta - \frac{1}{8} \sin^2 4\theta) \cdot \right. \right.$$

$$\text{Re} \Delta^{\ell*}(k) e^{2i\delta_1^\ell(k)_+} + \frac{1}{8} \sin^2 4\theta \text{Re} \Delta^{\ell*}(k) e^{2i\delta_0^\ell(k)} \left. \right] -$$

$$\frac{\epsilon_b^+ \epsilon_d^- \epsilon_a^- \epsilon_c}{\hbar} \frac{1}{16} \sin^2 4\theta \left[\frac{(kk_>)^{2\ell+1}}{(\bar{k}_>)^{2\ell+1}} \text{Re} \left[\Delta^{\ell*}(\bar{k}_>) \left[e^{2i\delta_1^\ell(\bar{k}_>)_-} \right. \right. \right.$$

$$\left. \left. e^{2i\delta_0^\ell(\bar{k}_>)} \right] \right] - \frac{(kk_<)^{2\ell+1}}{(\bar{k}_<)^{2\ell+1}} \text{Re} \left[\Delta^{\ell*}(\bar{k}_<) \left[e^{2i\delta_1^\ell(\bar{k}_<)_-} \right. \right.$$

$$\left. \left. e^{2i\delta_0^\ell(\bar{k}_<)} \right] \right] \left. \right\}.$$

$$\Delta\sigma_1 = -\frac{\pi}{k^2} \frac{\epsilon_b^+ \epsilon_d^- \epsilon_a^- \epsilon_c}{\hbar} \sum_{\ell=\text{even}} (2\ell + 1) \left\{ \left(\frac{1}{2} \sin^4 2\vartheta + \cos^2 2\vartheta \right) \cdot \right.$$

$$\text{Re } \Delta^{\ell*}(k) e^{2i\delta_1^\ell(k)} + \frac{1}{8} \sin^2 4\vartheta \text{Re } \Delta^{\ell*}(k) e^{2i\delta_0^\ell(k)} + \frac{1}{16} \sin^2 4\vartheta \cdot$$

$$\left[\frac{(kk_>)^{2\ell+1}}{(\bar{k}_>^2)^{2\ell+1}} \text{Re} \left[\Delta^{\ell*}(\bar{k}_>) \left[e^{2i\delta_1^\ell(\bar{k}_>)} - e^{2i\delta_0^\ell(\bar{k}_>)} \right] \right] \right] +$$

$$\left. \left[\frac{(kk_<)^{2\ell+1}}{(\bar{k}_<^2)^{2\ell+1}} \text{Re} \left[\Delta^{\ell*}(\bar{k}_<) \left[e^{2i\delta_1^\ell(\bar{k}_<)} - e^{2i\delta_0^\ell(\bar{k}_<)} \right] \right] \right] \right\}.$$

$$\Delta\sigma_2 = -\frac{\pi}{2k^2} \cos 2\vartheta \sin^2 2\vartheta \frac{\epsilon_c^- \epsilon_a}{\hbar} \sum_{\ell=\text{oneven}} (2\ell + 1) \cdot$$

$$\text{Re} \left[\Delta^{\ell*}(k) \left[e^{2i\delta_1^\ell(k)} - e^{2i\delta_0^\ell(k)} \right] \right].$$

$$\Delta\sigma_3 = 0. \tag{4.57}$$

In de volgende paragraaf wordt de gekoppelde kanalen methode behandeld. Deze levert weliswaar meer exacte waarden voor de frequentieverschuiving en frequentieverbreiding, maar geeft geen expliciete uitdrukkingen zoals (4.54) en (4.57) aan de hand waarvan het gedrag als functie van het magnetveld eenvoudig is af te lezen.

4.2. De gekoppelde kanalen methode.

De basis voor de gekoppelde kanalen methode is de tijdonafhankelijke Schrödinger vergelijking. Hierin komen de singlet-triplet interactie, de hyperfijn en de Zeeman interactie voor. De verstrooiingstoestand $|\psi^{(+)}\rangle$ wordt ontwikkeld naar een basis van symmetrische 2-deeltjes toestanden met welbepaalde r :

$$|\psi^{(+)}\rangle = \sum_{\{\alpha\beta\}} \sum_{\ell m} \int_0^{\infty} dr r^2 \frac{F_{\{\alpha\beta\}\ell m}(r)}{r} i^{\ell} |r\ell m \{\alpha\beta}\rangle. \quad (4.58)$$

Deze basis is analoog gedefinieerd als in (3.19), waarbij de impuls vervangen is door r . Substitutie van (4.58) in de Schrödinger vergelijking en een inproduct met een toestand $|r\ell m \{\alpha\beta}\rangle$ levert

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + \epsilon_{\alpha^+} \epsilon_{\beta^-} - E \right] F_{\{\alpha\beta\}\ell m}(r) = - \sum_{\{\alpha'\beta'\}} \sum_{\ell'm'} C_{\{\alpha\beta\}\ell m, \{\alpha'\beta'\}\ell'm'}(r) F_{\{\alpha'\beta'\}\ell'm'}(r), \quad (4.59)$$

waarin C de koppelingsmatrix is die als volgt is gedefinieerd:

$$C_{\{\alpha\beta\}\ell m, \{\alpha'\beta'\}\ell'm'}(r) = i^{\ell'-\ell} \langle \{\alpha\beta\}\ell m | V^C | \{\alpha'\beta'\}\ell'm' \rangle, \quad (4.60)$$

welke matrix diagonaal in ℓ en m en onafhankelijk van m is (zie § 3.2). Vergelijking 4.59 moet numeriek opgelost worden. Daartoe wordt hij omgeschreven in matrix notatie:

$$\frac{d^2}{dr^2} \underline{\underline{F}}(r) = \underline{\underline{V}}(r) \underline{\underline{F}}(r). \quad (4.61)$$

Hierin bevat $\underline{\underline{V}}(r)$ zowel de koppelingsmatrix als alle termen uit het linkerlid van (4.59) met uitzondering van de d^2/dr^2 term. De kolommen van $\underline{\underline{F}}(r)$ stellen de verschillende lineair onafhankelijke oplossingen voor.

Vergelijking 4.61 wordt numeriek geïntegreerd met een gemodificeerde Numerov methode. Hierbij kunnen problemen ontstaan indien diagonaal elementen van de V matrix voor een bepaalde r groter dan 0 zijn (klassiek ontoegankelijke gebied). In dat geval nemen de desbetreffende oplossingen exponentieel toe, hetgeen veelal leidt tot numeriek gezien lineair afhankelijke oplossingen. Dit wordt opgelost door lineaire combinaties van oplossingsvectoren te nemen waardoor de numerieke lineaire onafhankelijkheid bewaard blijft. Hieruit blijkt het belang om de gekoppelde kanalen vergelijking in matrix vorm op te lossen.

De matrix $\underline{\underline{F}}(r)$ wordt nu ontwikkeld in twee diagonale matrices die als elementen de in § 4.1 gedefinieerde in- en uitgaande bolgolven $I_\ell(k_m, r)$ en $O_\ell(k_m, r)$ hebben. Dit kan geschreven worden als

$$\underline{\underline{F}}(r) = \underline{\underline{I}}(r) \underline{\underline{A}}(r) + \underline{\underline{O}}(r) \underline{\underline{B}}(r), \quad (4.62)$$

Voorbij r_0 zijn zowel $\underline{\underline{A}}(r)$ als $\underline{\underline{B}}(r)$ onafhankelijk van r. In dat geval kan voor de oplossing $\underline{\underline{F}}(r)$ geschreven worden

$$\underline{\underline{F}}(r) = \underline{\underline{I}}(r) \underline{\underline{A}} + \underline{\underline{O}}(r) \underline{\underline{B}} = \left[\underline{\underline{I}}(r) + \underline{\underline{O}}(r) \underline{\underline{S}} \right] \underline{\underline{A}}, \quad (4.63)$$

waaruit volgt dat de S-matrix gelijk is aan

$$\underline{\underline{S}} = \underline{\underline{B}} \underline{\underline{A}}^{-1}. \quad (4.64)$$

Voor een meer complete beschrijving van de gekoppelde kanalen methode wordt verwezen naar de literatuur [ST086,ST088].

5. Zelf consistente beschrijving van de werking van de waterstof

maser.

Het zelfstandig oscilleren van de waterstof maser is afhankelijk van een aantal factoren zoals de dichtheid van de waterstof atomen, de kwaliteitsfactor van de cavity en de sterkte van het oscillerende en constante magneetveld. Deze verschillende parameters kunnen samengebracht worden in een zogenaamde oscillatieconditie die aangeeft onder welke omstandigheden zelfstandige maserwerking kan optreden. In dit hoofdstuk zal deze oscillatieconditie worden afgeleid. Ten opzichte van eerdere afleidingen moet nu rekening gehouden worden met de aanwezigheid van een constant magneetveld $\neq 0$. Eveneens zal aandacht besteed worden aan de balansvergelijkingen van de waterstof maser. Dit zijn de vergelijkingen die de tijdontwikkeling van de verschillende elementen van de dichtheidsmatrix beschrijven. Deze vergelijkingen zijn voor $B = 0$ al bekend, maar ondergaan voor $B \neq 0$ essentiële veranderingen. Uit deze balansvergelijkingen kan enerzijds de cavity pulling relatie worden afgeleid. Anderzijds kunnen de in de botsingsverschuiving en -verbreding voorkomende combinaties van dichtheidsmatrixelementen uitgedrukt worden in macroscopische grootheden. Hieruit kunnen conclusies getrokken worden over het al dan niet mogelijk zijn van spin-exchange cavity tuning.

De toegepaste methode is een zelf consistente aanpak: enerzijds wordt de invloed van de aanwezigheid van het waterstof gas met gegeven magnetische eigenschappen op de stralingsmode onderzocht (§ 5.1). Anderzijds wordt het gedrag van het waterstof gas bij een gegeven stralingsveld bestudeerd (§ 5.2).

5.1. De invloed van het waterstof gas op het stralingsveld.

Uitgangspunt is een perfecte cavity met volume V_c en oppervlak S . Dit wil zeggen dat in de cavity, die oneindig goed geleidende wanden heeft en waarbinnen een vacuum heerst, een electromagnetisch veld ongedempt zonder energie verliezen kan oscilleren. Het oscillerende EM-veld kan dan in de volgende vorm geschreven worden [SLA46]:

$$\begin{aligned}\vec{B}_n(\vec{r}, t) &= \vec{b}_n(\vec{r}) \left[B_n e^{i\omega_n t} + B_n^* e^{-i\omega_n t} \right], \\ \vec{E}_n(\vec{r}, t) &= \vec{e}_n(\vec{r}) \left[E_n e^{i\omega_n t} + E_n^* e^{-i\omega_n t} \right],\end{aligned}\tag{5.1}$$

dat wil zeggen dat de verschillende modes n van het veld een magnetisch en electrisch deel hebben van de vorm $\vec{b}_n(\vec{r})$ respectievelijk $\vec{e}_n(\vec{r})$ met een amplitude B_n en E_n en een harmonische tijdafhankelijkheid. De verschillende componenten van (5.1) voldoen op grond van de Maxwell-vergelijkingen aan verschillende relaties. Zo gelden voor de vectoren $\vec{b}_n(\vec{r})$ en $\vec{e}_n(\vec{r})$ de volgende vergelijkingen:

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \vec{b}_n(\vec{r}) &= 0, & \vec{\nabla} \cdot \vec{e}_n(\vec{r}) &= 0, \\ \left[\nabla^2 + \epsilon_0 \mu_0 \omega_n^2 \right] \vec{b}_n(\vec{r}) &= 0, & \left[\nabla^2 + \epsilon_0 \mu_0 \omega_n^2 \right] \vec{e}_n(\vec{r}) &= 0, \\ \vec{n} \cdot \vec{b}_n(\vec{r})|_S &= 0, & \vec{n} \times \vec{e}_n(\vec{r})|_S &= 0.\end{aligned}\tag{5.2}$$

Hierin is \vec{n} de normaal op het oppervlak S . De eerste vier vergelijkingen zijn in essentie Maxwell-vergelijkingen, de laatste zijn randvoorwaarden aan het geleider oppervlak. Tevens kan worden aangetoond dat de vectorvelden $\vec{b}_n(\vec{r})$ een orthonormaal stelsel vormen,

mits juist genormeerd. Zij vormen dan een basis voor de vectorruimte van alle vectoren \vec{v} waarvoor geldt dat $\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0$ en $\vec{n} \cdot \vec{v}|_S = 0$. Hetzelfde geldt voor de vectorvelden $\vec{e}_n(\vec{r})$, die een basis vormen voor de vectorruimte van vectoren \vec{w} waarvoor $\vec{\nabla} \cdot \vec{w} = 0$ en $\vec{n} \times \vec{w}|_S = 0$.

Zoals bekend geven de Maxwell-vergelijkingen eveneens het onderlinge verband tussen het elektrische en magnetische veld. Deze twee zijn aan elkaar gekoppeld door de vergelijkingen

$$E_n = \frac{B_n}{i\sqrt{\epsilon_0\mu_0}}, \quad (5.3)$$

$$\vec{e}_n(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0\mu_0} \omega_n} \vec{\nabla} \times \vec{b}_n(\vec{r}). \quad (5.4)$$

In bovenstaande vergelijkingen is zonder verlies van algemeenheid verondersteld dat in de cavity vacuum heerst. In sommige waterstof masers (in het bijzonder die van Vessot en Silvera) wordt met opzet een gedeeltelijke vulling met een diëlectricum met grote ϵ in de cavity toegepast om de afmetingen er van te reduceren. Alle beschouwingen blijven van toepassing bij een plaatsafhankelijke ϵ (en μ).

De situatie zoals hierboven beschreven zal in werkelijkheid niet voorkomen. Ten eerste zullen door de eindige geleidbaarheid van de wand wel degelijk energie verliezen optreden. Andere energieverliezen treden op via de instroomopening en door de uitkoppeling van het masersignaal (zie hoofdstuk 2). Daar tegenover staat dat zich in de trilholte waterstof atomen bevinden met een oscillerende magnetisatie. Deze magnetisatie "ondersteunt" het stralingsveld en is daarom in staat de energieverliezen te compenseren. Wil er zelfstandige maserwerking plaatsvinden dan zullen de energieverliezen exact

gecompenseerd dienen te worden door de aanwezigheid van de oscillerende magnetisatie met een geschikt faseverschil ten opzichte van het drijvende oscillerende magneetveld (complexe susceptibiliteit met negatief imaginair deel: positieve energie overdracht door het medium aan het stralingsveld). Het EM-veld in de niet-perfecte cavity van de stationair oscillerende maser is nu als volgt te schrijven:

$$\begin{aligned}\vec{B}(\vec{r}, t) &= \frac{1}{2} \left[\vec{B}(\vec{r}) e^{i\omega_m t} + \vec{B}^*(\vec{r}) e^{-i\omega_m t} \right], \\ \vec{E}(\vec{r}, t) &= \frac{1}{2} \left[\vec{E}(\vec{r}) e^{i\omega_m t} + \vec{E}^*(\vec{r}) e^{-i\omega_m t} \right], \\ \vec{M}(\vec{r}, t) &= \frac{1}{2} \left[\vec{M}(\vec{r}) e^{i\omega_m t} + \vec{M}^*(\vec{r}) e^{-i\omega_m t} \right],\end{aligned}\tag{5.5}$$

waarin ω_m de frequentie van de maser is. Evenals in het geval van de ideale trilholtte kunnen de Maxwell-vergelijkingen opgeschreven worden, nu echter met inbegrip van de magnetisatie. Door gebruik te maken van ontwikkelingen in de vectorvelden $\vec{e}_n(\vec{r})$ en $\vec{b}_n(\vec{r})$ volgt na enig rekenwerk [SLA46, LUI87] hieruit de volgende vergelijking:

$$\begin{aligned}i \left(\frac{\omega_m}{\omega_n} - \frac{\omega_n}{\omega_m} \right) &= - \frac{1}{\omega_n} \frac{\int_S \vec{n} \cdot \left[\vec{E}(\vec{r}) \times \vec{b}_n(\vec{r}) \right] d\sigma}{\int_{V_c} \vec{B}(\vec{r}) \cdot \vec{b}_n(\vec{r}) d\vec{r}} - \\ & i\mu_0 \frac{\omega_n}{\omega_m} \frac{V_c \int \vec{M}(\vec{r}) \cdot \vec{b}_n(\vec{r}) d\vec{r}}{\int_{V_c} \vec{B}(\vec{r}) \cdot \vec{b}_n(\vec{r}) d\vec{r}}.\end{aligned}\tag{5.6}$$

Als aangenomen wordt dat de storende effecten klein zijn, dat wil zeggen weinig energieverliezen en een kleine magnetisatie, zijn de grootheden uit de situatie met de perfecte cavity bepalend voor de niet-ideale situatie. Met andere woorden de frequentie ω_m is nagenoeg gelijk aan de frequentie van een mode n en de elektrische en magnetische velden zijn in hoofdzaak een constante maal de vectoren $\vec{e}_n(\vec{r})$ respectievelijk $\vec{b}_n(\vec{r})$. Het spreekt van zelf dat de aandacht gericht wordt op de mode n waarvoor ω_n nagenoeg overeenkomt met de atomaire resonantiefrequentie ω_{at} , in casu de TE_{011} mode. Deze ω_n wordt in het vervolg aangeduid met ω_c . Onder deze voorwaarden kan (5.6) herschreven worden tot

$$2i \left[\frac{\omega_m - \omega_c}{\omega_m} \right] = - \frac{S \int \vec{n} \cdot \vec{S}(\vec{r}) d\sigma}{\omega_m W} - i \frac{V_c \int \vec{M}(\vec{r}) \cdot \vec{B}^*(\vec{r}) d\vec{r}}{W/2}. \quad (5.7)$$

Hierin is $\vec{S}(\vec{r})$ de tijdgemiddelde Poynting vector en W de energie van het EM-veld in de trilholtte. De eerste term van het rechterlid is per definitie gelijk aan de inverse van de kwaliteitsfactor van de cavity, zodat geschreven kan worden

$$Q_c^{-1} + 2i \left[\frac{\omega_m - \omega_c}{\omega_m} \right] = - i \frac{V_c \int \vec{M}(\vec{r}) \cdot \vec{B}^*(\vec{r}) d\vec{r}}{W/2}. \quad (5.8)$$

Het oscillerende magneetveld $\frac{1}{2} \left[\vec{B}(\vec{r}) e^{i\omega_m t} + \vec{B}^*(\vec{r}) e^{-i\omega_m t} \right]$ kan geschreven worden als $\vec{B}(\vec{r}) \cos \omega_m t$, waarbij $\vec{B}(\vec{r}) = \vec{B}^*(\vec{r})$ gekozen wordt. Het veld $\vec{B}(\vec{r})$ wordt in het vervolg aangeduid met $\vec{B}^{rf}(\vec{r})$ en is in de opslagbol hoofdzakelijk langs één richting gericht, die aangeduid wordt als de z -richting. Dit houdt in dat alleen de magnetisatie in de

z-richting van belang is. Deze wordt geheel bepaald door de verwachtingswaarde van de magnetische momenten van de electron en proton spins:

$$M_z(\vec{r}, t) = n_H \text{Tr} \left[(-\mu_e \sigma_{ez} + \mu_p \sigma_{pz}) \rho \right], \quad (5.9)$$

hetgeen in de abcd-basis het volgende oplevert:

$$\begin{aligned} M_z(\vec{r}, t) = & n_H (\mu_e + \mu_p) \sin 2\vartheta (\rho_{ac} + \rho_{ca}) + \\ & n_H (\mu_e + \mu_p) \cos 2\vartheta (\rho_{aa} - \rho_{cc}) + \\ & n_H (\mu_e - \mu_p) (\rho_{bb} - \rho_{dd}). \end{aligned} \quad (5.10)$$

Merk op dat in (5.9) gebruik gemaakt is van de homogene dichtheid van de atomen in de opslagbol. Zoals blijkt in § 5.2 zijn bij stationaire oscillatie de diagonaal elementen van de dichtheidsmatrix constant in de tijd. Dat houdt in dat de laatste twee termen in (5.10) een constante bijdrage aan de magnetisatie leveren die in deze beschouwing niet van belang is. Deze termen kunnen achterwege gelaten worden, zodat met $\rho_{ac} = \delta e^{i\omega_m t}$ (zie § 5.2) voor $M_z(\vec{r})$ geldt:

$$M_z(\vec{r}) = n_H (\mu_e + \mu_p) \delta \sin 2\vartheta. \quad (5.11)$$

Vergelijking 5.11 wordt gesubstitueerd in (5.8). Uit het imaginaire deel gedeeld door het reële deel van linker- en rechterlid volgt dan:

$$2 \frac{\omega_c - \omega_m}{\omega_m} Q_c = \frac{\text{Re } \delta}{\text{Im } \delta}. \quad (5.12)$$

Evenzo volgt uit het reële gedeelte:

$$Q_c^{-1} = \frac{n_H(\mu_e + \mu_p) V_b \int B^{rf}(\vec{r}) d\vec{r}}{W} \sin 2\theta \operatorname{Im} \delta, \quad (5.13)$$

waarin de integraal over het volume V_b van de opslagbol genomen dient te worden. Alleen in dit volume zijn waterstof atomen aanwezig en dus is alleen hier de magnetisatie ongelijk aan nul.

Tot nu toe is alleen gebruik gemaakt van de invloed van het waterstof gas op de cavity mode, dat wil zeggen ρ_{ac} is beschouwd als gegeven functie $\delta e^{i\omega_m t}$. Daaruit zijn (5.8) en in het bijzonder (5.12) en (5.13) afgeleid. In de volgende paragraaf wordt de rest van het zelf consistente probleem opgelost: de invloed van de stralingsmode op het gas. Dan kan omgekeerd δ uitgedrukt worden in B^{rf} . In combinatie met (5.13) leidt dit dan tot de oscillatieconditie en in combinatie met (5.12) tot de cavity pulling relatie. Merk op dat in (5.13) duidelijk tot uitdrukking komt dat voor stationaire oscillatie van de maser $\operatorname{Im} \delta > 0$ moet zijn. Via (5.11) en (5.5) betekent dit dat $\vec{M}^*(\vec{r}) e^{-i\omega_m t}$ gelijk is aan $\vec{B}^*(\vec{r}) e^{-i\omega_m t}$, vermenigvuldigd met een complexe susceptibiliteit $\chi' + i\chi''$ met negatief imaginair deel. Merk verder op dat (5.13) is gegeneraliseerd ten opzichte van het $B = 0$ geval: de B-afhankelijkheid wordt weergegeven door de $\sin 2\theta$ factor.

5.2. De invloed van het stralingsveld op het waterstof gas.

De voornoemde omgekeerde invloed komt nu aan de orde, dat wil zeggen het gedrag van het gas onder invloed van het stralingsveld. Getracht wordt dus de dichtheidsmatrix ρ af te leiden bij gegeven B^{rf} . Dit levert ρ_{ac} op, dat wil zeggen de complexe grootheid δ in (5.12) en (5.13). Tevens levert dit de diagonaalelementen ρ_{aa} , ρ_{bb} , ρ_{cc} en ρ_{dd} op, in het bijzonder de combinaties $\rho_{cc} - \rho_{aa}$, $\rho_{cc} + \rho_{aa}$ en $\rho_{dd} - \rho_{bb}$, die van belang zijn voor de botsingsverschuiving en -verbreding (zie (3.36) en (3.37)).

De tijdontwikkeling van de dichtheidsmatrix kan samengesteld worden uit vier verschillende termen. Een term beschrijft de invloed die de interne Hamiltoniaan, dat wil zeggen hyperfijn wisselwerking en Zeeman wisselwerking met het constante magneetveld, via de Liouville-Von Neumann vergelijking heeft. Een tweede term is afkomstig van de wisselwerking van de atomen met het stralingsveld. De derde term wordt veroorzaakt door 1-deeltjes relaxatie processen terwijl de laatste term afkomstig is van de botsingen tussen de waterstof atomen. Deze vier bijdragen zullen nu behandeld worden.

De eerste twee genoemde termen, namelijk de bijdragen ten gevolge van de interne Hamiltoniaan H_{int} en de wisselwerking $H_{rad} = (\mu_e \sigma_{ez} - \mu_p \sigma_{pz}) B^{rf} \cos \omega_m t$ van de atomen met het stralingsveld worden in rekening gebracht via de Liouville-Von Neumann vergelijking waarbij in H_{int} alleen de Zeeman en hyperfijn interactie voorkomen:

$$\left[\frac{d\rho}{dt} \right]_{int+rad} = \frac{1}{i\hbar} [H_{int} + H_{rad}, \rho]. \quad (5.14)$$

Het uitschrijven van deze vergelijking in de abcd-basis levert voor de vier bovengenoemde combinaties van dichtheidsmatrix elementen

$$\begin{aligned}
 \left[\frac{d\rho_{ac}}{dt} \right]_{\text{int+rad}} &= i \frac{a}{\hbar} \rho_{ac} \sin 2\vartheta + 2i(\mu_e + \mu_p) \frac{B}{\hbar} \rho_{ac} \cos 2\vartheta + \\
 &2i(\mu_e + \mu_p) \frac{\bar{B}^{\text{rf}}}{\hbar} \cos \omega_m t \rho_{ac} \cos 2\vartheta + \\
 &i(\mu_e + \mu_p) \frac{\bar{B}^{\text{rf}}}{\hbar} \cos \omega_m t (\rho_{cc} - \rho_{aa}) \sin 2\vartheta, \\
 \left[\frac{d(\rho_{cc} - \rho_{aa})}{dt} \right]_{\text{int+rad}} &= 2i(\mu_e + \mu_p) \frac{\bar{B}^{\text{rf}}}{\hbar} \cos \omega_m t (\rho_{ac} - \rho_{ca}) \sin 2\vartheta, \\
 \left[\frac{d(\rho_{cc} + \rho_{aa})}{dt} \right]_{\text{int+rad}} &= 0, \\
 \left[\frac{d(\rho_{dd} - \rho_{bb})}{dt} \right]_{\text{int+rad}} &= 0, \tag{5.15}
 \end{aligned}$$

waarin B en \bar{B}^{rf} de grootte en (ruimte-) gemiddelde amplitude van respectievelijk het constante en oscillerende magnetveld in de z-richting zijn en a de hyperfijn constante is. De laatste uitdrukking van (5.15) is nul omdat noch de Zeeman interactie, noch de hyperfijn interactie of de interactie met de stralingsmode het b of d niveau aan andere niveaus koppelen. Op grond van dezelfde redenering als in hoofdstuk 3, namelijk dat in de vergelijkingen voor de tijdontwikkeling van de dichtheidsmatrix alle termen dezelfde tijdafhankelijkheid moeten hebben willen ze niet uitmiddelen (rotating-wave approximation), reduceert (5.15) tot:

$$\left[\frac{d\rho_{ac}}{dt} \right]_{\text{int+rad}} = i\omega_{at}^0 \rho_{ac} + \frac{1}{2} i(\mu_e + \mu_p) \frac{\bar{B}^{rf}}{\hbar} e^{i\omega_m t} (\rho_{cc} - \rho_{aa}) \sin 2\vartheta,$$

$$\left[\frac{d(\rho_{cc} - \rho_{aa})}{dt} \right]_{\text{int+rad}} = i(\mu_e + \mu_p) \frac{\bar{B}^{rf}}{\hbar} (e^{-i\omega_m t} \rho_{ac} - e^{i\omega_m t} \rho_{ca}) \sin 2\vartheta,$$

$$\left[\frac{d(\rho_{cc} + \rho_{aa})}{dt} \right]_{\text{int+rad}} = 0,$$

$$\left[\frac{d(\rho_{dd} - \rho_{bb})}{dt} \right]_{\text{int+rad}} = 0. \quad (5.16)$$

Hierbij zijn tevens de bijdragen van de hyperfijn interactie en de Zeeman interactie ten gevolge van het constante magnetveld samen uitgedrukt in de overgangsfrequentie ω_{at}^0 . Het wezenlijke verschil met de oude $B = 0$ situatie zit in de $\sin 2\vartheta$ factoren. In ω_{at}^0 is nu tevens een wandverschuivingsbijdrage opgenomen.

Het dominante proces dat voor de bijdrage van de 1-deeltjes relaxatie zorgt is de eindige verblijftijd van de atomen in de opslagbol. Deze is overheersend ten opzichte van bijdragen ten gevolge van plakken aan de wand en de beweging van de atomen door magnetveld inhomogeniteiten (zie hoofdstuk 2). Deze bijdrage wordt in rekening gebracht door middel van een lijnverbreding Γ_b , die de inverse is van de verblijftijd T_b van de atomen in de opslagbol:

$$\left[\frac{d\rho_{ac}}{dt} \right]_{1d\text{-rel}} = -\Gamma_b^{-1} \rho_{ac},$$

$$\left[\frac{d(\rho_{cc} - \rho_{aa})}{dt} \right]_{1d\text{-rel}} = -\Gamma_b^{-1} [(\rho_{cc} - \rho_{aa}) - (\rho_{cc}^0 - \rho_{aa}^0)].$$

$$\left[\frac{d(\rho_{cc} + \rho_{aa})}{dt} \right]_{1d\text{-rel}} = -T_b^{-1} \left[(\rho_{cc} + \rho_{aa}) - (\rho_{cc}^0 + \rho_{aa}^0) \right],$$

$$\left[\frac{d(\rho_{dd} - \rho_{bb})}{dt} \right]_{1d\text{-rel}} = -T_b^{-1} \left[(\rho_{dd} - \rho_{bb}) - (\rho_{dd}^0 - \rho_{bb}^0) \right]. \quad (5.17)$$

De dichtheidsmatrix bij binnenkomst in de opslagbol wordt weergegeven met ρ^0 .

Uitgangspunt voor de vierde en laatste bijdrage aan de tijdontwikkeling van de dichtheidsmatrix vormt de quantum Boltzmann vergelijking, die de invloed op ρ van de botsingen tussen waterstof atomen onderling beschrijft. De tijdontwikkeling van ρ_{ac} is in hoofdstuk 3 uitgebreid aan de orde geweest, zodat alleen de diagonaal elementen berekend moeten worden. Dit gebeurt met (3.20) waarbij κ gelijk aan κ' gekozen wordt:

$$\left[\frac{d\rho_{\kappa\kappa}}{dt} \right]_{\text{bots}} = n_H \sum_{\ell} (2\ell + 1) \sum_{\substack{\lambda\mu\nu \\ \mu'\nu'}} \rho_{\mu'\mu} \rho_{\nu'\nu} \cdot$$

$$\sqrt{(1 + 3\delta_{\kappa\lambda})(1 + \delta_{\mu\nu})(1 + \delta_{\mu'\nu'})} \cdot$$

$$\left\langle \frac{\pi\hbar}{m_H k} \left[S_{\{\kappa\lambda\}, \{\mu'\nu'\}}^{\ell} S_{\{\kappa\lambda\}, \{\mu\nu\}}^{\ell*} - \delta_{\{\kappa\lambda\}, \{\mu'\nu'\}} \delta_{\{\kappa\lambda\}, \{\mu\nu\}} \right] \right\rangle_{\text{therm}} \quad (5.18)$$

Deze vergelijking kan uitgewerkt worden voor alle diagonaal elementen van ρ . Omdat dit een kwestie is van consequent doorrekenen, worden hier alleen de belangrijkste tussenresultaten en de eindresultaten

vermeld. Op de eerste plaats wordt de tijdafgeleide van $\rho_{cc} + \rho_{aa}$ bekeken. In de hier volgende vergelijkingen worden termen die evenredig zijn met $\rho_{cc} - \rho_{aa}$ en ρ_{ac} verwaarloosd, aangezien beide in absolute waarde veel kleiner zijn dan $\rho_{cc} + \rho_{aa}$, die van de orde 1 is.

Er geldt:

$$\begin{aligned}
 \left[\frac{d(\rho_{cc} + \rho_{aa})}{dt} \right]_{\text{bots}} &= n_H \sum_{\ell} (2\ell + 1) < \frac{\pi \hbar}{m_H k} \left[S_{aa, \{bd\}}^{\ell} S_{aa, \{bd\}}^{\ell*} \right. \\
 & S_{cc, \{bd\}}^{\ell} S_{cc, \{bd\}}^{\ell*} + S_{\{ac\}, \{bd\}}^{\ell} S_{\{ac\}, \{bd\}}^{\ell*} - S_{\{bd\}, aa}^{\ell} S_{\{bd\}, aa}^{\ell*} \\
 & \left. S_{\{bd\}, cc}^{\ell} S_{\{bd\}, cc}^{\ell*} - S_{\{bd\}, \{ac\}}^{\ell} S_{\{bd\}, \{ac\}}^{\ell*} \right] \{\rho_{cc} + \rho_{aa}\}^2 + \\
 & \left[S_{aa, \{bd\}}^{\ell} S_{aa, \{bd\}}^{\ell*} + S_{cc, \{bd\}}^{\ell} S_{cc, \{bd\}}^{\ell*} + S_{\{ac\}, \{bd\}}^{\ell} S_{\{ac\}, \{bd\}}^{\ell*} \right] \cdot \\
 & \left. \left\{ 1 - 2(\rho_{cc} + \rho_{aa}) - (\rho_{dd} - \rho_{bb})^2 \right\} \right\rangle_{\text{therm}}. \tag{5.19}
 \end{aligned}$$

Onder invoering van de rate coëfficiënten (vergelijk (3.31))

$$G_{\alpha\beta \rightarrow \gamma\delta} = < \frac{2\pi \hbar}{m_H k} \sum_{\ell} (2\ell + 1) |S_{\{\gamma\delta\}, \{\alpha\beta\}}^{\ell} - \delta_{\{\gamma\delta\}, \{\alpha\beta\}}|^2 \rangle_{\text{therm}}. \tag{5.20}$$

en gebruik makend van de verkorte schrijfwijze

$$G_{bd \rightarrow} = G_{bd \rightarrow aa} + G_{bd \rightarrow cc} + G_{bd \rightarrow ac} \tag{5.21}$$

$$G_{\rightarrow bd} = G_{aa \rightarrow bd} + G_{cc \rightarrow bd} + G_{ac \rightarrow bd}$$

die de overgangssnelheid van en naar de {bd} toestand beschrijven kan

(5.19) herschreven worden als:

$$\left[\frac{d(\rho_{cc} + \rho_{aa})}{dt} \right]_{\text{bots}} = n_H \left[\frac{1}{2} (G_{bd \rightarrow} - G_{\rightarrow bd}) \{\rho_{cc} + \rho_{aa}\}^2 + \right. \\ \left. \frac{1}{2} G_{bd \rightarrow} \left\{ 1 - 2(\rho_{cc} + \rho_{aa}) - (\rho_{dd} - \rho_{bb})^2 \right\} \right].$$

(5.22)

Deze vergelijking is identiek aan de vergelijking die verkregen wordt als er geen magneetveld wordt aangelegd. De vergelijking voor $\rho_{cc} - \rho_{aa}$ kan op een analoge wijze afgeleid worden. Het is dan echter niet meer toegestaan om termen van de orde $\rho_{cc} - \rho_{aa}$ en ρ_{ac} te verwaarlozen omdat de veranderingen in $\rho_{cc} - \rho_{aa}$ van de zelfde grootte orde zijn. Alleen hogere orde termen zijn daarom achterwege gelaten. Dit leidt tot

$$\left[\frac{d(\rho_{cc} - \rho_{aa})}{dt} \right]_{\text{bots}} = n_H \sum_{\ell} (2\ell + 1) < \frac{\pi \hbar}{m_H k} \left\{ S_{cc,aa}^{\ell} S_{cc,aa}^{\ell*} + \right.$$

$$S_{cc,\{ac\}}^{\ell} S_{cc,\{ac\}}^{\ell*} + S_{cc,\{bd\}}^{\ell} S_{cc,\{bd\}}^{\ell*} - S_{aa,cc}^{\ell} S_{aa,cc}^{\ell*} -$$

$$S_{aa,\{ac\}}^{\ell} S_{aa,\{ac\}}^{\ell*} - S_{aa,\{bd\}}^{\ell} S_{aa,\{bd\}}^{\ell*} \left. \right\} \{\rho_{cc} + \rho_{aa}\}^2 +$$

$$\begin{aligned}
& \left\{ S_{cc, \{bd\}}^{\ell} S_{cc, \{bd\}}^{\ell*} - S_{aa, \{bd\}}^{\ell} S_{aa, \{bd\}}^{\ell} \right\} \left\{ 1 - 2(\rho_{cc} + \rho_{aa}) - \right. \\
& (\rho_{dd} - \rho_{bb})^2 \left. \right\} - 2 \left\{ S_{cc, aa}^{\ell} S_{cc, aa}^{\ell*} + S_{aa, cc}^{\ell} S_{aa, cc}^{\ell*} - 2 S_{aa, aa}^{\ell} S_{aa, aa}^{\ell*} + \right. \\
& 2 S_{\{ad\}, \{ad\}}^{\ell} S_{\{ad\}, \{ad\}}^{\ell*} + 2(\delta_{\ell, \text{even}} - 1) \left. \right\} \left\{ (\rho_{cc} + \rho_{aa})(\rho_{cc} - \rho_{aa}) \right\} + \\
& 4 \left\{ S_{\{ad\}, \{ad\}}^{\ell} S_{\{ad\}, \{ad\}}^{\ell*} - 1 \right\} \left\{ \rho_{cc} - \rho_{aa} \right\} \left. \right\} >_{\text{therm}}. \quad (5.23)
\end{aligned}$$

Vergelijking 5.23 laat zien dat de longitudinale en transversale relaxatie tijden die voor $B = 0$ met elkaar samenhangen volgens $(T_2)_{\text{bots}} = 2(T_1)_{\text{bots}}$ in het algemeen deze afhankelijkheid niet vertonen. De laatste vergelijking tenslotte, de tijdontwikkeling van $\rho_{dd} - \rho_{bb}$, geeft het eenvoudige resultaat

$$\left[\frac{d(\rho_{dd} - \rho_{bb})}{dt} \right]_{\text{bots}} = 0. \quad (5.24)$$

De vier hierboven berekende bijdragen kunnen nu gecombineerd worden tot de balansvergelijkingen, die de ontwikkeling van de dichtheidsmatrix ρ in de waterstof maser beschrijven. Deze vergelijkingen luiden:

$$\begin{aligned}
\frac{d(\rho_{cc} - \rho_{aa})}{dt} &= \left[\frac{d(\rho_{cc} - \rho_{aa})}{dt} \right]_{\text{bots}} + i(\mu_e + \mu_p) \frac{\bar{B}^{\text{rf}}}{\hbar} (e^{-i\omega_m t} \rho_{ac} - \\
& e^{i\omega_m t} \rho_{ca}) \sin 2\vartheta - T_b^{-1} \left[(\rho_{cc} - \rho_{aa}) - (\rho_{cc}^0 - \rho_{aa}^0) \right].
\end{aligned} \quad (5.25)$$

$$\frac{d(\rho_{cc} + \rho_{aa})}{dt} = n_H \left[\frac{1}{2} (G_{bd \rightarrow} - G_{\rightarrow bd}) (\rho_{cc} + \rho_{aa})^2 + \frac{1}{2} G_{bd \rightarrow} \cdot \right. \\ \left. \left\{ 1 - 2(\rho_{cc} + \rho_{aa}) - (\rho_{dd} - \rho_{bb})^2 \right\} - \right. \\ \left. T_b^{-1} \left[(\rho_{cc} + \rho_{aa}) - (\rho_{cc}^0 + \rho_{aa}^0) \right] \right]. \quad (5.26)$$

$$\frac{d(\rho_{dd} - \rho_{bb})}{dt} = - T_b^{-1} \left[(\rho_{dd} - \rho_{bb}) - (\rho_{dd}^0 - \rho_{bb}^0) \right]. \quad (5.27)$$

$$\frac{d\rho_{ac}}{dt} = i\omega_{at} \rho_{ac} + \frac{1}{2} i(\mu_e + \mu_p) \frac{\bar{B}_z^{rf}}{\hbar} e^{i\omega_m t} (\rho_{cc} - \rho_{aa}) \sin 2\theta - \\ T_b^{-1} \rho_{ac} - n_H \langle v \rangle \rho_{ac} \left[\bar{\sigma}_1 (\rho_{cc} + \rho_{aa}) + \bar{\sigma}_3 \right]. \quad (5.28)$$

In (5.25) is de botsingsbijdrage voor de overzichtelijkheid niet voluit geschreven. Hiervoor wordt verwezen naar (5.23). In (5.28) is ω_{at} de overgangsfrequentie ω_{at}^0 plus de frequentieverschuiving ten gevolge van botsingen tussen waterstof atomen (zie hoofdstuk 3). Tevens zijn hierbij termen van de orde $\rho_{ac}(\rho_{cc} - \rho_{aa})$ en termen die in de DIS-benadering nul zijn verwaarloosd.

Om stationaire maserwerking te verkrijgen moet de dichtheidsmatrix aan de volgende eisen voldoen:

$$\frac{d\rho_{\kappa\kappa}}{dt} = 0, \quad (5.29)$$

$$\rho_{ac} = \delta e^{i\omega_m t}, \quad \frac{d\delta}{dt} = 0.$$

De eerste eis is een evenwichtsvoorwaarde: de hoeveelheid atomen, die zich in een bepaalde toestand bevindt, verandert niet. De tweede eis, het constant zijn van δ , impliceert een constante amplitude van de oscillerende magnetisatie en dus een constante amplitude van het masersignaal. Met deze eisen kan (5.27) omschreven worden tot

$$\rho_{dd} - \rho_{bb} = \rho_{dd}^0 - \rho_{bb}^0. \quad (5.30)$$

Met de huidige mogelijkheden op het gebied van toestandsselectie kan dit totale verschil (of zelfs de afzonderlijke termen ρ_{dd}^0 en ρ_{bb}^0) gelijk aan nul gemaakt worden. In de rest van het verslag wordt dit verondersteld.

De oplossing van (5.28) is inderdaad van de vorm $\rho_{ac} = \delta e^{i\omega_m t}$ met

$$i\omega_m \delta = i\omega_{at} \delta + \frac{1}{2} i(\mu_e + \mu_p) \frac{\bar{B}^{rf}}{\hbar} (\rho_{cc} - \rho_{aa}) \sin 2\vartheta - T_b^{-1} \delta - n_H \langle v \rangle \left\{ \bar{\sigma}_1 (\rho_{cc} + \rho_{aa}) + \bar{\sigma}_3 \right\} \delta. \quad (5.31)$$

Dit is de gezochte vergelijking die (5.8), dat wil zeggen (5.12) en (5.13) samen, aanvult tot een volledig consistente oplossing. De vergelijkingen 5.8 en 5.31 zijn twee complexe vergelijkingen waaruit ω_m , $\text{Re } \delta$, $\text{Im } \delta$ en $\rho_{cc} - \rho_{aa}$ opgelost kunnen worden (als $\rho_{cc} + \rho_{aa}$ even als bekend wordt beschouwd).

De maserfrequentie kan worden gevonden door de verhouding

$$\frac{\text{Re } \delta}{\text{Im } \delta} = (\omega_m - \omega_{at}) T_2, \quad (5.32)$$

die volgt uit het reële deel van (5.31), te combineren met (5.12). Het resultaat is de cavity pulling relatie (2.2) met

$$\Gamma_{\text{at}} \equiv \Gamma_2^{-1} = \Gamma_b^{-1} + (\Gamma_2^{-1})_{\text{bots}}, \quad (5.33)$$

waarin de transversale relaxatietijd door botsingen gegeven wordt door

$$(\Gamma_2^{-1})_{\text{bots}} = n_H \langle v \rangle \left\{ \bar{\sigma}_1 (\rho_{\text{cc}} + \rho_{\text{aa}}) + \bar{\sigma}_3 \right\}. \quad (5.34)$$

Deze formule komt precies overeen met die voor $B = 0$.

Uit het imaginaire deel van (5.31), samen met (5.13) en de inmiddels gevonden uitdrukking voor $\text{Re } \delta / \text{Im } \delta$ volgt $\rho_{\text{cc}} - \rho_{\text{aa}}$:

$$\rho_{\text{cc}} - \rho_{\text{aa}} = \frac{\hbar v_c (1 + \Delta^2)}{n_H \mu_0 (\mu_e + \mu_p)^2 \eta Q_c v_b \sin^2 2\theta} \Gamma_2^{-1}, \quad (5.35)$$

waarin de zogenaamde vulfactor is geïntroduceerd:

$$\eta = \frac{\left[v_b \int B^{\text{rf}}(\vec{r}) d\vec{r} \right]^2}{v_c \int |B^{\text{rf}}(\vec{r})|^2 d\vec{r}} = \frac{\overline{B^{\text{rf}}{}^2} v_b^2}{|B^{\text{rf}}|^2 v_c} \quad (5.36)$$

en Δ in essentie de cavity detuning ten opzichte van de atomaire lijn voorstelt:

$$\Delta = (\omega_m - \omega_{\text{at}}) T_2 = (\omega_c - \omega_m) Q_c / \omega_c \approx (\omega_c - \omega_{\text{at}}) Q_c / \omega_c. \quad (5.37)$$

De uitdrukking 5.35 is straks nodig om de mogelijkheid van spin-exchange cavity tuning te onderzoeken.

Tenslotte kunnen uit (5.8) en (5.31) de grootheden $\text{Re } \delta$ en $\text{Im } \delta$ worden afgeleid. De verhouding $\text{Re } \delta / \text{Im } \delta$ is zojuist al gebruikt. Verder is straks $\text{Im } \delta$ nodig.

Voor de werking van de maser bij $B \neq 0$ is het gewenst af te leiden onder welke conditie de maser zelfstandig kan oscilleren, de zogenaamde oscillatieconditie. Deze volgt in essentie uit de eis dat de energieverliezen van de cavity gecompenseerd worden door het door de atomen gezamenlijk uitgestraalde vermogen. Voor het bij de gestimuleerde emissie uitgestraalde vermogen geldt:

$$-\left(\frac{dW}{dt}\right)_{\text{verlies}} = \frac{\omega_m W}{Q_c}. \quad (5.38)$$

De totale stralingsenergie W in de cavity wordt gegeven door

$$W = \frac{1}{2\mu_0} v_c \int |\vec{B}^{\text{rf}}(\vec{r})|^2 d\vec{r} \quad (5.39)$$

en kan met behulp van de vulfactor η en de definitie

$$x = \frac{\mu_e + \mu_p}{\hbar v_b} v_b \int B^{\text{rf}}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (5.40)$$

dat wil zeggen op een factor $\sin 2\theta$ na de Rabi frequentie (ook wel spin omklap frequentie genoemd), uitgedrukt worden als

$$W = \frac{\hbar^2 x^2 v_c}{2\mu_0 (\mu_e + \mu_p)^2 \eta}. \quad (5.41)$$

Anderzijds wordt het uitgestraalde vermogen gegeven door

$$P_{\text{rad}} = \hbar\omega_{\text{at}} \left[\frac{d}{dt} N_a \right]_{\text{rad}}, \quad (5.42)$$

waarbij $(dN_a/dt)_{\text{rad}}$ de toename van het aantal a atomen per tijdseenheid is ten gevolge van gestimuleerde overgangen. Er geldt:

$$\left[\frac{d}{dt} N_a \right]_{\text{rad}} = -\frac{1}{2} \left[\frac{d}{dt} (N_c - N_a) \right]_{\text{rad}} = -\frac{1}{2} n_H V_b \left[\frac{d}{dt} (\rho_{cc} - \rho_{aa}) \right]_{\text{rad}}. \quad (5.43)$$

De laatste factor wordt gegeven door de tweede term van het rechterlid van (5.25), zodat

$$P_{\text{rad}} = \hbar\omega_{\text{at}} n_H V_b x \sin 2\theta \operatorname{Im} \delta. \quad (5.44)$$

Eerder is $\operatorname{Im} \delta$ al uitgedrukt in $\rho_{cc} - \rho_{aa}$ via (5.31). Uit de vergelijking voor de tijdafgeleide van $\rho_{cc} - \rho_{aa}$ volgt een tweede relatie tussen $\rho_{cc} - \rho_{aa}$ en $\operatorname{Im} \delta$. Uit deze twee $\rho_{cc} - \rho_{aa}$ eliminerend, wordt gevonden

$$\operatorname{Im} \delta = \frac{\frac{1}{2} x T_2 \sin 2\theta}{1 + (\omega_m - \omega_{\text{at}})^2 T_2^2 + x^2 T_1 T_2 \sin^2 2\theta} (\rho_{cc} - \rho_{aa})^{\text{eq}}, \quad (5.45)$$

waarin $(\rho_{cc} - \rho_{aa})^{\text{eq}}$ gelijk is aan $\rho_{cc} - \rho_{aa}$ in evenwicht. Met (5.45) geldt:

$$P_{\text{rad}} = \frac{\frac{1}{2} x^2 T_2^2 n_H V_b \hbar\omega_{\text{at}} \sin^2 2\theta}{1 + (\omega_m - \omega_{\text{at}})^2 T_2^2 + x^2 T_1 T_2 \sin^2 2\theta} (\rho_{cc} - \rho_{aa})^{\text{eq}}. \quad (5.46)$$

Het combineren van (5.46) met (5.38) en (5.41) levert dan uiteindelijk de oscillatieconditie:

$$1 + (\omega_m - \omega_{at})^2 T_2^2 + x^2 T_1 T_2 \sin^2 2\vartheta = \frac{n_H v_b^Q \mu_0 (\mu_e + \mu_p)^2 \eta T_2 \sin^2 2\vartheta}{\hbar v_c} (\rho_{cc} - \rho_{aa})^{eq}. \quad (5.47)$$

Er zal zich een zodanig evenwicht instellen dat \bar{B}^{rf} gegeven wordt door de waarde van x die uit deze conditie volgt. Dat lukt alleen maar als een positieve waarde van x^2 mogelijk is. Een en ander kan in principe vertaald worden in een minimale en maximale waarde van de dichtheid. Voor $n_H \rightarrow 0$ gaat $(\rho_{cc} - \rho_{aa})^{eq}$ naar $(\rho_{cc} - \rho_{aa})^0$, dat wil zeggen een positieve waarde. Voor $n_H \rightarrow \infty$ gaat $(\rho_{cc} - \rho_{aa})^{eq}$ naar een negatieve limietwaarde, bepaald door de Boltzmann verdeling bij $T = 0.52$ K. Ook T_1 en T_2 vertonen een n_H -afhankelijkheid. De uitwerking van de oscillatieconditie vereist een zeer omvangrijke berekening van $(\rho_{cc} - \rho_{aa})^{eq}$ aan de hand van met name (5.23), die op basis van de in dit afstudeerwerk afgeleide uitdrukkingen mogelijk is. Voor $B = 0$ is het resultaat schematisch weergegeven in figuur 2.1.b.

Voor $\rho_{cc} + \rho_{aa}$ tenslotte kan een uitdrukking verkregen worden door de vierkantsvergelijking 5.26 op te lossen. Dit in principe eenvoudige rekenwerk wordt hier niet uitgevoerd, maar er wordt volstaan met de constatering dat $\rho_{cc} + \rho_{aa}$ niet op een eenvoudige wijze afhangt van T_2^{-1} , hetgeen essentieel is voor cavity tuning.

5.3. Is spin-exchange cavity tuning bij $B \neq 0$ mogelijk?

Nu de uitdrukkingen voor de tijdontwikkeling van de dichtheidsmatrix bekend zijn kan de frequentiestabiliteit van de waterstof maser nader bekeken worden. Daartoe worden de bijdragen tot de frequentieverschuiving bekeken die niet als constant mogen worden beschouwd. Volgens afschattingen gegeven in de literatuur [VES78, BER82] wil dat zeggen dat alleen rekening gehouden hoeft te worden met thermische ruis, met de frequentieverschuiving ten gevolge van cavity pulling en een frequentieverschuiving ten gevolge van botsingen tussen waterstof atomen.

Vergelijking 5.35 kan geschreven worden in de vorm $n_H(\rho_{cc} - \rho_{aa}) = \gamma'(1 + \Delta^2)\Gamma_2^{-1}$. Voor de frequentieverschuiving door botsingen tussen waterstof atomen kan dan geschreven worden:

$$(\Delta\omega_{at})_{bots} = n_H \langle v \rangle \left[\bar{\lambda}_1(\rho_{cc} + \rho_{aa}) + \bar{\lambda}_3 \right] + \gamma' \langle v \rangle \bar{\lambda}_0 (1 + \Delta^2) \Gamma_2^{-1}. \quad (5.48)$$

waarmee de frequentieverschuiving in de waterstof maser als volgt geschreven kan worden (onder weglating van verschuivingen met verwaarloosbare fluctuaties):

$$\begin{aligned} \Delta\omega_{at} &= \left[\Delta + \gamma' \langle v \rangle \bar{\lambda}_0 (1 + \Delta^2) \right] \Gamma_2^{-1} + \frac{\bar{\lambda}_1(\rho_{cc} + \rho_{aa}) + \bar{\lambda}_3}{\bar{\sigma}_1(\rho_{cc} + \rho_{aa}) + \bar{\sigma}_3} (\Gamma_2^{-1})_{bots} \\ &= \left[\Delta + \gamma' \langle v \rangle \bar{\lambda}_0 (1 + \Delta^2) - \Omega \right] \Gamma_2^{-1} + \Omega (\Gamma_2^{-1})_{1d-rel}. \end{aligned} \quad (5.49)$$

waarin $(\Gamma_2^{-1})_{1d-rel}$ de transversale relaxatie ten gevolge van 1-deeltjes processen vertegenwoordigt. De belangrijkste bijdrage hierin is Γ_b^{-1} . Verder is

$$\Omega = - \frac{\bar{\lambda}_1(\rho_{cc} + \rho_{aa}) + \bar{\lambda}_3}{\bar{\sigma}_1(\rho_{cc} + \rho_{aa}) + \bar{\sigma}_3}. \quad (5.50)$$

Cavity tuning is oorspronkelijk voorgesteld onder verwaarlozing van de hyperfijn en Zeeman interactie. In dat geval is de Ω -term in (5.49) gelijk aan nul en kan de totale frequentieverschuiving geëlimineerd worden door ω_c zodanig te kiezen dat Δ gelijk is aan $-\gamma' \langle v \rangle \bar{\lambda}_0 (1 + \Delta^2)$. Met hyperfijn en Zeeman interactie zorgt de dichtheidsafhankelijke Ω -term er voor dat de frequentieverschuiving niet meer evenredig is met T_2^{-1} waardoor de cavity tuning procedure zoals beschreven in hoofdstuk 2 niet meer mogelijk is. Zelfs indien Ω onafhankelijk zou zijn van de dichtheid, wat het geval is als $\bar{\lambda}_1 \bar{\sigma}_3 / \bar{\lambda}_3 \bar{\sigma}_1 = 1$, blijft er na cavity tuning een residu ΩT_b^{-1} over, dat sterk afhankelijk is van fluctuaties in T_b , hetgeen de frequentiestabiliteit aanzienlijk verslechtert.

Gedurende het afstuderen zijn de bovenstaande afhankelijkheden onderzocht. Deze zullen in het volgende hoofdstuk besproken worden.

6. Resultaten.

Verschillende uitdrukkingen, die in de voorgaande hoofdstukken zijn afgeleid, zijn numeriek berekend. Hiervoor zijn programma's, die in de groep ontwikkeld zijn voor de Burroughs, omgezet voor het gebruik op een PC. Tevens zijn zij aangepast voor berekeningen met $B \neq 0$. Met name zijn berekeningen uitgevoerd om de geldigheid van de eerste orde methode te testen. Elementen van de S-matrix berekend met een eerste orde programma zijn vergeleken met exacte S-matrixelementen die met een gekoppelde kanalen programma verkregen zijn. Daarnaast zijn berekeningen uitgevoerd om het gedrag van de Ω -term (zie § 5.3) als functie van het magneetveld te bepalen. Vooral aan mogelijkheden om $\Omega = 0$ te krijgen, of onafhankelijk van $\rho_{cc} + \rho_{aa}$, is aandacht besteed.

Bij het controleren van de eerste orde methode dient rekening gehouden te worden met een tweetal feiten. Ten eerste mag de interne energieopsplitsing waarvoor de eerste orde methode gebruikt wordt niet te groot zijn. Dit houdt in dat het magneetveld niet te groot mag zijn. Het tweede feit is het gedrag van de S-matrixelementen bij lage botsingsenergie. Zoals in hoofdstuk 3 vermeld is, is de S-matrix een functie van de golfgetallen in alle kanalen. Als dan bijvoorbeeld een deeltje in de aa toestand een kinetische energie heeft die kleiner is dan de energie van de cc toestand zal het golfgetal ten opzichte van het laatst genoemde niveau zuiver imaginair zijn. Dit zal een duidelijk merkbaar effect op de S-matrix hebben. Een methode echter, waarin de invloed van de interne energie opsplitsing als een eerste orde effect beschouwd wordt, kan een dergelijk gedrag nooit goed weergeven. Bij $B = 0$ is dit gedrag zichtbaar bij een energie van $2a$,

corresponderend met de drempel van het cc kanaal. Bij $B \neq 0$ zullen discontinuïteiten zichtbaar zijn bij energieën die corresponderen met de opsplitsing tussen het aa en het cc niveau, het aa en het {ac} niveau, het aa en het {bd} niveau, het {ac} en het cc niveau en het {ac} en het {bd} niveau. Hierdoor kunnen de energieën waarbij de eerste orde methode wordt toegepast niet te klein gekozen worden.

De eerste orde methode is vergeleken met exacte uitkomsten voor een botsingsenergie van 1 K, magneetvelden van 0 tot 0.02 T en voor verschillende waarden van ℓ . Onder deze omstandigheden is aan bovenstaande voorwaarden voldaan. De resultaten tonen een overeenkomst tussen de eerste orde methode en de gekoppelde kanalen berekeningen op het promille niveau of beter voor $\ell = 0$ en een overeenkomst op het procent niveau voor hogere ℓ -waarden (voor deze hogere ℓ -waarden speelt de nauwkeurigheid van de computer een rol).

Het tweede punt dat onderzocht is, is het gedrag van Ω als functie van het magneetveld. Allereerst is bekeken of Ω voor een bepaald magneetveld gelijk aan nul is, dat wil zeggen of de teller van Ω gelijk aan 0 is. Deze is met behulp van de eerste orde uitdrukkingen uit hoofdstuk 4 als volgt te schrijven (zonder thermische middeling):

$$\begin{aligned}
\lambda_1(\rho_{cc} + \rho_{aa}) + \lambda_3 = & -\frac{\pi}{k^2} \frac{\epsilon_c^- \epsilon_a}{\hbar} \sin^2 2\vartheta \left\{ \sum_{\ell=\text{even}} (2\ell + 1) \operatorname{Im} \Delta^{\ell*}(k) \cdot \right. \\
& \left. e^{2i\delta_1^\ell(k)} \right\} \{\rho_{cc} + \rho_{aa}\} + \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\ell=\text{oneven}} (2\ell + 1) \operatorname{Im} \left[\Delta^{\ell*}(k) (e^{2i\delta_1^\ell(k)} + \right. \right. \\
& \left. \left. e^{2i\delta_0^\ell(k)}) \right] \right\} \left\{ 1 - (\rho_{cc} + \rho_{aa}) \right\} + \frac{1}{2} \cos^2 2\vartheta \left\{ \sum_{\ell=\text{even}} (2\ell + 1) \left[\frac{1}{2} \frac{(kk_\rangle)^{2\ell+1}}{(k_\rangle^2)^{2\ell+1}} \right. \right. \\
& \left. \left. \operatorname{Im} \left[\Delta^{\ell*}(\bar{k}_\rangle) (e^{2i\delta_1^\ell(\bar{k}_\rangle) - e^{2i\delta_0^\ell(\bar{k}_\rangle)} \right] \right] + \frac{1}{2} \frac{(kk_\langle)^{2\ell+1}}{(k_\langle^2)^{2\ell+1}} \operatorname{Im} \left[\Delta^{\ell*}(\bar{k}_\langle) \cdot \right. \right. \\
& \left. \left. (e^{2i\delta_1^\ell(\bar{k}_\langle) - e^{2i\delta_0^\ell(\bar{k}_\langle)} \right] - \operatorname{Im} \left[\Delta^{\ell*}(k) (e^{2i\delta_1^\ell(k)} - e^{2i\delta_0^\ell(k)}) \right] \right] \right\} \\
& \left. \{\rho_{cc} + \rho_{aa}\} \right\}. \tag{6.1}
\end{aligned}$$

Afgezien van de veld afhankelijke overall factor $\sin^2 2\vartheta$ is de term tussen haakjes tot aan $\cos^2 2\vartheta$ al aanwezig bij $B = 0$. Het laatste gedeelte is een correctie hierop die veroorzaakt wordt door het magneetveld. Voor een opsplitsing van de energieniveaus van de feitelijke grootte orde waar hier sprake van is, is vrij eenvoudig in te zien dat deze correctie term zeer klein is. Het is dan ook uitgesloten om $\Omega = 0$ te krijgen door het magneetveld te variëren. Numerieke resultaten geven inderdaad een zeer geringe verandering van (6.1) onder variatie van het magneetveld, afgezien van de variatie in $\sin^2 2\vartheta$. Dit wil zeggen dat exacte spin-exchange cavity tuning niet mogelijk is.

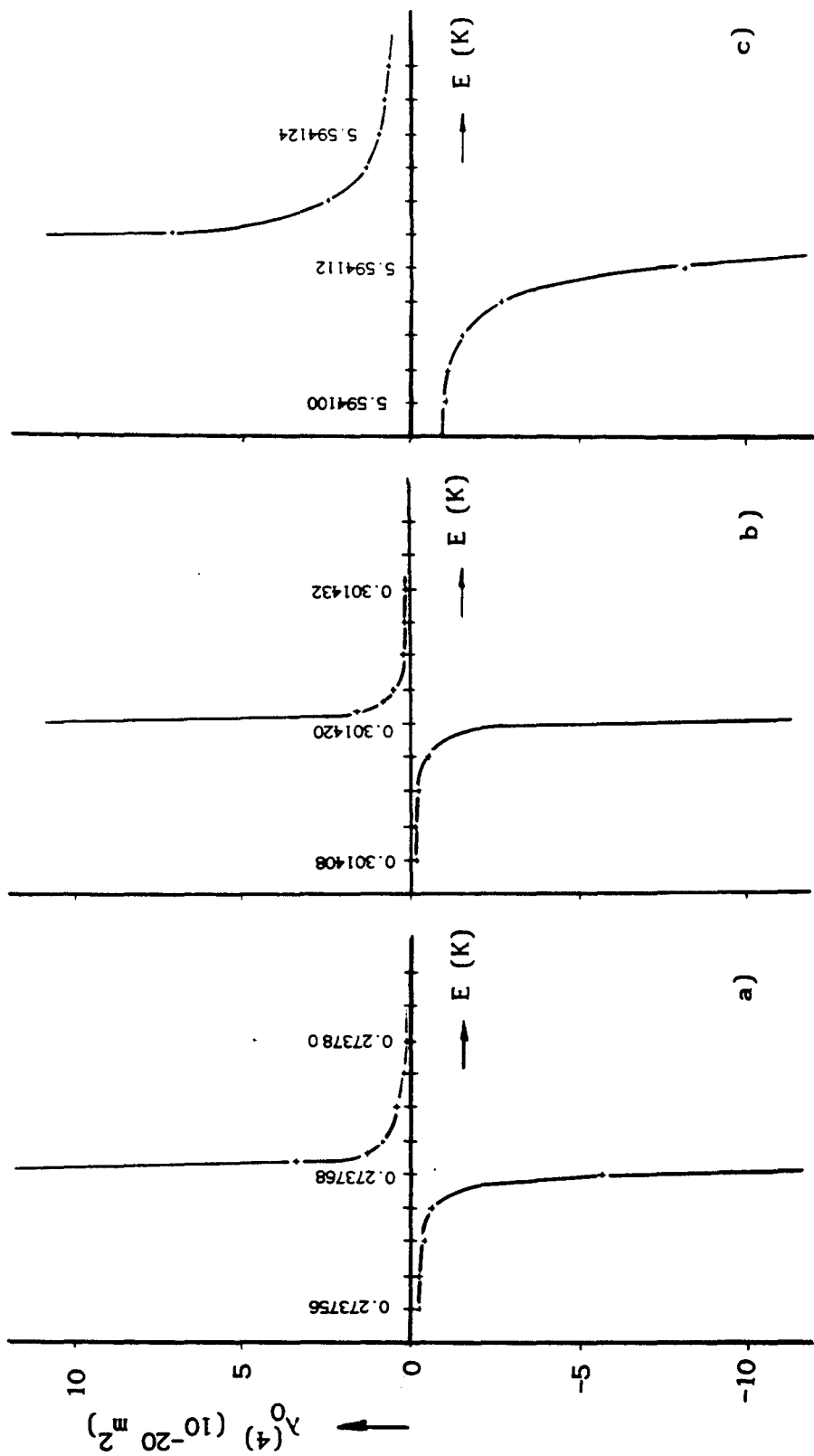
Zoals in hoofdstuk 5 vermeld, is het desondanks mogelijk dat de frequentieverschuiving onafhankelijk van de dichtheid is, mits Ω onafhankelijk van de dichtheid is. De noodzakelijke voorwaarde hiervoor is, dat de verhouding $\bar{\lambda}_1 \bar{\sigma}_3 / \bar{\lambda}_3 \bar{\sigma}_1 = 1$ wordt. Omdat de programma's nog niet de mogelijkheid hebben om de thermische middeling uit te voeren zijn de betreffende parameters uitgerekend zonder thermische middeling. De resultaten hiervan zijn weergegeven in tabel 6.1.

B (T)	λ_1 (m^2)	λ_3 (m^2)	σ_1 (m^2)	σ_3 (m^2)
0.00	$- 1.29 \cdot 10^{-22}$	$- 9.57 \cdot 10^{-23}$	$6.28 \cdot 10^{-21}$	$2.28 \cdot 10^{-24}$
0.01	$- 1.26 \cdot 10^{-22}$	$- 9.39 \cdot 10^{-23}$	$6.51 \cdot 10^{-21}$	$2.36 \cdot 10^{-24}$
0.02	$- 1.20 \cdot 10^{-22}$	$- 8.90 \cdot 10^{-23}$	$7.13 \cdot 10^{-21}$	$2.58 \cdot 10^{-24}$
0.03	$- 1.11 \cdot 10^{-22}$	$- 8.23 \cdot 10^{-23}$	$7.91 \cdot 10^{-21}$	$2.87 \cdot 10^{-24}$
0.04	$- 1.01 \cdot 10^{-22}$	$- 7.51 \cdot 10^{-23}$	$8.69 \cdot 10^{-21}$	$3.15 \cdot 10^{-24}$
0.05	$- 9.15 \cdot 10^{-23}$	$- 6.81 \cdot 10^{-23}$	$9.38 \cdot 10^{-21}$	$3.40 \cdot 10^{-24}$
2.00	$- 1.02 \cdot 10^{-23}$	$- 2.42 \cdot 10^{-24}$	$1.26 \cdot 10^{-20}$	$4.54 \cdot 10^{-24}$
5.00	$- 3.90 \cdot 10^{-24}$	$- 9.68 \cdot 10^{-25}$	$1.26 \cdot 10^{-20}$	$4.54 \cdot 10^{-24}$
10.00	$- 1.91 \cdot 10^{-24}$	$- 4.86 \cdot 10^{-25}$	$1.26 \cdot 10^{-20}$	$4.54 \cdot 10^{-24}$

Tabel 6.1 : Werkzame doorsneden als functie van het magneetveld bij $E/k_B = 0.52$ K.

Uit tabel 6.1 blijkt dat de verhouding $\lambda_1 \sigma_3 / \lambda_3 \sigma_1$ van de orde grootte 10^{-3} à 10^{-4} is. Dit wil zeggen dat Ω na thermische middeling niet onafhankelijk van de dichtheid kan worden. Spin-exchange cavity tuning is dus onmogelijk.

Bij de bovenstaande berekeningen is geen rekening gehouden met resonanties. Dit zijn H_2 toestanden (al dan niet beneden de rand van de singlet put), die bij een botsing tussen twee waterstof atomen tijdelijk bezet kunnen zijn. Het bestaan van een dergelijke resonantie zorgt voor een vergroting van de werkzame doorsnede van het botsingsproces. Het effect van deze resonanties is tweeledig. Ten eerste worden ze niet door de eerste orde methode beschreven. Ten tweede kunnen de resonanties er voor zorgen dat ook bijdragen van matrixelementen met een hogere ℓ dan $\ell = 3$ (de hoogst meegenomen ℓ -waarde) een rol spelen. Met name is de (14,4) vibratie-rotatie toestand van belang die een duidelijke invloed heeft op de $\ell = 4$ bijdrage aan de werkzame doorsneden. Bij $B = 0$ is deze bijdrage berekend. Hij blijkt weliswaar een duidelijke invloed te hebben op de ongemiddelde werkzame doorsneden, maar is dermate smal als functie van de energie dat na thermische middeling geen significante verandering van de $\bar{\lambda}$ en $\bar{\sigma}$ grootheden resulteert. Om het effect bij $B \neq 0$ te kunnen schatten zijn de niet-thermisch gemiddelde λ_0 en λ_1 waarden in de buurt van de resonantie berekend voor een aantal verschillende waarden van het magneetveld en voor λ_0 weergegeven in figuur 6.1. Hieruit blijkt dat noch de vorm, noch de grootte van de resonantie wezenlijk verandert als functie van het magneetveld. Deze resonantie zal derhalve de berekeningen van de werkzame doorsneden niet beïnvloeden.



Figuur 6.1 : De $\ell = 4$ bijdrage tot λ_0 in de buurt van de (14,4) vibratie-rotatie resonantie voor:

- a) $B = 0 \text{ T}$,
- b) $B = 0.05 \text{ T}$,
- c) $B = 4 \text{ T}$.

7. Conclusies.

De werking van de waterstof maser is gebaseerd op de gestimuleerde overgang die waterstof atomen uitvoeren tussen de c en a hyperfijn niveaus van de grondtoestand van atomair waterstof. De betrokken overgangsfrequentie is voor zeer zwakke magneetvelden in eerste orde ongevoelig voor fluctuaties in dat magneetveld. Omdat tegenwoordig met behulp van supergeleidende spoelen ook hoge velden zeer stabiel gemaakt kunnen worden, bestaat in principe de mogelijkheid ook bij die B waarden stabiele maserwerking te verkrijgen.

De introductie van een constant homogeen magneetveld in de cavity heeft een aantal effecten tot gevolg die direct samenhangen met de afhankelijkheid die de hyperfijn spingolffuncties vertonen als functie van het magneetveld. Ten eerste verandert de verwachtingswaarde van de oscillerende magnetisatie van het waterstof gas in de opslagbol. Deze magnetisatie is essentieel voor de maserwerking, omdat hij energieverliezen die in de cavity ontstaan moet compenseren. Er mag dus verwacht worden dat het magneetveld een directe invloed heeft op de oscillatieconditie van de waterstof maser. Tijdens het afstuderen is de werking van de waterstof maser bestudeerd en de vorm van de oscillatieconditie afgeleid voor $B \neq 0$. Deze uitdrukking kan gebruikt worden als uitgangspunt voor numerieke berekeningen. Het tweede effect van de introductie van het constante magneetveld is de invloed op de onderlinge wisselwerking van de waterstof atomen via de B -afhankelijkheid van de spintoestanden. Dit beïnvloedt de onderlinge botsingen, die in hoge mate bepalend zijn voor de frequentiestabiliteit van de waterstof maser. Niet alleen nemen de bestaande elastische S -matrixelementen voor een botsing tussen

waterstof atomen, die al bij $B = 0$ meedoen, een andere vorm aan, maar ook spelen inelastische elementen nu een rol. Dit zorgt er voor dat de extra term in de frequentieverschuiving van de maser bij $B = 0$, die ontstaat wanneer de hyperfijn interactie niet verwaarloosd wordt, bij $B \neq 0$ weliswaar dezelfde vorm heeft, maar wel van het magneetveld afhangt. Het is onmogelijk gebleken om deze term gelijk aan nul te krijgen of onafhankelijk te maken van de dichtheid door middel van variatie van het magneetveld. Dat wil zeggen dat spin-exchange cavity tuning noch bij $B = 0$, noch bij $B \neq 0$ functioneert, zodat de op grond van thermische ruis voorspelde frequentiestabiliteit van 10^{-18} niet haalbaar is. Ook los van de frequentiestabiliteit zijn de afgeleide uitdrukkingen voor de frequentieverschuiving van belang. Experimentele groepen zijn geïnteresseerd in het meten van de frequentieverschuiving als functie van verschillende experimentele parameters.

Het voorkomen van inelastische processen in de uitdrukking voor de frequentieverschuiving als gevolg van botsingen tussen waterstof atomen maakt een uitbreiding gewenst van de bestaande eerste orde benadering voor de S-matrix. Deze had namelijk tot nu toe alleen op elastische processen betrekking. Deze uitbreiding, die is uitgevoerd uitgaande van de reeds bestaande DIS-benadering voor inelastische elementen, blijkt de S-matrix, zoals berekend met de gekoppelde kanalen methode, zeer nauwkeurig te benaderen. Voorwaarde hierbij is echter wel dat de interne energieopsplitsingen niet te groot zijn, omdat deze anders niet meer als een kleine storing te behandelen is. Bovendien dient de energieopsplitsing kleiner te zijn dan de kinetische energie van de waterstof atomen ter voorkoming van

drempeleffecten, die eveneens niet met behulp van (eerste orde) storingsrekening behandeld kunnen worden. Tenslotte is gebleken dat eventuele resonanties, na thermische middeling, een te verwaarlozen invloed hebben.

Referenties.

- ABR62 A. Abragam
The Principles of Nuclear Magnetism
Oxford University Press, London, p. 44.
- AUD76 C. Audoin en J. Vanier
J. Phys. E **9**, 697 (1976).
- BAL64 L.C. Balling, R.J. Hanson en F.M. Pipkin
Phys. Rev. **133**, A607 (1964); **135**, AB1 (1964).
- BEN63 P.L. Bender
Phys. Rev. **132**, 2154 (1963).
- BER82 A.J. Berlinsky en W.N. Hardy
Proceedings of the Thirteenth Annual Precise Time and Time
Interval (PTTI) Applications and Planning Meeting, Naval
Research Laboratory, Washington, D.C., 1982
NASA Conference Publication No. 2220 (1982)(niet gepubliceerd),
p. 547.
- CRA67 S.B. Crampton
Phys. Rev. **158**, 57 (1967).
- CRA75 S.B. Crampton en H.T.M. Wang
Phys. Rev. A **12**, 1305 (1975).
- CRA78 S.B. Crampton, W.D. Phillips en D. Kleppner
Bull. Am. Phys. Soc. **23**, 86 (1978).
- CRA89 S.B. Crampton, prive mededeling.
- DAL61 A. Dalgarno
Proc. Roy. Soc. A **262**, 132 (1961).
- GOE88 L.P.H. de Goey
Proefschrift, TU Eindhoven (1988)(niet gepubliceerd), p. 7.

- GOL60 H.M. Goldenberg, D. Kleppner en N.F. Ramsey
Phys. Rev. Lett. **5**, 361 (1960).
- GOR54 J.P. Gordon, H.J. Zeiger en C.H. Townes
Phys. Rev. **95**, 282 (1954).
- GOR55 J.P. Gordon, H.J. Zeiger en C.H. Townes
Phys. Rev. **99**, 1264 (1955).
- HAR81 W.N. Hardy en M. Morrow
J. Phys. (Paris) Colloq. **42**, C8-171 (1981).
- HAR87 W.N. Hardy, M.D. Hürlimann en R.W. Cline
Jap. J. Appl. Phys. **26**, 2065 Suppl. 26-3 (1987).
- HES67 S. Hess
Z. Naturf. **22a**, 1871 (1967).
- JAC62 J.D. Jackson
Classical Electrodynamics
John Wiley & Sons, New York (1962), p. 180.
- KLE62 D. Kleppner, H.M. Goldenberg en N.F. Ramsey
Phys. Rev. **126**, 603 (1962).
- KLE65 D. Kleppner, H.C. Berg, S.B. Crampton, N.F. Ramsey,
R.F.C. Vessot, H.E. Peters en J. Vanier
Phys. Rev. **138**, A972 (1965).
- KOE85 V. Koelman
Afstudeerverslag, TH Eindhoven (1985)(niet gepubliceerd),
p. 28.
- KOE88 J.M.V.A. Koelman, S.B. Crampton, H.T.C. Stoof, O.J. Luiten en
B.J. Verhaar
Phys. Rev. A **38**, 3535 (1988).
- LUI87 J. Luiten
Afstudeerverslag, TU Eindhoven (1987)(niet gepubliceerd),
p. 44 en p. 87.

- MAT89 E.M. Mattison, R.F.C. Vessot en S. Wei
(preprint).
- MES61 A.Messiah
Quantum Mechanics
North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1961),
deel 1 p. 488.
- SAN86 R. van de Sanden
Stageverslag, TH Eindhoven (1986)(niet gepubliceerd), p. 24.
- SCH74 A.M. Schulte en B.J. Verhaar
Nucl. Phys. **A232**, 215 (1974).
- SHI56 K. Shimoda, T.C. Wang en C.H. Townes
Phys. Rev. **102**, 1308 (1956).
- SIL88 I.F. Silvera, prive mededeling.
- SLA46 J.C. Slater
Rev. Mod. Phys. **18**, 441 (1946).
- STO86 H.T.C. Stoof
Afstudeerverslag, TH Eindhoven (1986)(niet gepubliceerd),
p. 17 en p. 30.
- STO88 H.T.C. Stoof, J.M.V.A. Koelman en B.J. Verhaar
Phys. Rev. B **38**, 4688 (1988).
- TRO83 T. Trommelen
Stageverslag, TH Eindhoven (1983)(niet gepubliceerd).
- VAN64 J. Vanier en R.F.C. Vessot
Appl. Phys. Lett. **4**, 122 (1964).
- VEM87 B. Vermeer
NTvN **B53**, 125 (1987).
- VER87 B.J. Verhaar, J.M.V.A. Koelman, H.T.C. Stoof, O.J. Luiten
S.B. Crampton
Phys. Rev. A **35**, 3825 (1987).

VES78 R.F.C. Vessot, M.W. Levine en E.M. Mattison

Proceedings of the Ninth Annual Precise Time and Time Interval
(PTTI) Applications and Planning Meeting, Greenbelt, Maryland,
1977

NASA Technical Memorandum No. 78104 (1978)(niet gepubliceerd),
p. 549.

VES84 R.F.C. Vessot

Contemp. Phys. 25, 355 (1984).

VES88 R.F.C. Vessot, prive mededeling.

WIT56 J.P. Wittke en R.H. Dicke

Phys. Rev. 103, 620 (1956).

Appendix 1.

Voor het linkerlid van (4.6) kan geschreven worden

$$\begin{aligned}
 S_{nm}^{\ell}(k_m) - \delta_{nm} &= \sum_j \delta_{jn} \left[S_{jm}^{\ell}(k_m) - \delta_{jm} \right] \\
 &= \sum_j \frac{i}{2} W_r \left[v_{jn}^{\ell}(r), u_{jm}^{\ell}(r) \right]_{r \geq r_0}. \quad (1)
 \end{aligned}$$

Hierbij is gebruik gemaakt van de expliciete golf functies voor $r \geq r_0$

$$v_{jn}^{\ell}(r) = \delta_{jn} I_{\ell}(k_j, r) - \delta_{jn} O_{\ell}(k_j, r), \quad (2)$$

$$u_{jm}^{\ell}(r) = \delta_{jm} I_{\ell}(k_j, r) - S_{jm}(k_m) O_{\ell}(k_j, r), \quad r \geq r_0$$

uitgedrukt in de bolgolven $I_{\ell}(k, r) = -i\sqrt{k} r h_{\ell}^{-}(kr)$ en $O_{\ell}(k, r) = i\sqrt{k} r h_{\ell}^{+}(kr)$, met $h_{\ell}^{-}(kr)$ en $h_{\ell}^{+}(kr)$ sferische hankelfuncties, en van de Wronskiaan

$$W_r(x, y) = x \frac{d}{dr} y - y \frac{d}{dr} x. \quad (3)$$

Door middel van partiële integratie kan voor de Wronskiaan term uit (1) de volgende relatie afgeleid worden:

$$\begin{aligned}
 W_r \left[v_{jn}^{\ell}(r), u_{jm}^{\ell}(r) \right]_{r=r_0} &= \int_0^{r_0} \left[v_{jn}^{\ell}(r) \frac{d^2}{dr^2} u_{jm}^{\ell}(r) - \right. \\
 &\quad \left. u_{jm}^{\ell}(r) \frac{d^2}{dr^2} v_{jn}^{\ell}(r) \right] dr. \quad (4)
 \end{aligned}$$

Met (4) kan (1) herschreven worden tot:

$$S_{nm}^{\ell}(k_m) - \delta_{nm} = \sum_j \frac{i}{2} \int_0^{r_0} \left[v_{jn}^{\ell}(r) \frac{d^2}{dr^2} u_{jm}^{\ell}(r) - u_{jm}^{\ell}(r) \frac{d^2}{dr^2} v_{jn}^{\ell}(r) \right] dr. \quad (5)$$

De tweede-afgeleiden die in (5) voorkomen worden met de Schrödinger vergelijkingen 4.7 en 4.8 uitgedrukt in de golf functies zelf. Dit levert (4.6) op:

$$S_{nm}^{\ell}(k_m) - \delta_{nm} = \sum_{jj'} \frac{i\mu}{\hbar^2} \int_0^{r_0} v_{jn}^{\ell}(r) v_{jj'}^c(r) u_{j'm}^{\ell}(r) dr. \quad (6)$$

Appendix 2.

De Schrödinger vergelijking voor $v_{jm}^{\ell 0}(r)$ wordt aan beide zijden gedeeld door $\bar{k}^{-\ell+1/2}$:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r v_{jm}^{\ell 0}(r) + \bar{\epsilon} v_{jm}^{\ell 0}(r) = \left[\frac{\hbar^2 \bar{k}^{-2}}{2\mu} + \bar{\epsilon} \right] v_{jm}^{\ell 0}(r). \quad (1)$$

Eveneens geldt:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r \tilde{v}_{jn}^{\ell 0}(r) + \bar{\epsilon} \tilde{v}_{jn}^{\ell 0}(r) = \frac{\hbar^2}{2\mu} v_{jn}^{\ell 0}(r) + \left[\frac{\hbar^2 \bar{k}^{-2}}{2\mu} + \bar{\epsilon} \right] \tilde{v}_{jn}^{\ell 0}(r). \quad (2)$$

Vergelijking 2 kan als volgt bewezen worden. Voor $\tilde{v}_{jn}^{\ell 0}(r)$ kan geschreven worden

$$\tilde{v}_{jn}^{\ell 0}(r) = -\delta_{jn} \frac{\ell + \frac{1}{2}}{2\bar{k}^{\ell+5/2}} I_\ell(\bar{k}, r) + \frac{1}{\bar{k}^{\ell+1/2}} \tilde{v}_{jn}^{\ell 0}(r). \quad (3)$$

Substitutie van (3) in (2) levert nu inderdaad een identiteit op:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r \frac{1}{\bar{k}^{\ell+1/2}} \tilde{v}_{jn}^{\ell 0}(r) + \bar{\epsilon} \frac{1}{\bar{k}^{\ell+1/2}} \tilde{v}_{jn}^{\ell 0}(r) + \\ & -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r \left[-\delta_{jn} \frac{\ell + \frac{1}{2}}{2\bar{k}^{\ell+5/2}} I_\ell(\bar{k}, r) \right] + \bar{\epsilon} \left[-\delta_{jn} \frac{\ell + \frac{1}{2}}{2\bar{k}^{\ell+5/2}} I_\ell(\bar{k}, r) \right] = \\ & \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\bar{k}^{\ell+1/2}} v_{jn}^{\ell 0}(r) + \left[\frac{\hbar^2 \bar{k}^{-2}}{2\mu} + \bar{\epsilon} \right] \frac{1}{\bar{k}^{\ell+1/2}} \tilde{v}_{jn}^{\ell 0}(r) + \\ & \left[\frac{\hbar^2 \bar{k}^{-2}}{2\mu} + \bar{\epsilon} \right] \left[-\delta_{jn} \frac{\ell + \frac{1}{2}}{2\bar{k}^{\ell+5/2}} I_\ell(\bar{k}, r) \right]. \end{aligned} \quad (4)$$

In (4) zijn de bijdragen uit het linkerlid die betrekking hebben op de inlopende bolgolf $I_{\rho}(\bar{k}, r)$ en de golf functie $v_{jn}^{\ell 0}(r)$ identiek aan de respectievelijke bijdragen uit het rechterlid. In het geval van $I_{\rho}(\bar{k}, r)$ volgt dit uit de Schrödinger vergelijking voor deze functie. Voor $v_{jn}^{\ell 0}(r)$ kan dit bewezen worden door de Schrödinger vergelijking naar \bar{k} te differentiëren. Hiermee is (4) inderdaad een identiteit, zodat (2) bewezen is.

Vergelijking 1 wordt nu vermenigvuldigd met $\tilde{v}_{jn}^{\ell 0}(r)$, terwijl (2) met $\bar{v}_{jm}^{\ell 0}(r)$ vermenigvuldigd wordt. Deze vergelijkingen worden vervolgens van elkaar afgetrokken. Dit levert op:

$$\tilde{v}_{jn}^{\ell 0}(r) \frac{d^2}{dr^2} \bar{v}_{jm}^{\ell 0}(r) - \bar{v}_{jm}^{\ell 0}(r) \frac{d^2}{dr^2} \tilde{v}_{jn}^{\ell 0}(r) = \bar{v}_{jn}^{\ell 0}(r) \bar{v}_{jm}^{\ell 0}(r). \quad (5)$$

Dit kan herschreven worden tot:

$$\frac{d}{dr} W_r \left[\tilde{v}_{jn}^{\ell 0}(r), \bar{v}_{jm}^{\ell 0}(r) \right] = \bar{v}_{jn}^{\ell 0}(r) \bar{v}_{jm}^{\ell 0}(r), \quad (6)$$

zodat

$$- \int_0^{r_0} dr \bar{v}_{jn}^{\ell 0}(r) \bar{v}_{jm}^{\ell 0}(r) + W_r \left[\bar{v}_{jn}^{\ell 0}(r), \bar{v}_{jm}^{\ell 0}(r) \right]_{r=r_0} =$$

$$W_r \left[\bar{v}_{jn}^{\ell 0}(r), \bar{v}_{jm}^{\ell 0}(r) \right]_{r=0} =$$

$$W_r \left[- \delta_{jn} \frac{\ell + \frac{1}{2}}{2\bar{k}^{\ell+5/2}} I_\ell(\bar{k}, r) + \frac{1}{\bar{k}^{\ell+1/2}} \bar{v}_{jn}^{\ell 0}(r), \frac{1}{\bar{k}^{\ell+1/2}} v_{jm}^{\ell 0}(r) \right]_{r=0} =$$

$$\delta_{jn} \delta_{jm} \left(\ell + \frac{1}{2} \right) \frac{1}{2\bar{k}^{2\ell+3}} W_r \left[I_\ell(\bar{k}, r), O_\ell(\bar{k}, r) \right]_{r=0} =$$

$$i \delta_{jn} \delta_{jm} \left(\ell + \frac{1}{2} \right) \frac{1}{\bar{k}^{2\ell+3}}. \quad (7)$$

Hierbij is gebruik gemaakt van het feit dat de Wronskiaan van $\bar{v}_{jn}^{\ell 0}(r)$ en $v_{jm}^{\ell 0}(r)$ nul is in de oorsprong omdat beide termen daar nul zijn.

Hiermee is (4.41) bewezen.

De afleiding van (4.42) gaat als volgt:

$$W_r \left[\bar{u}_{nj}^{\ell 0}(r), \bar{u}_{jm}^{\ell 0}(r) \right]_{r=r_0} = \frac{1}{\bar{k}^{2\ell+1}} W_r \left[u_{nj}^{\ell 0}(r), \bar{u}_{jm}^{\ell 0}(r) \right]_{r=r_0} +$$

$$W_r \left[\bar{u}_{nj}^{\ell 0}(r), \delta_{jm} I_\ell(\bar{k}, r) \frac{1}{2\bar{k}} \frac{d}{d\bar{k}} \frac{1}{\bar{k}^{\ell+1/2}} \right]_{r=r_0}. \quad (8)$$

De eerste term in (8) heeft betrekking op de differentiatie van de bolgolven $I_\ell(\bar{k}, r)$ en $O_\ell(\bar{k}, r)$ in $\bar{u}_{jm}^{\ell 0}(r)$ naar \bar{k} . De tweede term heeft betrekking op de overgebleven differentiatie naar \bar{k} , namelijk die van de factor $1/\bar{k}^{\ell+1/2}$ voor zover behorend bij $I_\ell(\bar{k}, r)$. Gebruikmakend van het feit dat de Wronskiaan van twee inlopende bolgolven nul is, kan (8) geschreven worden als:

$$W_r \left[\bar{u}_{nj}^{\ell 0}(r), \tilde{u}_{jm}^{\ell 0}(r) \right]_{r=r_0} = \frac{1}{\bar{k}^{2\ell+1}} W_r \left[u_{nj}^{\ell 0}(r), \tilde{u}_{jm}^{\ell 0}(r) \right]_{r=r_0} -$$

$$\frac{\ell + \frac{1}{2}}{2\bar{k}^{\ell+5/2}} W_r \left[-\delta_{nj} \frac{1}{\bar{k}^{\ell+1/2}} O_\ell(\bar{k}, r) - \frac{1}{\bar{k}_m^{\ell+1/2}} \left[S_{nj}^{\ell(\text{DIS})} - \delta_{nj} \right] \right].$$

$$\left[\left(\frac{\bar{k}}{\bar{k}_j} \right)^{\ell+1/2} O_\ell(\bar{k}, r), \delta_{jm} I_\ell(\bar{k}, r) \right]_{r=r_0} = \frac{1}{\bar{k}^{2\ell+1}} W_r \left[u_{nj}^{\ell 0}(r), \tilde{u}_{jm}^{\ell 0}(r) \right]_{r=r_0} -$$

$$i\delta_{jm} \left(\ell + \frac{1}{2} \right) \frac{1}{\bar{k}^2} \left[\bar{S}_{nj}^{\ell(\text{DIS})} - \bar{\delta}_{nj} \right] - i\delta_{nj} \delta_{jm} \left(\ell + \frac{1}{2} \right) \frac{1}{\bar{k}^{2\ell+3}}. \quad (9)$$

Hiermee is (4.42) afgeleid.

Appendix 3.

Voor het bewijs van (4.48) worden eerst de functies $I_\ell(k,r)$ en $O_\ell(k,r)$ herschreven. Hierbij wordt het streepje boven de k gemakshalve achterwege gelaten:

$$\sqrt{k} I_\ell(k,r) \equiv \bar{I}_\ell(kr), \quad \sqrt{k} O_\ell(k,r) \equiv \bar{O}_\ell(kr). \quad (1)$$

In de functies $\bar{I}_\ell(kr)$ en $\bar{O}_\ell(kr)$ komt alleen de combinatie $\rho = kr$ voor en niet de variabelen afzonderlijk. Met (1) kan geschreven worden:

$$\begin{aligned} W_r \left[I_\ell(k,r) \cdot \frac{\partial}{\partial k} O_\ell(k,r) \right] &= \frac{1}{k} W_r \left[\sqrt{k} I_\ell(k,r) \cdot \frac{\partial}{\partial k} \sqrt{k} O_\ell(k,r) \right] - \frac{i}{k} \\ &= \frac{1}{k} W_r \left[\bar{I}_\ell(\rho) \cdot \frac{\partial}{\partial k} \bar{O}_\ell(\rho) \right] - \frac{i}{k}. \end{aligned} \quad (2)$$

Met de recursie relaties uit [MES61] kan vervolgens geschreven worden:

$$\begin{aligned} W_r \left[\bar{I}_\ell(\rho) \cdot \frac{\partial}{\partial k} \bar{O}_\ell(\rho) \right] &= - \left[\rho \bar{I}_\ell(\rho) \bar{O}_\ell(\rho) - \ell \bar{I}_\ell(\rho) \bar{O}_{\ell+1}(\rho) - \right. \\ &\left. (\ell + 1) \bar{I}_{\ell+1}(\rho) \bar{O}_\ell(\rho) + \rho \bar{I}_{\ell+1}(\rho) \bar{O}_{\ell+1}(\rho) \right]. \end{aligned} \quad (3)$$

Gebruikmakend van het feit dat $\bar{I}_\ell(\rho)$ de complex geconjugeerde is van $\bar{O}_\ell(\rho)$ volgt hieruit:

$$\begin{aligned}
\operatorname{Im} W_r \left[\bar{I}_\ell(\rho) \cdot \frac{\partial}{\partial k} \bar{O}_\ell(\rho) \right] &= \operatorname{Im} \bar{I}_{\ell+1}(\rho) \bar{O}_\ell(\rho) \\
&= \operatorname{Im} \rho^2 \left[-i n_{\ell+1}(\rho) - j_{\ell+1}(\rho) \right] \cdot \\
&\quad \left[i n_\ell(\rho) - j_\ell(\rho) \right] \\
&= \rho^2 \left[n_{\ell+1}(\rho) j_\ell(\rho) - j_{\ell+1}(\rho) n_\ell(\rho) \right] \\
&= 1, \tag{4}
\end{aligned}$$

waarin $j_\ell(\rho)$ en $n_\ell(\rho)$ de sferische bessel- en neumannfuncties zijn waaruit de bolgolven zijn opgebouwd. Met (4) kan het bewijs gecompleteerd worden:

$$\begin{aligned}
\operatorname{Im} W_r \left[I_\ell(k, r) \cdot \frac{\partial}{\partial k} O_\ell(k, r) \right] &= \operatorname{Im} \left[\frac{1}{k} W_r \left[\bar{I}_\ell(\rho) \cdot \frac{\partial}{\partial k} \bar{O}_\ell(\rho) \right] - \frac{i}{k} \right] \\
&= 0. \tag{5}
\end{aligned}$$

Hiermee is (4.48) bewezen.