

MASTER

Enkele onbegrepen effecten in experimenten met atoomklokken

Kokkelmans, S.J.J.M.F.

Award date:
1996

[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

Technische Universiteit Eindhoven
Faculteit der Technische Natuurkunde
Vakgroep Theoretische Natuurkunde

Enkele onbegrepen effecten
in experimenten
met atoomklokken

Servaas Kokkermans

11 juni 1996

Verslag van een afstudeerwerk in de werkgroep Atoomfysica en Quantumelectronica
Begeleiding: Prof. Dr. B.J. Verhaar

Samenvatting

De cesium klok is de meest nauwkeurige bestaande atoomklok en de waterstof maser is de meest stabiele bestaande atoomklok. De 'slinger' van beide atoomklokken is de hyperfijn precessie van elektronspin en kernspin die plaats vindt met de overgangsfrequentie tussen twee hyperfijn niveaus. In de laatste tien jaar zijn beide atoomklokken sterk verbeterd door ze te bedrijven bij lage temperatuur. In het geval van de cesium klok is dat gebeurd door atoomwolkjes door laser koeling af te koelen tot het μK regime en ze daarna een ballistische baan te laten doorlopen in een atomaire fontein. In het geval van de waterstof maser wordt het atomaire gas cryogeen gekoeld met superfluide helium. De belangrijkste beperkende factor voor de nauwkeurigheid en stabiliteit zijn nu botsingen tussen de atomen waardoor de frequentie van de atomaire oscillatoren wordt verschoven. Recent hebben experimenten discrepanties aan het licht gebracht tussen de theoretisch berekende en experimenteel gemeten frequentie verschuivingen. Dit kan duiden op nog niet meegenomen onbekende of onvolledig meegenomen interacties met gezien de goede kennis van de waterstof interacties mogelijk een fundamenteel karakter. De quantum Boltzmann vergelijking is een uitstekend uitgangspunt voor de beschrijving van frequentie verschuivingen. Door een nieuwe afleiding komt o.a. aan het licht dat voor heel lage temperaturen frequentie verschuivingen alleen een gevolg zijn van verstrooiing in voorwaartse richting. Met behulp van een golfpakketten beschrijving wordt een fysisch inzichtelijke afleiding gegeven van het ontstaan van frequentie verschuivingen, die ook een beter inzicht geeft bij de analyse van de experimenten. Naast de discrepanties bij frequentie verschuivingen is er ook nog een discrepantie tussen de gemeten en berekende longitudinale relaxatietijd van atomair waterstof. Er komen verschillende effecten aan bod die een oorzaak van de discrepanties kunnen zijn. Nagegaan wordt of door een geschikte wijziging van de interactie potentialen de verschillende discrepanties tegelijk kunnen worden geëlimineerd.

Inhoudsopgave

1	Inleiding	4
1.1	Aanleiding	4
1.2	'Koude' atoomklokken	5
1.3	Het verslag in vogelvlucht	6
2	Enkele begrippen van belang voor de Cs-klok	8
2.1	Interacties	8
2.2	Fontein klok	10
2.3	Fictief spin- $\frac{1}{2}$ systeem	11
2.4	Frequentie verschuiving en verbreding	12
2.5	Discrepantie	12
3	Enkele begrippen van belang voor de H-maser	15
3.1	Interacties	15
3.2	Dynamica waterstof maser	17
3.3	Discrepanties	18
3.3.1	Frequentie verschuiving en verbreding	18
3.3.2	Longitudinale spin-exchange relaxatie tijd	20
3.4	Ideeën over de discrepanties en andere overwegingen	21
4	Beschrijving frequentie verschuivingen en longitudinale relaxatie tijd	22
4.1	Tot nu toe gebruikte quantum Boltzmann vergelijking	22
4.1.1	Rol van voorwaartse en zijwaartse verstrooiing in frequentie verschuiving	25
4.1.2	Homogeen systeem (H-maser)	27
4.1.3	Inhomogeen systeem (Cs-fontein klok)	29
4.2	Golfpakketten beschrijving	33
4.2.1	Inleiding	33
4.2.2	Algemene beschrijving	33
4.3	Afleiding longitudinale spin-exchange relaxatie tijd	40
5	Cs-fontein klok	42
5.1	Frequentie verschuiving in fontein	42
5.2	Nieuwe experimenten: Jongleren	43

6	Waterstof maser	45
6.1	Inleiding	45
6.2	Veranderingen aan de H+H potentialen	45
6.3	Gekoppelde kanalen theorie	46
6.4	Keuze r_0	48
6.5	Numerieke aanpak van wijziging potentialen	48
6.6	Potentiaal veranderingen nodig voor frequentie verschuivingen en longitudinale relaxatie tijd	52
6.7	Correcties niet-diagonale potentiaal	61
6.7.1	De Heitler-London benadering	61
6.7.2	De Wang benadering	62
6.7.3	De Rosen benadering	63
6.8	Frequentie verschuiving aan de wand	64
6.9	Magnetische dipool interactie	67
6.9.1	Discrepantie versus dipool interactie	67
6.9.2	Bijdragen van magnetische dipool interactie bij kleine l	71
7	Conclusies	75

Hoofdstuk 1

Inleiding

1.1 Aanleiding

De cesium klok is momenteel de meest nauwkeurige en de waterstof maser de meest stabiele atomaire frequentie-standaard. Aan de grondslag van hun werking ligt de overgang tussen twee hyperfijn niveaus. Hoewel deze klokken in principe zouden kunnen werken door meten van de overgangsfrequentie van één enkel atoom, is het voor een optimale signaal-ruisverhouding nodig dat die meting aan vele atomen tegelijk wordt uitgevoerd. Door interacties van deze atomen onderling en met de opstelling wordt het uiteindelijke gemeten signaal beïnvloed, en deze stellen hiermee een bovengrens aan de nauwkeurigheid en stabiliteit.

De nauwkeurigheid en stabiliteit van beide klokken bleek nog verder verbeterd te kunnen worden door de temperatuur van het atomaire cesium- resp. waterstofgas in de opstellingen te verlagen tot het micro-Kelvin resp. cryogene gebied [1, 2]. De nauwkeurigheid en stabiliteit worden bepaald door verschuiving en verbreding van de atomaire overgangsfrequentie. Beide zijn een gevolg van de interactie van de atomen met hun omgeving. Zo treedt er in het geval van de H-maser ook nog een frequentieverschuiving op in het uiteindelijk gemeten signaal t.g.v. de eigenfrequentie van de maser cavity, die a.h.w. de atomaire frequentie naar zich toe trekt (cavity pulling). De belangrijkste verschuiving ontstaat echter door de verstoring van de atomaire oscillatoren via twee-deeltjes botsingen. Tot omstreeks 10 jaar geleden meende men dat deze laatste verschuiving geëlimineerd kon worden door hem via een geschikte cavity afstemming weg te laten vallen tegen de cavity pulling ('spin-exchange cavity tuning' techniek). Het promotiewerk van Vianney Koelman [3] omstreeks 1987 heeft aangetoond dat er dan toch nog een klein restant van de botsings verschuiving over blijft, die ontstaat door de invloed van de hyperfijn-interactie gedurende een botsing. Dit blijkt tot op heden de belangrijkste belemmering te zijn voor een verdere verbetering van de stabiliteit. Vandaar dat enkele groepen zich hebben toegelegd op het meten van deze zgn. hyperfijn-geïnduceerde frequentie verschuiving.

In het geval van de H-maser bestaan sterke aanwijzingen voor discrepanties tussen meetresultaten en theorie: De grootte van de hf-geïnduceerde verschuiving blijkt ruwweg te kloppen maar het teken klopt niet [4]. Bovendien is uit recente metingen gebleken dat ook de longitudinale relaxatie-tijd T_1 voor de hyperfijn-overgang die in de H-maser wordt gebruikt, een significant verschil met de theoretische waarde vertoont [5]. Ook in het geval van de Cs-klok blijkt de botsings frequentie verschuiving de belangrijkste belemmering te zijn voor verdere verbetering. Het is gebleken dat de experimentele resultaten alleen te verklaren zijn door aan

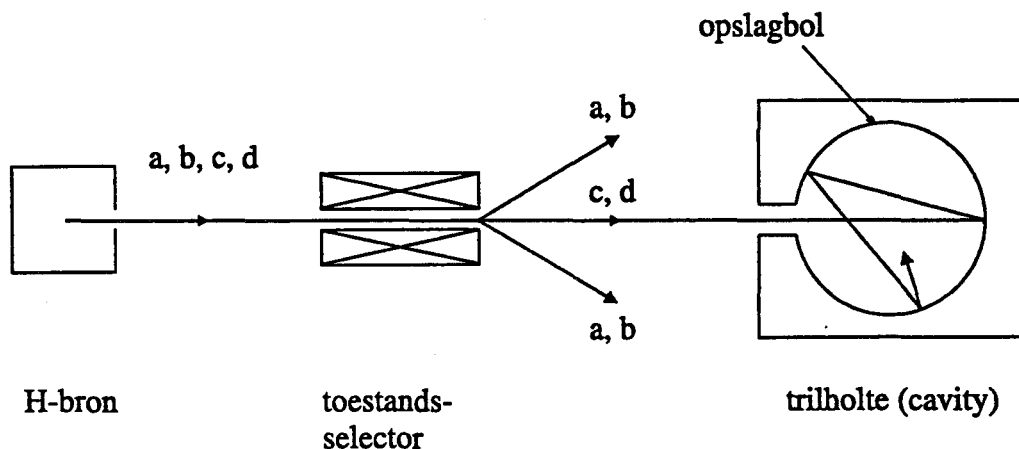
te nemen dat zowel de Cs-Cs botsing in de $S=0$ singlet toestand als die in de $S=1$ triplet toestand bijna resonant zijn [6]. Deze uiterst toevallige situatie zou ook opgevat kunnen worden als een (zwakke) aanwijzing dat er in de theoretische behandeling een effect over het hoofd wordt gezien.

Deze (aanwijzingen voor) discrepanties vormden een aanleiding voor dit afstudeerwerk, waarin o.a. gekeken is naar andere mogelijke interacties die voorheen verwaarloosd zijn. Een uitdaging vormt natuurlijk ook de verbetering van de nauwkeurigheid van atoomklokken, die zou kunnen ontstaan door betere inzichten in de oorsprong van frequentie verschuivingen.

1.2 'Koude' atoomklokken

Atomaire frequentie standaards zijn gebaseerd op een natuurlijke overgangsfrequentie gerelateerd aan twee energie niveaus van een geïsoleerd atoom. De uitdaging bij het construeren van een werkzame klok is om zo veel mogelijk van deze geïsoleerde atoom-eigenschappen te behouden. Het idee is in essentie dat de frequentie van een staande elektromagnetische golf in een cavity 'vastgeknoopt' wordt aan de atomaire overgangsfrequentie. Het spreekt vanzelf dat dit nauwkeuriger kan naarmate de tijd T waarin een H-atoom in de cavity verblijft (H-maser) en de tijd T tussen twee passages van een Cs-atoom door de cavity (Cs-klok) langer zijn. Het is duidelijk dat de tijd T te vergroten is door de temperatuur, d.w.z. de gemiddelde snelheid van de atomen te verlagen. In het geval van de H-maser heeft afkoelen bovendien het voordeel dat de verhouding amplitude cavity mode / thermische achtergrond straling (signaal-ruis verhouding) beter wordt, ook doordat dan het door de atomen uitgestraalde vermogen via een grotere gasdichtheid hoger kan zijn [7]. Tenslotte levert afkoeling in het geval van de H-maser het voordeel op dat de wand van de opslagbol (zie figuur (1.1)) bedekt kan worden met een film van superfluïde helium, wat voorkomt dat bijna alle atomen aan de wand vastplakken. In het geval van de maser blijkt er een optimale temperatuur te zijn, dicht bij $T = 0.5\text{K}$, zie figuur (6.15) en [8], waar een gunstig compromis bestaat tussen botsingen van H-atomen met de He-atomen in het volume en aan de wand.

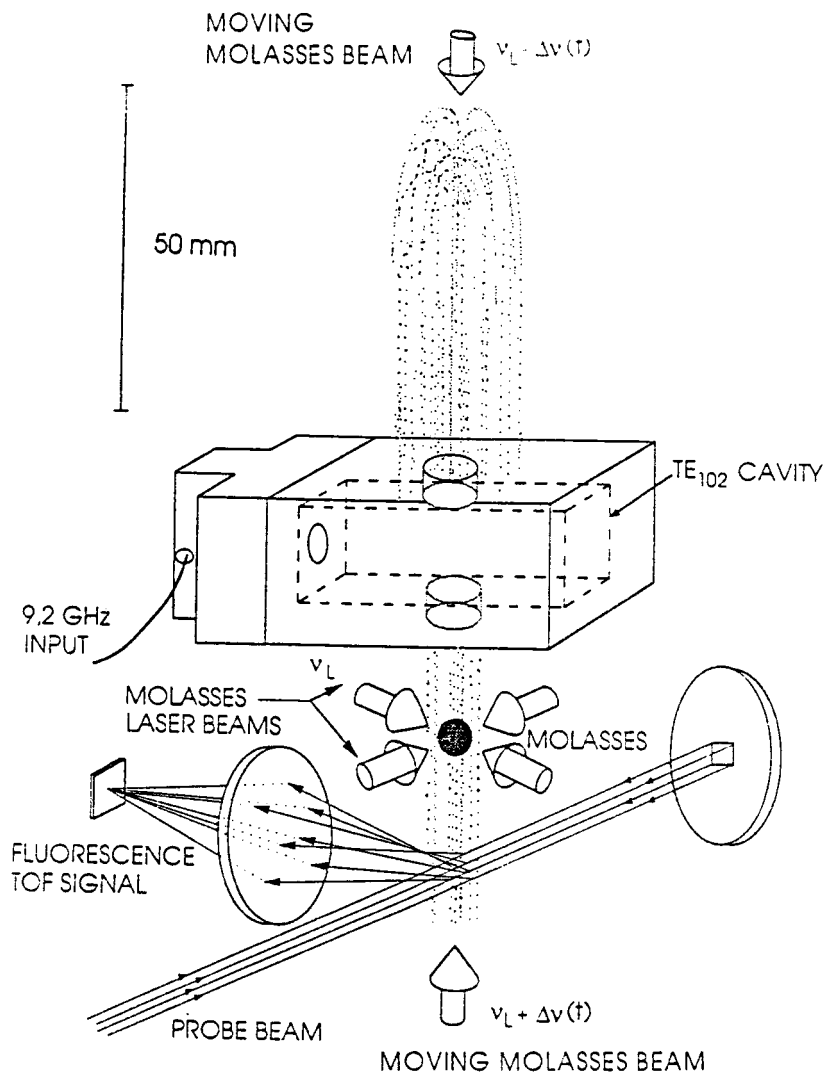
Een andere manier om T te vergroten is door gebruik te maken van het zwaartekracht veld van de aarde. Het idee is hierbij om een wolkje van atomen omhoog te schieten, die bij het doorlopen van hun fonteinbaan twee keer een cavity passeren. Dit heeft geresulteerd in de cesium fontein klok, zie figuur (1.2). Vóór de ontdekking van het laserkoelen was dit praktisch onhaalbaar omdat de hoge snelheden van de atomen te veel eisen stelden aan de afmetingen van de opstelling, en indien snelheidsselectie zou worden toegepast, te lage dichtheden zouden worden verkregen voor een goede signaal-ruisverhouding. Met behulp van laserkoeling kan zo'n wolkje gemaakt worden met een voldoende grote dichtheid. Door frequentie verstemming van de twee verticale lasers kan het wolkje gelanceerd worden, waarna de atomen ballistische banen doorlopen.



Figuur 1.1: Schematische weergave van de waterstof maser.

1.3 Het verslag in vogelvlucht

We zullen in het kort even aangeven wat allemaal aan bod komt in dit verslag. In hoofdstukken 2 en 3 komen voor cesium resp. waterstof de interacties aan bod die een rol spelen bij 2-deeltjes botsingen, en wordt uitgelegd hoe frequentie verschuivingen kunnen ontstaan. In deze hoofdstukken komen ook de discrepanties bij cesium en waterstof aan de orde. In hoofdstuk 4 worden de frequentie verschuivingen volgens nieuwe inzichten beschreven met de quantum Boltzmann vergelijking, waarbij blijkt dat voor heel lage temperaturen de botsingsverschuivingen alleen optreden t.g.v. verstrooiing in voorwaartse richting. Tevens wordt hier met een golfpakketten beschrijving een fysisch inzichtelijke beschrijving gegeven van het ontstaan van frequentie verschuivingen. In hoofdstuk 5 wordt de frequentie verschuiving voor de Cs-fontein klok geanalyseerd. In hoofdstuk 6 komen allerlei ideeën aan bod om de discrepanties te elimineren, in het bijzonder toegespitst op waterstof. Er komt o.a. een systematische verandering aan de H+H potentialen aan bod, om nog niet meegenomen of nog onbekende interacties bij botsingen te verdisconteren.



Figuur 1.2: Cesium atomaire fontein klok. Bij precieze afstemming ondervinden de atomen bij elke passage een $\frac{\pi}{2}$ -puls, bij elkaar een π -puls, juist voldoende om ze helemaal van de ene hyperfijn toestand in de andere over te voeren. De bezetting van de laatste toestand wordt gedetecteerd en geoptimaliseerd als functie van de cavity frequentie.

Hoofdstuk 2

Enkele begrippen van belang voor de Cs-klok

In dit hoofdstuk worden enkele aspecten van de Cs-fontein klok besproken. Er wordt ook aandacht besteed aan (de aanwijzingen voor) een discrepantie tussen theoretische beschrijving en experimentele metingen die optreedt bij dit apparaat. De conventionele Cs-klok wordt beschreven in [9, 7].

2.1 Interacties

We beschouwen eerst de interacties tussen twee grondtoestand Cs-atomen in een statisch magnetisch veld, gericht langs de z -as. De effectieve twee deeltjes Hamiltoniaan [10]

$$H = \frac{p^2}{2\mu} + \sum_{i=1}^2 (V_i^{\text{hf}} + V_i^Z) + V^c + V^d, \quad (2.1)$$

met μ de gereduceerde massa, bevat de 1-deeltje hyperfijn en Zeeman interacties, gegeven door (met \underline{s} en γ_e , \underline{i} en γ_N de spin-vector en gyromagnetische verhouding van het elektron resp. van de kern)

$$V^{\text{hf}} = \frac{a_{\text{hf}}}{\hbar^2} \underline{s} \cdot \underline{i}, \quad (2.2)$$

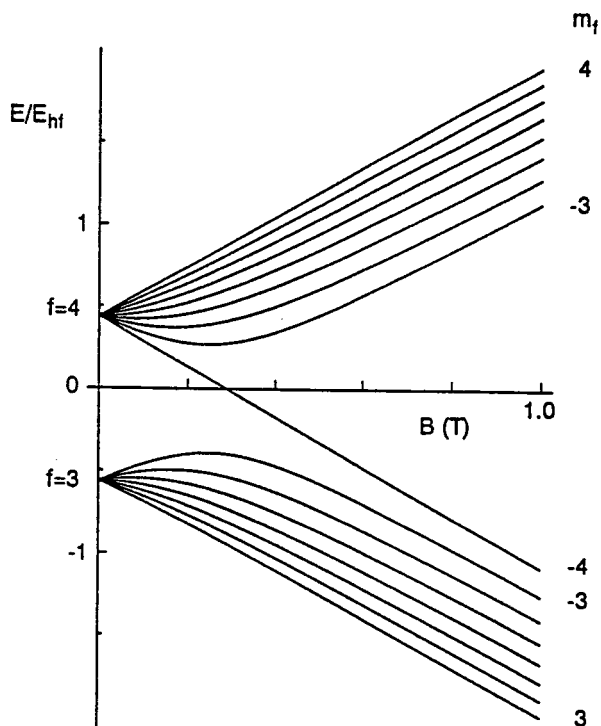
$$V^Z = (\gamma_e s_z - \gamma_N i_z) B_z, \quad (2.3)$$

als ook de twee deeltjes centrale interactie V^c en de dipool interactie V^d . De centrale interactie (ook wel exchange interactie genoemd) bevat alle Coulomb interacties tussen elektronen en kernen, en is afhankelijk van de totale samengestelde elektronspin $\underline{S} = \underline{s}_1 + \underline{s}_2$. Hij kan geschreven worden als de som van singlet en triplet termen:

$$V^c = V^0 P_0 + V^1 P_1, \quad (2.4)$$

met P_S projectie operatoren op singlet resp. triplet deelruimten. De magnetische dipool interactie tussen de valentie electronen wordt gegeven door:

$$V^d = \mu_0 \frac{(\underline{\mu}_1, \underline{\mu}_2) - 3(\hat{r}, \underline{\mu}_1)(\hat{r}, \underline{\mu}_2)}{4\pi r^3}, \quad (2.5)$$



Figuur 2.1: *Hyperfijn-diagram van de grondtoestand van het ^{133}Cs atoom.*

waarbij \underline{r} de afstandsvector tussen de twee kernen is. Aangezien de werking van de Cs-klok gebaseerd is op 1-deeltje eigenschappen zijn de eigentoestanden van de 1-deeltjes Hamiltoniaan van belang. In figuur (2.1) zijn de energieën van de ^{133}Cs hyperfijn toestanden als functie van het magnetisch veld uitgezet. ^{133}Cs heeft een kernspin quantumgetal $i = 7/2$ en elektron spin quantumgetal $s = 1/2$ waardoor voor het quantumgetal van het samengestelde impulsmoment f geldt $f = 4$ of $f = 3$. De experimentele veldsterkte B is zo klein dat zowel f als m_f goede quantumgetallen zijn.

De hyperfijn interactie speelt een belangrijke rol in atoomklokken. Het is in feite de periodieke beweging van de precessie van \underline{s} en \underline{i} rond \underline{f} , veroorzaakt door de hyperfijn interactie, die de 'slinger' vormt van een atoomklok. Het is daarom zinvol ter inleiding iets over deze interactie te zeggen. Hij werd ontdekt aan de hand van de hyperfijn structuur van de spectra van sommige atomen en treedt alleen op als de elektron golf functie een overlap heeft met de kern (s-toestanden). Hij is af te leiden door de klassieke wisselwerking te beschouwen van een magnetische dipool in de kern met een elektron magnetisch moment dat verdeeld is in de ruimte volgens de waarschijnlijkheids dichtheid van de s-toestand.

Een heel elegante afleiding is afkomstig van Casimir [11] en is gebaseerd op de relativistische theorie voor een elektron van Dirac. In die theorie is het magnetische moment van het elektron het resultaat van een stroomdichtheid. Voor de spin-up toestand langs de z-as wordt deze gegeven door

$$\underline{J} = \text{rot} \underline{M} = \text{rot} \frac{e\hbar}{2m} |\psi(r)|^2 \hat{z} = \frac{e\hbar}{2m} \left(\frac{\partial}{\partial y} |\psi(r)|^2, -\frac{\partial}{\partial x} |\psi(r)|^2, 0 \right); \quad (e < 0). \quad (2.6)$$

De stroomverdeling bestaat uit bolvormige schillen die roteren rond de z-as met een zodanige snelheid dat de lineaire snelheid in het x-y vlak αc bedraagt, met c de lichtsnelheid en $\alpha = e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c \approx 1/137$ de fijnstructuur constante. Het magneetveld dat t.g.v. deze stroomverdeling ontstaat in de oorsprong is gelijk aan

$$\underline{B}_0 = -\frac{2\mu_0\mu_e}{3} |\psi(0)|^2 \hat{z}; \quad (\mu_e > 0). \quad (2.7)$$

Het magnetische moment van de kern wisselwerkt met dit magneetveld. Zo ontstaat de hyperfijn interactie

$$\frac{2}{3}\mu_0\mu_e\mu_N|\psi(0)|^2\sigma_i\cdot\sigma_J; \quad (\mu_N = \gamma_N\frac{7}{2}\hbar, i = \text{elektron}, J = \text{kern}). \quad (2.8)$$

Deze uitdrukking is alleen nog een operator in de spinruimte. Een meer fundamentele vorm is de zgn. Fermi-contactterm [12]

$$V_{fc} = \frac{2}{3}\mu_0\mu_e\mu_N\sigma_i\cdot\sigma_J\delta(r_{iJ}). \quad (2.9)$$

(2.8) is dan de verwachtingswaarde in de betrokken ruimtelijke elektron toestand. Aangezien we bij een Cs+Cs botsing te maken hebben met vier deeltjes met spin, hebben we zes verschillende bijdragen. Deze zijn gezamenlijk te schrijven als:

$$V_{fc} = \frac{2}{3}\mu_0\mu_e\mu_N \sum_{i=1,2} \sum_{J=A,B} \sigma_i\cdot\sigma_J\delta(r_{iJ}) - \frac{2}{3}\mu_0\mu_e^2\sigma_1\cdot\sigma_2\delta(r_{12}) - \frac{2}{3}\mu_0\mu_N^2\sigma_A\cdot\sigma_B\delta(r). \quad (2.10)$$

(Let op tekenfouten in [10] voor wat betreft de laatste twee termen.) Hier staan 1, 2 voor de twee elektronen en A, B voor de twee kernen. r is de afstands vector tussen de twee kernen en $r_{\alpha\beta}$ die afstand tussen deeltje α en deeltje β . De kern-kern wisselwerking zullen we vanwege de kleine factor μ_p^2 verder buiten beschouwing laten. Zoals boven opgemerkt, ontstaat de hyperfijn interactie door de verwachtingswaarde van de Fermi-contact term te nemen over de ruimtelijke golffuncties van de twee atomen. Indien we de overlap van de ene 1s toestand met de 'andere' kern verwaarlozen dan reduceert dit tot de 1-deeltje hyperfijn interacties van beide atomen. In deze vorm staat de hyperfijn interactie ook in de effectieve twee deeltjes Hamiltoniaan.

2.2 Fontein klok

In figuur (1.2) is schematisch de opstelling te zien van de Cs-fontein klok. De Cs atomen worden, b.v. in de $|f, m_f\rangle = |3, 0\rangle$ toestand, met behulp van lasers eerst gekoeld tot temperaturen in het μK gebied, zie [13]. Vervolgens wordt door de twee verticale lasers op de juiste manier te verstemen gedurende korte tijd een netto kracht in positieve z -richting op het wolkje uitgeoefend, waardoor dit gelanceerd wordt met een snelheid in de orde van 1 m/s (de lasers worden hierna uitgezet). Gedurende hun ballistische baan passeren de atomen twee keer een cavity, waarin zij een $\frac{\pi}{2}$ rf-puls ondergaan.

In de cavity worden alleen de $|4, 0\rangle$ en de $|3, 0\rangle$ niveaus door het RF-veld gekoppeld, doordat de Zeeman-opsplitsing juist groot genoeg gemaakt wordt dat de cavity frequentie alleen goed bij de $|3, 0\rangle - |4, 0\rangle$ overgang past. Aangezien alleen deze twee niveaus van belang zijn kunnen we de interacties met het cavity B -veld beschrijven m.b.v. een fictief spin- $\frac{1}{2}$ systeem [9]. Immers, elke observabele kan voor een twee-niveau systeem gerepresenteerd worden door een 2×2 matrix, die opgevat kan worden als de matrix van een observabele van het fictieve spin- $\frac{1}{2}$ systeem. Bij precieze afstemming ondervinden de atomen bij elke passage een $\frac{\pi}{2}$ -puls, bij elkaar een π -puls, juist voldoende om ze helemaal van de $|3, 0\rangle$ toestand in de $|4, 0\rangle$ toestand over te voeren. De bezetting van de $|4, 0\rangle$ toestand wordt gedetecteerd en geoptimaliseerd als functie van de cavity frequentie. Deze frequentie is dan het 'klok signaal'.

2.3 Fictief spin- $\frac{1}{2}$ systeem

In het fictieve spin- $\frac{1}{2}$ systeem kunnen we de interactie tussen cesium atomen en het rf-veld voorstellen als de interactie tussen een spin-vector met magnetische velden. De toestandsruimte van dit systeem wordt opgespannen door twee vectoren, $|1\rangle$ en $|2\rangle$ resp. spin-up en spin-down, waardoor alle matrix-representaties 2×2 matrices zijn. De spin Hamiltoniaan is gelijk aan :

$$H = -\gamma \underline{B} \cdot \underline{s}. \quad (2.11)$$

De dichtheidsmatrix van het fictieve spin systeem kunnen we weergeven in een ontwikkeling naar Pauli spin matrices $\underline{\sigma} = (\underline{\sigma}_x, \underline{\sigma}_y, \underline{\sigma}_z)$ [14]:

$$\underline{\rho} = \frac{1}{2} \underline{I} + \langle \underline{\sigma} \rangle \cdot \underline{\sigma}. \quad (2.12)$$

De matrix representatie van (2.11) kunnen we schrijven als:

$$\underline{H} = -\frac{1}{2} \gamma \hbar \begin{pmatrix} B_z & B_x - iB_y \\ B_x + iB_y & -B_z \end{pmatrix}. \quad (2.13)$$

Als magneetveld nemen we

$$\underline{B} = \underline{B}_0 + \underline{B}_1 = B_0 \underline{e}_z + B_1 \underline{e}_x = \frac{\omega_0}{\gamma} \underline{e}_z + 2 \frac{\Omega_R}{\gamma} \cos(\omega t) \underline{e}_x, \quad (2.14)$$

waarbij we qua notatie enigszins vooruit lopen op de latere identificatie met het echte twee niveau systeem. Het magneetveld bestaat dus uit een constant veld in de z-richting en een rf-veld in de x-richting. Volgens het theorema van Ehrenfest voldoet $\langle \underline{\mu} \rangle$ aan de klassieke bewegingsvergelijking voor een magnetisch moment:

$$\frac{d}{dt} \langle \underline{\mu} \rangle = \gamma \langle \underline{\mu} \rangle \times \underline{B} \quad (2.15)$$

Indien we het magnetisch veld \underline{B}_1 even buiten beschouwing laten zien we (door de Schrödinger vergelijking op te lossen en de verwachtingswaarde van de spin te nemen) dat de spin vector gaat precederen met frequentie ω_0 om het magneetveld. We nemen aan dat dit een positieve draai richting is, d.w.z. $\gamma < 0$, vergelijkbaar met de situatie van een elektron. Het veld \underline{B}_1 kunnen we schrijven als de som van twee tegengesteld roterende magneetvelden:

$$\underline{B}_1 = \frac{\Omega_R}{\gamma} [(\cos(\omega t) \underline{e}_x + \sin(\omega t) \underline{e}_y + \cos(-\omega t) \underline{e}_x + \sin(-\omega t) \underline{e}_y)]. \quad (2.16)$$

We maken nu gebruik van de rotating wave benadering, d.w.z. dat we het in negatieve richting roterende veld buiten beschouwing laten. Deze benadering is geldig indien de frequenties ω_0 en ω dicht bij elkaar liggen, zodat het effect op de spin van het in negatieve richting roterende veld uitmiddelt. We gaan nu over op een met het roterende veld mee-roterend assenstelsel, waarin het effectieve veld dat de spin ervaart geschreven kan worden als

$$\underline{B}_{\text{eff}} = \frac{\omega_0 - \omega}{\gamma} \underline{e}_z + \frac{\Omega_R}{\gamma} \underline{e}_{x'}. \quad (2.17)$$

In dit meedraaiende assenstelsel zal de fictieve spin gaan precederen om het effectieve veld met precessiefrequentie

$$\omega_{\text{eff}} = \sqrt{(\omega_0 - \omega)^2 + \Omega_R^2}. \quad (2.18)$$

We leggen nu de associatie met het echte twee niveau systeem. De Hamiltoniaan hiervan is

$$H = H_0 + H_1. \quad (2.19)$$

De eigenwaarden van de ongestoorde Hamiltoniaan zijn E_1 en E_2 , $E_1 > E_2$ en $E_1 - E_2 = \hbar\omega_0$. Voor de eerste passage door de cavity bevinden de atomen zich, om de gedachten te bepalen, in het onderste niveau E_2 . Het echte rf-veld is $\underline{B}_3 = B_3 \cos(\omega t)\hat{z}$ en de interactie is zuiver niet-diagonaal. De matrix van de rf-interactie ziet er uit als volgt [9] :

$$\underline{H}_1 = -\frac{1}{2}\gamma\hbar \begin{pmatrix} 0 & -\hbar\Omega_R \cos(\omega t) \\ -\hbar\Omega_R \cos(\omega t) & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.20)$$

Hier is Ω_R de Rabi-frequentie (de oscillatie frequentie tussen de niveaus van het twee-niveau systeem, precies bij resonantie ($\omega = \omega_0$)).

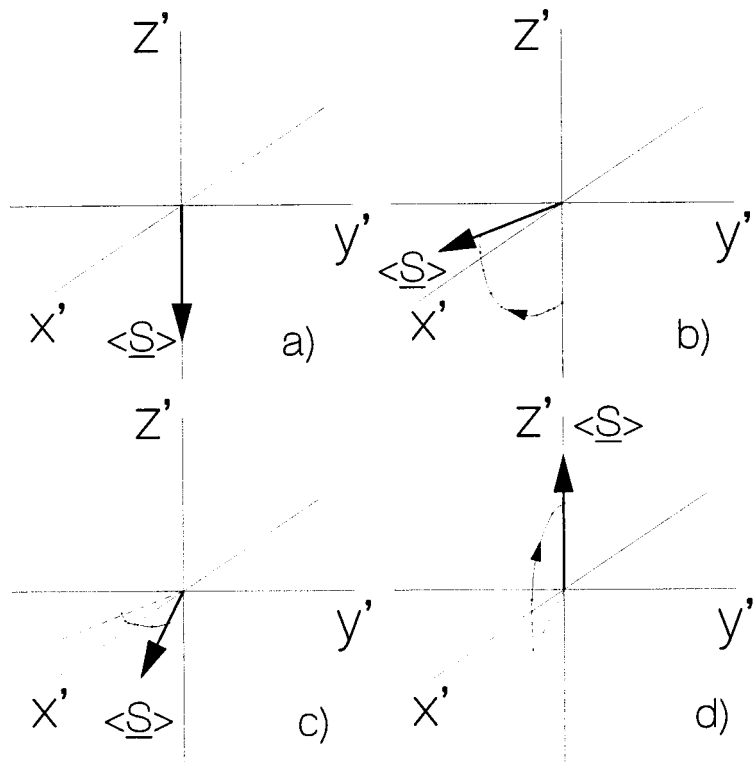
In het ideale geval is de frequentie van de cavity gelijk aan de atomaire frequentie, waardoor de fictieve spin in het mee roterende assenstelsel precedeert om de x' -as. In de cavity ondergaat een atoom dan op zijn weg naar boven een $\frac{\pi}{2}$ -puls, zodat de gemiddelde fictieve spin-vector daarna in het $x'y'$ -vlak ligt. Hierna vervolgt het atoom zijn baan in de ruimte met alleen het homogene \underline{B}_0 veld. Aangezien $\omega = \omega_0$ zal de spin geen fase-verschil oplopen t.o.v. het \underline{B}_1 veld. Daardoor zal het atoom bij de tweede passage door de cavity weer een $\frac{\pi}{2}$ -puls ondergaan zodat de overgang naar het E_1 niveau is gemaakt.

2.4 Frequentie verschuiving en verbreding

De in de vorige paragraaf geschetste beschrijving is een ideale situatie. Door interacties tussen atomen en hun omgeving (anders dan het stationaire rf-veld) treedt een frequentie verschuiving op, en ook een extra frequentie verbreding boven op de natuurlijke lijnverbreding. De fictieve spin zal een fase verschil oplopen in de tijd tussen de twee cavity passages. Door maximalisatie van het aantal atomen in de $|4, 0\rangle$ toestand wordt de frequentie van de cavity afgestemd, zodat dit resulteert in een verschoven cavity frequentie. Aan de hand van figuur (2.2) wordt duidelijk hoe dit in zijn werk gaat. Aangezien de atoomwolk zeer ijl is ($n \simeq 10^9 \text{ cm}^{-3}$) spelen alleen twee-deeltjes botsingen een rol.

2.5 Discrepantie

In vergelijking met de H-maser is er niet echt sprake van een discrepantie, maar van een onwaarschijnlijk effect. In [6] worden gemeten frequentie verschuivingen gebruikt om de ligging van de hoogste gebonden $l=0$ Cs₂ niveaus voor zowel $S=0$ als $S=1$ te bepalen en daarmee de verstrooiingslengten a_S en a_T [15], van belang voor de stabiliteit van het condensaat bij Bose-Einstein condensatie in een quantumgas van Cs atomen. Als we, zoals gebruikelijk, de vibratie niveaus karakteriseren met het vibratiequantumgetal $v = 0, 1, 2, \dots$, dan introduceren we de grootheid v_D , de i.h.a. niet heeltallige waarde van v juist op de rand van



Figuur 2.2: Illustratie van het ontstaan van frequentie verschuiving aan de hand van het fictieve spin $\frac{1}{2}$ formalisme. a) De spin staat in de richting van de z-as in een meeroterend assenstelsel, evenwijdig aan het stationaire magneetveld. b) Door een puls in de cavity wordt de spin in het xy-vlak gebracht. c) Door botsingen ontstaat een fase-verschuiving in het xy-vlak. d) Na een tweede puls in de cavity staat de spin weer langs de z-as. De frequentie verschuiving van de mode correspondeert met de opgelopen fase-verschuiving.

het continuum. Als $v_D =$ geheel dan hebben we te maken met een gebonden toestand bij $E=0$, ofwel, wat op het zelfde neer komt, een resonantie bij $E=0$. In [6] werd gevonden:

$$v_D(\text{mod.1})_{\text{singlet}} = -0.080 \begin{matrix} +0.050 \\ -0.045 \end{matrix} \quad v_D(\text{mod.1})_{\text{triplet}} = -0.040 \begin{matrix} +0.015 \\ -0.060 \end{matrix} . \quad (2.21)$$

Dit suggereert dat de experimentele frequentie verschuivingen zo groot zijn dat we dicht bij een resonantie moeten zitten, zowel voor $S=0$ als voor $S=1$, om ze te kunnen verklaren. Het lijkt enigszins onwaarschijnlijk dat we zowel voor $S=0$ als voor $S=1$ zo dicht bij een gehele ν_D zouden zijn. Een en ander suggereert dat er een effect is dat in de huidige beschrijving van de botsings-verschuiving nog niet wordt meegenomen.

Hoofdstuk 3

Enkele begrippen van belang voor de H-maser

3.1 Interacties

Voor grondtoestand waterstof atomen kunnen we dezelfde soort interacties als bij cesium atomen (hoofdstuk 2) onderscheiden. Een grondtoestand waterstof atoom heeft als electron- resp. kernspin quantumgetal $s = i = 1/2$, en daardoor $f = 0$ of $f = 1$. De eigenfuncties (toestanden) van de interne een-deeltje Hamiltoniaan, uitgedrukt in electron- (\uparrow) en protonspin (\dagger) toestanden worden gegeven door:

$$\begin{aligned} |d\rangle &= |\uparrow\dagger\rangle, \\ |c\rangle &= \cos\theta |\uparrow\dagger\rangle + \sin\theta |\downarrow\dagger\rangle, \\ |b\rangle &= |\downarrow\dagger\rangle, \\ |a\rangle &= \cos\theta |\downarrow\dagger\rangle - \sin\theta |\uparrow\dagger\rangle, \end{aligned} \tag{3.1}$$

waarbij geldt

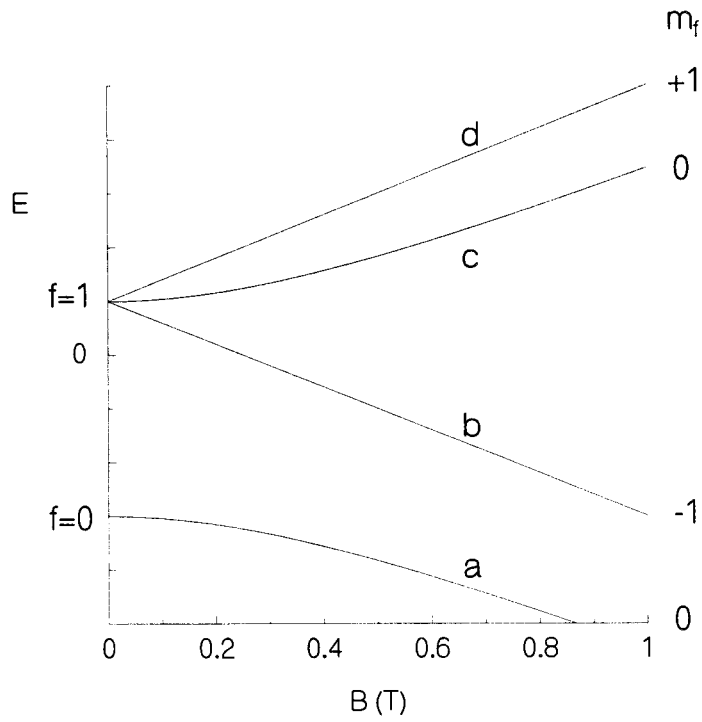
$$\tan 2\theta = \frac{a_{\text{hf}}}{2B_z(\mu_e + \mu_p)}. \tag{3.2}$$

In figuur (3.1) zijn de energieën van deze hyperfijn toestanden als functie van het magnetisch veld uitgezet.

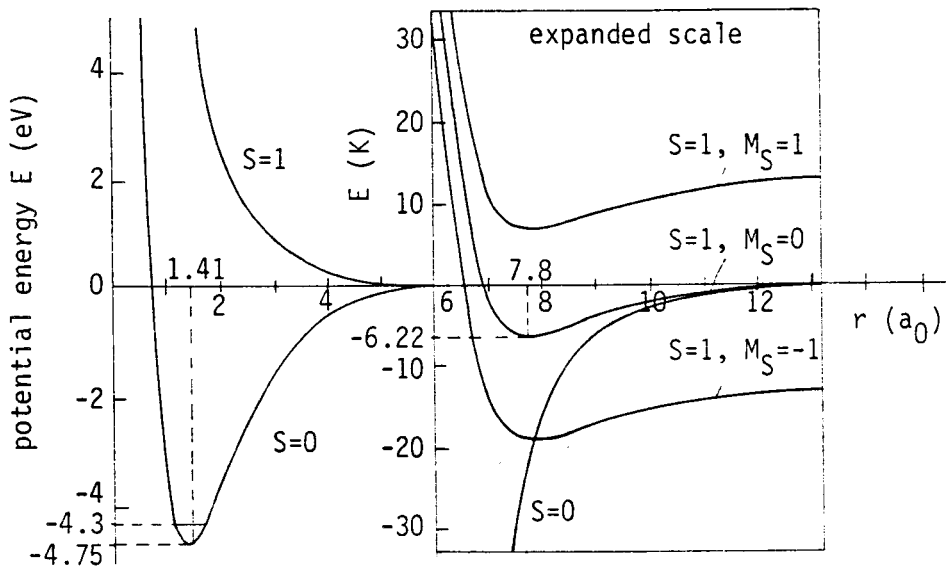
De twee deeltjes hyperfijntoestanden worden vaak weergegeven als een volledig symmetrisch dan wel anti-symmetrisch product:

$$|\{\alpha\beta\}^\pm\rangle = \frac{|\alpha\beta\rangle \pm |\beta\alpha\rangle}{\sqrt{2(1 + \delta_{\alpha\beta})}}. \tag{3.3}$$

De waterstof twee-deeltjes singlet en triplet potentialen, die een discussiepunt vormen bij de waterstof discrepanties, zijn weergegeven in figuur (3.2), zonder en met een uitwendig B_z veld.



Figuur 3.1: *Energieën van de waterstof grondtoestand hyperfijn toestanden, als functie van het magnetisch veld.*



Figuur 3.2: *Singlet ($S=0$) en triplet ($S=1$) potentialen van waterstof*

3.2 Dynamica waterstof maser

In figuur (1.1) is schematisch de waterstof maser weergegeven. Moleculair waterstof wordt in de bron gedissocieerd. De uitkomende bundel bevat alle grondtoestand hyperfijn toestanden. Door het sterke magneetveld in de toestandsselector worden de 'hoog-veld zoekende' atomen, $|a\rangle$ en $|b\rangle$, afgebogen en de 'laag-veld zoekende' atomen, $|c\rangle$ en $|d\rangle$, gefocuseerd in de richting van de symmetrie as. Het maser signaal is gebaseerd op de $c \leftrightarrow a$ overgang, omdat deze, net als bij de desbetreffende Cs overgang, in eerste orde onafhankelijk is van het magneetveld. Door de toestandsselector is in de cavity effectief een overbezetting van het c niveau aanwezig, waardoor de maser een zelfonderhoudende oscillatie zal uitvoeren. De atomen verblijven gemiddeld ongeveer 10 seconden in de opslagbol.

Voor het beschrijven van de dynamica van de H-maser maken we, net als bij de Cs-fontein klok, gebruik van het fictieve spin- $\frac{1}{2}$ systeem. De verwachtingswaarden van de componenten van het fictieve magnetische moment $\underline{\mu} = \gamma \underline{s}$ zijn als volgt gerelateerd aan de dichtheidsmatrix elementen:

$$\langle \mu_x \rangle = \frac{1}{2} \gamma \hbar \langle \sigma_x \rangle = \frac{1}{2} \gamma \hbar \text{Tr}(\underline{\rho} \cdot \underline{\sigma}_x) = \frac{1}{2} \gamma \hbar (\rho_{ac} + \rho_{ca}), \quad (3.4)$$

$$\langle \mu_y \rangle = \frac{1}{2} \gamma \hbar \langle \sigma_y \rangle = \frac{1}{2} \gamma \hbar \text{Tr}(\underline{\rho} \cdot \underline{\sigma}_y) = -\frac{i}{2} \gamma \hbar (\rho_{ac} - \rho_{ca}), \quad (3.5)$$

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{1}{2} \gamma \hbar \langle \sigma_z \rangle = \frac{1}{2} \gamma \hbar \text{Tr}(\underline{\rho} \cdot \underline{\sigma}_z) = \frac{1}{2} \hbar \gamma (\rho_{aa} - \rho_{cc}). \quad (3.6)$$

We definiëren de (fictieve) magnetisatie $\underline{M} = n \langle \underline{\mu} \rangle$. Met behulp van bewegingsvergelijking (2.15), en door in te voeren twee fenomenologische relaxatie tijden T_1 en T_2 en een bron term, kunnen we de zogenaamde Bloch vergelijkingen formuleren:

$$\frac{d\underline{M}_\perp}{dt} = \gamma (\underline{M} \times \underline{B})_\perp - \frac{1}{T_2} \underline{M}_\perp, \quad (3.7)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma (\underline{M} \times \underline{B})_z - \frac{1}{T_1} (M_z - M_0) + J_s. \quad (3.8)$$

De longitudinale relaxatie tijd T_1 is een maat voor de tijd waarin de bezettingsgraden ρ_{aa} en ρ_{cc} naar hun evenwichtswaarden evolueren na uitschakeling van het oscillerend veld. De transversale relaxatie tijd T_2 is een maat voor de tijd waarin de a-c coherentie verloren gaat t.g.v. relaxatie processen na uitschakeling van het oscillerend veld. J_s is de bron term en M_0 is de thermische evenwichtswaarde van M_z . Deze evenwichtswaarde wordt gegeven door de Boltzmann verdeling:

$$M_0 = \frac{1}{2} \gamma \hbar n \frac{e^{-\hbar\omega_0/kT} - 1}{e^{-\hbar\omega_0/kT} + 3}. \quad (3.9)$$

De maser frequentie ω is in feite het gevolg van een systeem van twee gekoppelde resonatoren: De trilholtte en het atomaire systeem. In [8] wordt dit uitgebreid beschreven. Er blijkt de volgende relatie te gelden voor de verschuiving $\omega - \omega_0$ t.g.v. cavity pulling (cavity pulling relatie):

$$\frac{\omega - \omega_0}{1/T_2} = \frac{\omega_c - \omega}{1/T_c} \approx \frac{\omega_c - \omega_0}{1/T_c}, \quad (3.10)$$

met T_c de dempingstijd en ω_c de eigenfrequentie van de cavity. Uit de oplossing van de Bloch vergelijkingen [8] blijkt een verband tussen de populatie inversie en de transversale relaxatie tijd:

$$\frac{1}{T_2} \sim n(\rho_{cc} - \rho_{aa}) \quad (3.11)$$

Dankzij deze afhankelijkheid en (3.10) is met behulp van cavity pulling elke frequentie verschuiving die evenredig is met de populatie inversie, en dus een daarmee samenhangende instabiliteit, te elimineren.

3.3 Discrepanties

Voor atomair waterstof bestaan er twee discrepanties, beide gemeten in dezelfde onderzoeksgroep, de één gemeten met een cryogene H-maser [4], de ander met electronspin resonantie [5]. Deze worden achtereenvolgens kort besproken in de volgende paragrafen.

3.3.1 Frequentie verschuiving en verbreding

De botsings frequentie verschuiving en verbreding van de H-maser hebben de volgende vorm [3]:

$$i\Delta\omega - \Gamma_c = n_a \langle v\lambda_a \rangle + n_b \langle v\lambda_b \rangle + n_c \langle v\lambda_c \rangle + n_d \langle v\lambda_d \rangle. \quad (3.12)$$

Hierin zijn n_a, \dots, n_d partiële dichtheden, gewoonlijk uitgedrukt in de diagonaal elementen $\rho_{aa}, \dots, \rho_{dd}$ van de een-deeltjes dichtheidsmatrix via $n_i = n\rho_{ii}$. v is de relatieve botsingssnelheid en $\lambda_a, \dots, \lambda_d$ zijn complexe ‘werkzame doorsneden’, gegeven door:

$$\begin{aligned} \lambda_a &= \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l \text{ even}} (2l+1) \left[S_{\{aa\},\{aa\}}^l S_{\{ac\},\{ac\}}^{l*} - 1 \right], \\ \lambda_c &= \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l \text{ even}} (2l+1) \left[S_{\{ac\},\{ac\}}^l S_{\{cc\},\{cc\}}^{l*} - 1 \right], \\ \lambda_d &= \lambda_b = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l \text{ oneven}} (2l+1) \left[S_{\{ad\},\{ad\}}^l S_{\{cd\},\{cd\}}^{l*} - 1 \right], \end{aligned} \quad (3.13)$$

in termen van elastische strooiamplitudes $S_{\{aa\},\{aa\}}^l, \dots, S_{\{cd\},\{cd\}}^l$. $\langle v\lambda_a \rangle, \dots, \langle v\lambda_d \rangle$ slaat op een thermisch gemiddelde van $v\lambda_a, \dots, v\lambda_d$. In [3] is de uitdrukking (3.12) afgeleid uit een quantum Boltzmann vergelijking (zie ook hieronder hoofdstuk 4).

De essentiële fysica kan ook minder rigoreus maar wel eenvoudiger worden begrepen. Als een atoom in een superpositie $C_a|a\rangle + C_c|c\rangle$ van de toestanden $|a\rangle$ en $|c\rangle$ elastisch botst, met relatief quantumgetal l , met een atoom in de toestand $|i\rangle$ zullen aan de coëfficiënten a en c na de botsing extra factoren zijn toegevoegd: $S_{\{ai\},\{ai\}}^l$ resp. $S_{\{ci\},\{ci\}}^l$. De relatieve complexe fase van de coëfficiënten zal dus veranderen op een manier die correspondeert met het product

$$S_{\{ai\},\{ai\}}^l S_{\{ci\},\{ci\}}^{l*}. \quad (3.14)$$

Omdat de kans op een dergelijke botsing evenredig is met n_i en de botsing zal kunnen plaats vinden bij een reeks van partiële golven l , kunnen we globaal de structuur van de vgl. (3.12) en (3.13) begrijpen. Herschrijven we (3.12) tot

$$i\Delta\omega - \Gamma_c = (n_c - n_a)\langle v\frac{1}{2}(\lambda_c - \lambda_a)\rangle + (n_c + n_a)\langle v\frac{1}{2}(\lambda_c + \lambda_a)\rangle + (n_b + n_d)\langle v\lambda_d\rangle, \quad (3.15)$$

dan is

$$\begin{aligned} \Delta\omega &= n[(\rho_{cc} - \rho_{aa})\langle v\lambda_0\rangle + (\rho_{cc} + \rho_{aa})\langle v\lambda_1\rangle + \langle v\lambda_2\rangle], \\ &= n\langle v\rangle [(\rho_{cc} - \rho_{aa})\bar{\lambda}_0 + (\rho_{cc} + \rho_{aa})\bar{\lambda}_1 + \bar{\lambda}_2], \end{aligned} \quad (3.16)$$

met $\langle v\rangle$ de thermische snelheid $= 2.05 \times 10^4(T)^{1/2}$ cm s⁻¹ en

$$\begin{aligned} \lambda_0 &= \text{Im}[(\lambda_c - \lambda_a)/2], \\ \lambda_1 &= \text{Im}[(\lambda_c + \lambda_a)/2 - \lambda_d], \\ \lambda_2 &= \text{Im}[\lambda_d]. \end{aligned} \quad (3.17)$$

De totale frequentie verschuiving is in drie bijdragen gesplitst om de verschillende afhankelijkheden van de partiele dichtheden tot uiting te brengen. De frequentie verschuiving afhankelijk van $\bar{\lambda}_0$ kan zoals boven opgemerkt met $(n_c - n_a)$ met behulp van de 'spin-exchange cavity tuning' techniek geëlimineerd worden [8]. Dit is mogelijk omdat de cavity pulling frequentie verschuiving eveneens evenredig is met $n_c - n_a$ en met het verschil $\omega_0 - \omega_c$ van de atomaire en cavity frequentie: ω_c wordt zodanig ingesteld dat veranderen van n geen invloed heeft op de maserfrequentie.

De overblijvende som $(\rho_{cc} + \rho_{aa})\bar{\lambda}_1 + \bar{\lambda}_2$ is ongeveer een factor 10^3 kleiner dan λ_0 , maar is niet door 'spin-exchange cavity tuning' te elimineren. In [3] wordt aangetoond dat deze niet weg te tunen term veroorzaakt wordt door hyperfijn geïnduceerde effecten, d.w.z. de invloed van de hyperfijn opsplitsing op het verloop van een botsing. Bij de kamertemperatuur maser spelen deze effecten een verwaarloosbare rol waardoor daar de frequentie verschuiving wel weg getuned kan worden. Thermische ruis is dan de beperkende factor. Omdat men de signaal-ruis verhouding meende te kunnen verbeteren, zowel door vergroting van het signaal als door verlaging van de thermische ruis door af te koelen tot 0.5K, verwachtte men de stabiliteit met een factor 100 á 1000 te kunnen verbeteren. Het blijkt echter dat de niet weg te tunen hf-geïnduceerde botsingsverschuiving de beperkende factor is, omdat de dichtheid n niet helemaal constant te houden is.

In totaal is de stabiliteit met een factor 10 verbeterd [8]. Het is duidelijk wat het belang is van een goed begrip van de hf-geïnduceerde verschuiving en van de mogelijkheden om die ook kwijt te raken. Dit is de belangrijkste drijfveer geweest om zowel $\bar{\lambda}_0$ als $(\rho_{cc} + \rho_{aa})\bar{\lambda}_1 + \bar{\lambda}_2$ te meten. In het experiment blijkt deze laatste grootte, met $\rho_{cc} + \rho_{aa}$ praktisch gelijk aan $1/2$, gelijk te zijn aan $\frac{1}{2}\bar{\lambda}_1 + \bar{\lambda}_2 = (2.2_{-1.0}^{+0.5})10^{-18}$ cm², de goede grootte-orde maar het verkeerde teken vergeleken met de theorie [3]. Enkele relevante waarden zijn vermeld in tabel (3.1).

De experimentele niet weg te tunen frequentie verschuiving blijkt dus, bij een dichtheid van $n = 10^{11}$ cm⁻³, $\Delta\omega = 3.2$ mHz te zijn.

	Berekend (cm ²)	Experimenteel (cm ²)
$\bar{\lambda}_0$	-1.19×10^{-15}	$(-2.17 \pm 0.28) 10^{-15}$
$\bar{\lambda}_1$	-1.77×10^{-18}	
$\bar{\lambda}_2$	$-1.15 10^{-18}$	
$\frac{1}{2}\bar{\lambda}_1 + \bar{\lambda}_2$	$-2.04 10^{-18}$	$(2.2_{-1.0}^{+0.5}) 10^{-18}$

Tabel 3.1: Enkele belangrijke parameters die de discrepantie voor de maser-frequentie verschuivingen aantonen.

3.3.2 Longitudinale spin-exchange relaxatie tijd

De longitudinale relaxatie tijd T_1 is een maat voor de tijd waarin de bezettingsgraden ρ_{aa} en ρ_{cc} naar hun evenwichtswaarden evolueren t.g.v. botsingen. Hayden en Hardy hebben T_1 gemeten [5], hetgeen een waarde oplevert die in strijd is met de theoretische waarde die zij aan de hand van berekende overgangs-rates [16] bepaald hebben. Hier volgt een beschrijving.

De relaxatie van de $|a\rangle$ en $|c\rangle$ toestanden naar thermisch evenwicht wordt volgens Hayden en Hardy [5] bij lage temperaturen en zonder magnetisch veld gedomineerd door drie soorten spin-exchange botsingsprocessen, die afgeschat zijn aan de hand van berekende rates [17], en wordt beschreven met

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(n_a - n_c) = & -2(2G_{aa \rightarrow cc} + G_{aa \rightarrow bd})n_a^2 \\ & + 2(2G_{cc \rightarrow aa} + G_{cc \rightarrow bd})n_c^2 + 2(G_{bd \rightarrow aa} - G_{bd \rightarrow cc})n_b n_d. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Voor temperaturen van de orde 1K en kleine afwijkingen van thermisch evenwicht worden de benaderingen $G_{aa \rightarrow bd} \approx G_{cc \rightarrow bd}$, $G_{\alpha\beta \rightarrow \gamma\delta} \approx G_{\gamma\delta \rightarrow \alpha\beta}$ en $n_a + n_c \approx n/2$ toegepast, en de in [5] niet genoemde benadering $G_{cd \rightarrow ad} \approx G_{ad \rightarrow cd}$ met n de totale waterstof dichtheid. Dan volgt uit (3.18):

$$\frac{d}{dt}(n_a - n_c) = -(2G_{cc \rightarrow aa} + G_{bd \rightarrow aa})n(n_a - n_c) \equiv -\langle v \rangle \bar{\sigma}_{T_1} n(n_a - n_c). \quad (3.19)$$

Hier is $\bar{\sigma}_{T_1}$ de zogenaamde longitudinale spin-exchange relaxatie werkzame doorsnede. De relaxatie tijd van dit proces is dan:

$$\frac{1}{T_1} = n \langle v \rangle \bar{\sigma} = (2G_{cc \rightarrow aa} + G_{bd \rightarrow aa})n. \quad (3.20)$$

We maken nu gebruik van het spin- $\frac{1}{2}$ formalisme. Bij de fictieve spin vector hoort een fictieve magnetisatie \underline{M} , bij thermisch evenwicht gelijk aan $M_0 \hat{z}$. De relaxatie rate $\frac{1}{T_1}$ wordt gemeten door in het gas een reeks van $\pi - \frac{\pi}{2}$ pulsen te genereren. Door de π -puls treedt populatie-inversie op waardoor de effectieve magnetisatie vector omkeert. Hierna relaxeert deze magnetisatie longitudinaal terug naar de evenwichtswaarde \underline{M}_0 . Na een tijdsduur Δt volgt er een $\frac{\pi}{2}$ -puls waardoor de amplitude $M_z(\Delta t)$ gemeten kan worden. Via een in het xy-vlak ronddraaiende magnetisatie, die exponentieel relaxeert naar 0 (free induction decay [18]), wordt dit laatste signaal gemeten. De amplitude M_z relaxeert naar M_0 volgens:

$$M_z(\Delta t) = M_0 \left[1 - 2 \exp\left(\frac{-\Delta t}{T_1}\right) \right], \quad (3.21)$$

waaruit T_1 bepaald kan worden. De experimentele waarde van de longitudinale spin-exchange relaxatie werkzame doorsnede bedraagt $\bar{\sigma} = 0.51(2)\text{\AA}^2$ bij $T=1.23\text{K}$, de met formule (3.20) berekende waarde bedraagt $\bar{\sigma}_{th} = 0.37\text{\AA}^2$.

3.4 Ideeën over de discrepanties en andere overwegingen

We zullen hier kernachtig de belangrijkste nieuwe ideeën en inzichten weergeven, die ontstaan zijn uit de wens de discrepanties te verklaren en een betere beschrijving te geven. Niet alle ideeën worden in het resterende deel van het verslag besproken, omdat ze nog niet allemaal volledig uit-ontwikkeld zijn. Vanwege de precieze kennis van de al meegenomen interactie termen voor het H+H systeem is in het waterstof geval de aanwezigheid van echte discrepanties het meest eenvoudig vast te stellen. Tevens zijn voor nieuwe effecten eenduidiger afschattingen mogelijk. Alle nieuwe interacties zijn in principe door te rekenen. Dit is de reden waarom de ideeën voornamelijk uitgewerkt zijn voor waterstof. Indien een verklaring gevonden is kan gekeken worden of deze ook van toepassing is op cesium.

- Frequentie verschuiving bij $T \rightarrow 0$: Gevolg van voorwaartse verstrooiing. Het Hartree-Fock mean field als extra wisselwerking in de totale Hamiltoniaan van het systeem.
- Suggesties experimenten: Jongleren met atoomwolkjes.
- Wijziging diagonale potentialen nodig om discrepanties te elimineren.
- Wijziging niet-diagonale potentiaal om discrepanties te elimineren.
- Frequentie verschuivingen aan de wand om discrepanties te elimineren.
- Lange dracht magnetische dipool interactie als belangrijk effect bij voorwaartse verstrooiing.
- Twee-staps proces t.g.v. dipool interactie en centrale interactie als mogelijk effect.
- (14,4) resonantie in combinatie met dipool interactie.
- Interacties met spingolven als verklaring voor frequentie verschuivings discrepanties, samenhangend met het ontstaan van andere coherenties dan a-c.

Hoofdstuk 4

Beschrijving frequentie verschuivingen en longitudinale relaxatie tijd

4.1 Tot nu toe gebruikte quantum Boltzmann vergelijking

Een N deeltjes systeem kan beschreven worden met een in de statistische mechanica gebruikelijke N deeltjes dichtheidsoperator ρ^N . Deze is opgebouwd uit zuivere toestanden Ψ_μ^N , oplossingen van de tijdafhankelijke Schrödinger vergelijking met N deeltjes Hamiltoniaan H^N , met gewichten p_μ . De dichtheidsoperator kan geschreven worden als

$$\rho = \sum_{\mu} |\Psi_{\mu}^N\rangle p_{\mu} \langle \Psi_{\mu}^N| \quad ; \quad \sum_{\mu} p_{\mu} = 1. \quad (4.1)$$

De tijdsontwikkeling hiervan volgt uit de Liouville-Von Neumann vergelijking :

$$i\hbar \frac{d\rho^N}{dt} = [H^N, \rho^N]. \quad (4.2)$$

Het oplossen van deze N deeltjes vergelijking is een ondoenlijke zaak gezien het grote aantal deeltjes waarmee we te maken hebben in de maser of cesium fontein. De beschrijving wordt uiteindelijk veel eenvoudiger door een gereduceerde k deeltjes operator in te voeren [19]:

$$F^{(k)} = \frac{N!}{(N-k)!} \text{Tr}_{k+1, \dots, N} (\rho^N), \quad (4.3)$$

waarmee verwachtingswaarden van k -deeltjes observabelen bepaald kunnen worden. Indien wij bijvoorbeeld

$$A^k = \sum_{i_1 < i_2 < \dots < i_k} a_{(i_1, i_2, \dots, i_k)} \quad (4.4)$$

nemen als k -deeltjes observabele dan wordt zijn verwachtingswaarde gegeven door

$$\langle A^k \rangle = \frac{1}{k!} \text{Tr}_{1, \dots, k} (F^{(k)} a). \quad (4.5)$$

Als wij de totale Hamiltoniaan H^N voor het gemak schrijven als

$$H^N = H^k + H^{N-k} + \sum_{i=1}^k \sum_{j=k+1}^N V_{i,j}, \quad (4.6)$$

waarbij de interacties tussen de eerste k en de laatste $N-k$ deeltjes uitgesplitst zijn, en gebruik maken van definitie (4.3) dan kan uit (4.2) de zogenaamde BBGKY-hierarchie afgeleid worden:

$$i\hbar \frac{dF^{(k)}}{dt} = [H^k, F^{(k)}] + \text{Tr}_{k+1} \left[\sum_{i=1}^k V_{i,k+1}, F^{(k+1)} \right], \quad k = 1, 2, \dots, N-1. \quad (4.7)$$

De gebruikelijke aanpak om deze hierarchie af te breken is uitgaan van een aantal veronderstellingen:

- Er treden alleen 2-deeltjes botsingen op in het systeem.
- Er bestaan geen correlaties tussen botsende deeltjes lang voor een botsing (moleculaire chaos aanname).

Uitgaande van deze aannamen kan uit de eerste vergelijking van de BBGKY-hierarchie de quantum Boltzmann vergelijking [19, 20] afgeleid worden. Uitgeschreven in het interactiebeeld en de basis van vlakke golf toestanden $|k\rangle = |\underline{p}_k, \kappa\rangle$ met impulsen \underline{p}_k en interne toestanden κ luidt deze :

$$i\hbar \frac{dF_{kk'}^{(1)}}{dt} = \sum_{lmn} \left[e^{\frac{i}{\hbar} \Delta E' t} T_{kl,mn}^{id} F_{mk'}^{(1)} F_{nl}^{(1)} - F_{km}^{(1)} F_{ln}^{(1)} T_{mn,k'l}^{id\dagger} e^{\frac{i}{\hbar} \Delta E'' t} \right] + \quad (4.8)$$

$$\frac{1}{2} \sum_{lmnm'n'} 2\hbar \delta'' \left(\frac{p_m^2 + p_n^2}{2m} + \epsilon_\mu + \epsilon_\nu - \left(\frac{p_{k'}^2 + p_l^2}{2m} + \epsilon_{\kappa'} + \epsilon_\lambda \right) \right) T_{kl,m'n'}^{id} F_{m'm}^{(1)} F_{n'n}^{(1)} T_{mn,k'l}^{id\dagger} e^{\frac{i}{\hbar} \Delta E''' t}.$$

Hier is $T_{kl,mn}^{id}$ een matrix-element van de T(ransitie) operator in de vlakke golf basis [21], en E_k resp. ϵ_κ de totale resp. inwendige energie van een toestand. De aanhalingstekens bij de Dirac δ -functie duidt op het feit dat deze functie pas overgaat in een echte δ -functie in de thermodynamische limiet. In die limiet moeten ook sommaties over discrete impulsen vervangen worden door integralen. In deze korte schets van de voorheen gebruikte quantum Boltzmann vergelijking [3, 20], hebben we deze " δ'' -functie al ingevoerd.

In het geval van een homogeen gas is $F_{kk'}^{(1)}$ diagonaal in de impuls. Dit kan eenvoudig ingezien worden op grond van verschuivingsymmetrie van $F_{kk'}^{(1)}$. Bij een verschuiving over \underline{a} volgt:

$$e^{i \frac{(\underline{p}_k - \underline{p}_{k'}) \cdot \underline{a}}{\hbar}} F_{kk'}^{(1)} = F_{kk'}^{(1)}. \quad (4.9)$$

De 'energie inelasticiteit' ΔE komt in drie verschillende vormen voor [3]:

$$\Delta E' := (E_k + E_l - E_m - E_n), \quad (4.10)$$

$$\Delta E'' := (E_m + E_n - E_{k'} - E_l), \quad (4.11)$$

$$\Delta E''' := (E_m + E_n - E_{k'} - E_l) - (E_{m'} + E_{n'} - E_k - E_l). \quad (4.12)$$

ΔE krijgt alleen een bijdrage afkomstig van de hyperfijn-niveau afstanden, omdat $F^{(1)}$, vanwege de diagonaliteit in de impuls, niet koppelt tussen verschillende kinetische energieën. Termen met $\Delta E \neq 0$ middelen uit over tijdsintervallen die groot zijn in vergelijking met de hyperfijn precessie tijdsschaal $\hbar/\Delta E$. We mogen ons dus bij de sommatie beperken tot waarden $\Delta E = 0$, en de exponenten vervangen door:

$$e^{\frac{i}{\hbar}\Delta E' t} \rightarrow \delta_{(\epsilon_\kappa + \epsilon_\lambda), (\epsilon_\mu + \epsilon_\nu)} \quad (4.13)$$

$$e^{\frac{i}{\hbar}\Delta E'' t} \rightarrow \delta_{(\epsilon_{\kappa'} + \epsilon_\lambda), (\epsilon_\mu + \epsilon_\nu)} \quad (4.14)$$

$$e^{\frac{i}{\hbar}\Delta E''' t} \rightarrow \delta_{(\epsilon_\mu + \epsilon_\nu - \epsilon_{\kappa'} - \epsilon_\lambda), (\epsilon_{\mu'} + \epsilon_{\nu'} - \epsilon_\kappa - \epsilon_\lambda)}. \quad (4.15)$$

Wij zullen echter ook gebruik maken van de diagonaliteit in de impuls voor inhomogene systemen, zoals b.v. voor de expanderende atoomwolk in de Cs-fontein. We maken hier, in navolging van het vroegere werk in onze groep, gebruik van de locale benadering, d.w.z. we vatten $F_{kk'}^{(1)}$ op als een verdelingsmatrix ter plaatse \underline{r} . Bij deze afleiding blijkt [22] dat in het linkerlid van de lokale Quantum Boltzmann vergelijking de bekende extra transport-term verschijnt, waardoor het totale linkerlid de vorm

$$i\hbar \frac{\partial F_{\kappa\kappa'}(\underline{r}, \underline{p}_k, t)}{\partial t} + i\hbar \frac{\underline{p}}{m} \cdot \frac{\partial F_{\kappa\kappa'}(\underline{r}, \underline{p}_k, t)}{\partial \underline{r}} \quad (4.16)$$

aanneemt, een uitdrukking die ook te schrijven is als

$$i\hbar \frac{dF_{\kappa\kappa'}(\underline{r}, \underline{p}_k, t)}{dt}, \quad (4.17)$$

als we \underline{r} opvatten als de baan $\underline{r}(t)$ van een atoom (materiële afgeleide). Indien we aannemen dat we te maken hebben met een Maxwell-Boltzmann snelheidsverdeling, die òf het gevolg is van thermaliserende botsingen met de wand òf van elastische botsingen van de atomen onderling dan heeft $F_{kk'}^{(1)}$ de vorm

$$F_{kk'}^{(1)} = (2\pi\hbar)^3 n \rho_{\kappa\kappa'} P(\underline{p}_k) \delta(\underline{p}_k - \underline{p}_{k'}), \quad (4.18)$$

met n de deeltjes dichtheid, $P(\underline{p}_k)$ de (eventueel lokale) klassieke Maxwell-Boltzmann verdelingsfunctie en $\rho_{\kappa\kappa'}$ de dichtheids operator in de interne toestanden, die voldoet aan de normeringseis $\sum_\kappa \rho_{\kappa\kappa'} = 1$. We kunnen deze uitdrukking omwerken, terug in het Schrödinger beeld, in termen van S-matrix elementen tot [20]:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{\kappa\kappa'}}{dt} + i \frac{\epsilon_\kappa - \epsilon_{\kappa'}}{\hbar} \rho_{\kappa\kappa'} = & \quad (4.19) \\ n \sum_\lambda \sum_{\mu\nu\mu'\nu'} \rho_{\mu\mu'} \rho_{\nu\nu'} \sqrt{1 + \delta_{\kappa\lambda}} \sqrt{1 + \delta_{\mu\nu}} \sqrt{1 + \delta_{\kappa'\lambda}} \sqrt{1 + \delta_{\mu'\nu'}} \\ & \left\langle \frac{\hbar^2 \pi}{2\mu q} \sum_{lm'l'm'} S_{\{\kappa\lambda\}, \{\mu\nu\}}^{lm, l'm'}(q) S_{\{\kappa'\lambda\}, \{\mu'\nu'\}}^{*lm, l'm'}(q) - \delta_{\{\kappa\lambda\}, \{\mu\nu\}} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{\{\kappa'\lambda\}, \{\mu'\nu'\}} \right\rangle_{\text{therm}}, \end{aligned}$$

met botsingstermen in het rechterlid die kwadratisch zijn in S-matrix elementen. Dit is de vergelijking waarmee tot nu toe zowel voor de H-maser als voor de Cs-fontein frequentie verschuivingen zijn berekend.

4.1.1 Rol van voorwaartse en zijwaartse verstrooiing in frequentie verschuiving

Echter, voor het fysisch inzicht in de rol van de botsingsprocessen, in ons geval van een gas in het quantum regime, is het nuttig om de voorlaatste vorm van de quantum Boltzmann vergelijking (4.8) te gebruiken. We zien dat het rechterlid uiteen valt in 2 delen : Het eerste deel is lineair en het tweede deel is kwadratisch in de T operator. Het deel lineair in T ontstaat t.g.v. interferentie van de doorgaande bundel met de verstrooide uitlopende golven en heeft dus alleen een bijdrage in de voorwaartse richting, het deel quadratisch in T ontstaat t.g.v. interferentie van de verstrooide uitlopende golven onderling, en heeft een bijdrage naar alle richtingen. We zullen dit zijwaartse verstrooiing noemen. De quantum Boltzmann vergelijking is een volledig quantummechanische beschrijving van het systeem. We zijn geïnteresseerd in de toepassing van deze vergelijking in het quantum regime, d.w.z. de de Broglie golflengte λ_{DB} van de atomen 'steekt uit' buiten de range van de interactie (d.w.z. in hoofdzaak s-golf verstrooiing), maar is anderzijds klein vergeleken met de gemiddelde deeltjes afstand: We zijn nog niet in het gedegeneerde quantum regime (Bose-Einstein condensatie en Fermiontaarding). Ook is λ_{DB} klein in vergelijking met andere lengteschalen in de omgeving van een deeltje (b.v. de afmetingen van een trap). Dit betekent dat de botsingen zelf quantummechanisch behandeld moeten worden, evenals de interne dynamica, maar dat de beweging tussen de botsingen in klassiek behandeld mag worden. In het bovenstaande hebben we al de hiermee samenhangende lokale benadering ingevoerd. Om rekening te houden met de mogelijkheid dat thermaliserende botsingen en deeltjes bewegingen niet steeds de impuls- en dichtheidsverdeling domineren (ballistische expansie van atoomwolk in Cs-fontein), leidt dit tot de volgende substitutie:

$$F_{kk'}^{(1)} = (2\pi\hbar)^3 F_{\kappa\kappa'}(\underline{r}, \underline{p}, t) \delta(\underline{p}_k - \underline{p}_{k'}). \quad (4.20)$$

De gereduceerde 1-deeltjes operator wordt effectief vervangen door een 1-deeltjes verdelingsmatrix in de interne eigentoestanden als functie van plaats en impuls. Hierin is $\underline{p} := \underline{p}_k$. De klassieke eigenschappen van de verdelingsmatrix blijken zowel uit het naast elkaar bekijken van plaats en impuls, als uit de diagonaliteit in de impuls.

Een meer systematische manier om hier tegen aan te kijken is door gebruik te maken van de Wigner transformatie [22], en daarin een locale benadering uit te voeren. Met (4.20) gaat de quantum Boltzmann vergelijking (in het Schrödinger beeld) over in

$$\begin{aligned} & i\hbar \frac{\partial F_{\kappa\kappa'}(\underline{r}, \underline{p}_k, t)}{\partial t} + i\hbar \frac{\underline{p}}{m} \cdot \frac{\partial F_{\kappa\kappa'}(\underline{r}, \underline{p}_k, t)}{\partial \underline{r}} - (\epsilon_\kappa - \epsilon_{\kappa'}) F_{\kappa\kappa'}(\underline{r}, \underline{p}_k, t) = \\ & (2\pi\hbar)^3 \sum_{\lambda\mu\nu} \int \left[\langle \underline{p}_{kl} | T_{\kappa\lambda, \mu\nu}^{id} | \underline{p}_{mn} \rangle F_{\mu\kappa'}(\underline{r}, \underline{p}_k, t) F_{\nu\lambda}(\underline{r}, \underline{p}_l, t) \delta_{(\epsilon_\kappa + \epsilon_\lambda), (\epsilon_\mu + \epsilon_\nu)} \right. \\ & \left. - F_{\kappa\mu}(\underline{r}, \underline{p}_k, t) F_{\lambda\nu}(\underline{r}, \underline{p}_l, t) \langle \underline{p}_{mn} | T_{\mu\nu, \kappa'\lambda}^{id} | \underline{p}_{kl} \rangle^\dagger \delta_{(\epsilon_{\kappa'} + \epsilon_\lambda), (\epsilon_\mu + \epsilon_\nu)} \right] d\underline{p}_l + \\ & \frac{1}{2} (2\pi\hbar)^3 \sum_{\lambda\mu\nu\mu'\nu'} \iiint 2\pi i \delta \left(\frac{p_m^2 + p_n^2}{2m} + \epsilon_\mu + \epsilon_\nu - \left(\frac{p_k^2 + p_l^2}{2m} + \epsilon_{\kappa'} + \epsilon_\lambda \right) \right) \\ & \delta_{(\epsilon_\mu + \epsilon_\nu - \epsilon_{\kappa'} - \epsilon_\lambda), (\epsilon_{\mu'} + \epsilon_{\nu'} - \epsilon_\kappa - \epsilon_\lambda)} \\ & \langle \underline{p}_{kl} | T_{\kappa\lambda, \mu'\nu'}^{id} | \underline{p}_{m'n'} \rangle F_{\mu'\mu}(\underline{r}, \underline{p}_m, t) F_{\nu'\nu}(\underline{r}, \underline{p}_n, t) \langle \underline{p}_{mn} | T_{\mu\nu, \kappa'\lambda}^{id} | \underline{p}_{k'l'} \rangle^\dagger d\underline{p}_l d\underline{p}_m d\underline{p}_n. \end{aligned} \quad (4.21)$$

Door ook gebruik te maken van relatieve en massamiddelpunts variabelen:

$$\left\{ \begin{array}{l} \underline{p}_k = \frac{1}{2}\underline{P} + \underline{q} \\ \underline{p}_l = \frac{1}{2}\underline{P} - \underline{q} \end{array} \right\}, \quad \left\{ \begin{array}{l} \underline{p}_m = \frac{1}{2}\underline{P} + \underline{q}' \\ \underline{p}_n = \frac{1}{2}\underline{P} - \underline{q}' \end{array} \right\}, \quad (4.22)$$

en tevens van de uitdrukking

$$\langle \underline{p}_{kl} | T_{\alpha\beta, \alpha\beta}^{id} | \underline{p}_{mn} \rangle = -\frac{2\pi\hbar^2}{\frac{m}{2}(2\pi\hbar)^3} f_{\alpha\beta, \alpha\beta}(\underline{q}, \underline{q}'), \quad (4.23)$$

in termen van de verstrooiingsamplitude kunnen we de vergelijking hier schrijven als:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dF_{\kappa\kappa'}(\underline{r}, \underline{p}_k, t)}{dt} - (\epsilon_\kappa - \epsilon_{\kappa'}) F_{\kappa\kappa'}(\underline{r}, \underline{p}_k, t) = & \quad (4.24) \\ -\frac{4\pi\hbar^2}{m} \sum_{\lambda\mu\nu} \int [f_{\kappa\lambda, \mu\nu}^{id}(\underline{q}, \underline{q}) F_{\mu\kappa'}(\underline{r}, \underline{p}_k, t) F_{\nu\lambda}(\underline{r}, \underline{p}_l, t) \delta_{(\epsilon_\kappa + \epsilon_\lambda), (\epsilon_\mu + \epsilon_\nu)} & \\ - F_{\kappa\mu}(\underline{r}, \underline{p}_k, t) F_{\lambda\nu}(\underline{r}, \underline{p}_l, t) f_{\kappa'\lambda, \mu\nu}^{id*}(\underline{q}, \underline{q}) \delta_{(\epsilon_{\kappa'} + \epsilon_\lambda), (\epsilon_\mu + \epsilon_\nu)}] d\underline{p}_l & \\ + \frac{\hbar}{\pi m^2} \sum_{\lambda\mu\nu\mu'\nu'} 2\pi i \iiint \delta\left(\frac{q^2}{m} + \epsilon_\mu + \epsilon_\nu - \left(\frac{q^2}{m} + \epsilon_{\kappa'} + \epsilon_\lambda\right)\right) \delta_{(\epsilon_\mu + \epsilon_\nu - \epsilon_{\kappa'} - \epsilon_\lambda), (\epsilon_{\mu'} + \epsilon_{\nu'} - \epsilon_\kappa - \epsilon_\lambda)} & \\ f_{\kappa\lambda, \mu'\nu'}^{id}(\underline{q}, \underline{q}') F_{\mu'\mu}(\underline{r}, \underline{p}_m, t) F_{\nu'\nu}(\underline{r}, \underline{p}_n, t) f_{\kappa'\lambda, \mu\nu}^{id*}(\underline{q}, \underline{q}') d\underline{p}_l d\underline{p}_m d\underline{p}_n. & \end{aligned}$$

Deze quantum Boltzmann vergelijking is nog algemeen geldig. In de volgende paragraaf zullen we hem specifiek uitwerken voor een homogeen en inhomogeen systeem. Het zal blijken dat in beide gevallen de term die correspondeert met zijwaartse verstrooiing verdwijnt in de limiet $T \rightarrow 0$, zodat de voorwaartse verstrooiingsterm overblijft. Echter ook voor lage temperaturen zal deze term klein zijn. Uit berekeningen aan waterstof blijkt b.v. dat de bijdrage t.g.v. zijwaartse verstrooiing tot de frequentie verschuivings doorsnede λ_2 bij een temperatuur van 0.5K ongeveer een factor 10^4 kleiner is dan de voorwaartse verstrooiings-term. Hier enigszins op vooruitlopend zien we dus een duidelijk verschil tussen de bijdrage aan de frequentie verschuiving t.g.v. voorwaartse en zijwaartse verstrooiing. Wat betreft de bijdrage aan de frequentie verschuiving kunnen we ons tot voorwaartse verstrooiing beperken. Dit contra-intuïtieve resultaat, dat het vooral de voorwaartse verstrooiing is die de frequentie verschuiving bepaalt van zowel de H-maser als van de Cs-klok, is een centraal resultaat van dit afstudeerwerk. De oorzaak is dat we bij de betrokken lage temperaturen verkeren in het quantum regime ($\lambda_{th} > a$). Essentieel hierbij is dat begin- en eindimpuls, voor en na de botsing, het zelfde zijn, zodat bij de berekening van de frequentie verschuiving er geen middeling over alle relatieve botsingsrichtingen moet plaats vinden. De nu nog resulterende bijdrage aan de frequentie verschuiving heeft de vorm van een effectieve één-deeltjes term, immers deeltjes gaan na de botsing in de zelfde richting verder, en ondergaan een fase-verschuiving. Deze benadering wordt ook wel de Hartree-Fock, of 'mean-field' benadering genoemd. Dit betekent dat we de door botsingen opgelopen frequentie-verschuiving kunnen beschrijven met een z.g. 'mean-field', een gemiddeld veld dat de atomen ervaren langs hun baan t.g.v. botsingen. In de $T \rightarrow 0$ limiet heeft dit de vorm

$$H_{\text{meanfield}} = \frac{8\pi\hbar^2}{m} \sum_j P_j \sum_i n_i(\underline{r}(t), t) a_{ji \rightarrow ji}, \quad (4.25)$$

met P_1 en P_2 projectie operatoren op de twee toestanden van het twee-niveau systeem, en i, j willekeurige hyperfijn toestanden. Dit is de effectieve wisselwerkings Hamiltoniaan voor een deeltje tijdens zijn beweging door het atomaire gas, met $\underline{r}(t)$ als functie van de tijd. Het effect is een energie-verschuiving tussen het boven en onder niveau, die dan een frequentie verschuiving tot gevolg heeft. Aangezien de verstrooiingslengten complex zijn zal deze Hamiltoniaan ook de frequentie verbreding t.g.v. botsingen beschrijven. Het belang van de constatering hierboven is vooral van conceptuele aard: Het denken over mogelijke verklaringen voor de discrepanties zal er door vergemakkelijkt worden.

4.1.2 Homogeen systeem (H-maser)

We beschouwen een homogeen en isotroop systeem (zoals in de H-maser). In dit systeem nemen we aan dat thermaliserende botsingen met de wand of elastische botsingen tussen de atomen onderling zo frequent zijn dat ze bepalend zijn voor de snelheidsverdeling. We kunnen dan de verdelingsfunctie $F_{\kappa\kappa'}(\underline{r}, \underline{p}, t)$ verder specificeren door

$$F_{\kappa\kappa'}(\underline{r}, \underline{p}, t) = n\rho_{\kappa\kappa'}P(\underline{p}_k), \quad (4.26)$$

met n de deeltjes dichtheid, $P(\underline{p}_k)$ de klassieke Maxwell-Boltzmann verdelingsfunctie en $\rho_{\kappa\kappa'}$ de interne dichtheids matrix, die voldoet aan de normeringseis $\sum_{\kappa} \rho_{\kappa\kappa'} = 1$. Na deze substitutie volgt uit (4.24):

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d\rho_{\kappa\kappa'}}{dt} - (\epsilon_{\kappa} - \epsilon_{\kappa'})\rho_{\kappa\kappa'} = & \quad (4.27) \\ -n \frac{4\pi\hbar^2}{m} \sum_{\lambda\mu\nu} \int & \left[\delta_{(\epsilon_{\kappa}+\epsilon_{\lambda}),(\epsilon_{\mu}+\epsilon_{\nu})} f_{\kappa\lambda,\mu\nu}^{id}(\underline{q}, \underline{q}) \rho_{\mu\kappa'} \rho_{\nu\lambda} - \right. \\ & \left. \rho_{\kappa\mu} \rho_{\lambda\nu} f_{\kappa'\lambda,\mu\nu}^{id*}(\underline{q}, \underline{q}) \delta_{(\epsilon_{\kappa'}+\epsilon_{\lambda}),(\epsilon_{\mu}+\epsilon_{\nu})} \right] P_{rel}(\underline{q}) d\underline{q} \\ + n \frac{2i\hbar}{m^2} \sum_{\lambda\mu\nu\mu'\nu'} & \iint \delta \left(\frac{q^2}{m} + \epsilon_{\mu} + \epsilon_{\nu} - \left(\frac{q'^2}{m} + \epsilon_{\kappa'} + \epsilon_{\lambda} \right) \right) \\ & f_{\kappa\lambda,\mu'\nu'}^{id}(\underline{q}, \underline{q}') \rho_{\mu'\mu} \rho_{\nu'\nu} f_{\kappa'\lambda,\mu\nu}^{id*}(\underline{q}, \underline{q}') \delta_{(\epsilon_{\mu}+\epsilon_{\nu}-\epsilon_{\kappa'}-\epsilon_{\lambda}),(\epsilon_{\mu'}+\epsilon_{\nu'}-\epsilon_{\kappa}-\epsilon_{\lambda})} P_{rel}(\underline{q}') d\underline{q} d\underline{q}'. \end{aligned}$$

Hierbij zijn we volledig overgegaan op relatieve en massa middelpunts coördinaten. P_{rel} is de relatieve Maxwell-Boltzmann verdeling. Door over te gaan op een impulsmoment basis is (4.27) weer uit te drukken in S-matrix elementen, zie (4.19). Deze uitdrukking is in het verleden altijd toegepast voor het berekenen van frequentie verschuivingen in de maser en Cs-fontein, echter deze maakt geen onderscheid meer tussen voorwaartse en zijwaartse verstrooiing, terwijl dit onderscheid belangrijk is voor het fysisch inzicht. We zullen de vergelijking (4.27) nu oplossen voor $\kappa = 1$, $\kappa' = 2$, omdat we geïnteresseerd zijn in de coherentie tussen het boven niveau en het onderniveau, zoals beschreven met het fictieve spin-1/2 formalisme. Hierin hebben we te maken met 2 energie-niveaus ϵ_1 en ϵ_2 , $\epsilon_1 > \epsilon_2$, waartussen de overgang plaats vindt. We nemen in onze beschrijving echter alle interne niveaus mee ($i = 1, 2, 3, \dots$), waarbij dus alleen 1 en 2 door het stralingsveld koppelen, maar alle toestanden door botsingen wel gelijk een bijdrage aan de frequentie verschuiving kunnen leveren. We vinden zo:

$$i\hbar \frac{d\rho_{12}}{dt} - (\epsilon_1 - \epsilon_2)\rho_{12} = \quad (4.28)$$

$$\begin{aligned}
& -n \frac{4\pi\hbar^2}{m} \int \sum_i \left[(2 - \delta_{1i}) f_{1i,1i}^{id}(\underline{q}, \underline{q}) - (2 - \delta_{2i}) f_{2i,2i}^{id*}(\underline{q}, \underline{q}) \right] \rho_{12} \rho_{ii} P_{\text{rel}}(\underline{q}) d\underline{q} \\
& + n \frac{2i\hbar}{m} \iint \delta\left(\frac{q^2}{m} - \frac{q'^2}{m}\right) \sum_i \rho_{12} \rho_{ii} (2 - \delta_{1i})(2 - \delta_{2i}) f_{1i,1i}^{id}(\underline{q}, \underline{q}') f_{2i,2i}^{id*}(\underline{q}, \underline{q}') P_{\text{rel}}(\underline{q}') d\underline{q}' d\underline{q}.
\end{aligned}$$

De essentie van deze vergelijking is te begrijpen als volgt. Een beschrijving met een dichtheidsmatrix is gebaseerd op een kwadratische uitdrukking in termen van 'linkertoestanden' en 'rechtertoestanden' die respectievelijk met de linker- en rechterindices te maken hebben. De lineaire termen in f ontstaan doordat de ongestoorde golf links in de voorwaartse richting gecombineerd wordt met de verstrooide golf rechts in dezelfde richting, en omgekeerd. De kwadratische termen ontstaan uit verstrooide golven zowel links als rechts.

In principe bevat de kwadratische term ook inelastische processen, maar die blijken (bij het toegepaste zwakke B-veld) door selectieregels van de centrale interactie verboden te zijn.

In het limietgeval $T \rightarrow 0$ gaat elke elastische strooi-amplitude naar een constante waarde toe. Er geldt dan:

$$f_{\alpha\beta, \alpha\beta}^{id} = -(1 + \delta_{\alpha\beta}) a_{\alpha\beta \rightarrow \alpha\beta}, \quad (4.29)$$

met a de (complexe) verstrooiingslengte. Dit substitueren we in de homogene quantum Boltzmann vergelijking. Als oplossing volgt:

$$\begin{aligned}
\rho_{12}(t) &= \quad (4.30) \\
&= \rho_{12}(0) \exp \left[\left(-i \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\hbar} - \frac{8\pi i \hbar}{m} \sum_i n_i (a_{1i \rightarrow 1i} - a_{2i \rightarrow 2i}^*) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + 16\pi \langle v \rangle_{\text{therm}} \sum_i n_i (a_{1i \rightarrow 1i} a_{2i \rightarrow 2i}^*) \right) t \right].
\end{aligned}$$

De frequentie verschuiving heeft aparte bijdragen t.g.v. voorwaartse verstrooiing :

$$\Delta\omega_{fw} = \frac{8\pi\hbar}{m} \sum_i n_i \text{Re}\{a_{1i \rightarrow 1i} - a_{2i \rightarrow 2i}^*\}, \quad (4.31)$$

en t.g.v. zijwaartse verstrooiing :

$$\Delta\omega_{sw} = -16\pi \sum_i n_i \text{Im}\{a_{1i \rightarrow 1i} a_{2i \rightarrow 2i}^*\} \langle v \rangle_{\text{therm}}. \quad (4.32)$$

We zien dus dat $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta\omega_{sw} = 0$. Dit komt in essentie doordat de deeltjes flux voor zijwaartse richting naar 0 gaat voor $T \rightarrow 0$. De verandering van de relatieve fase van een individueel zijwaarts verstrooid atoom gaat niet naar 0. Merk op dat de $\Delta\omega_{sw}$ term evenredig met $T^{1/2}$ naar 0 gaat evenals een klassieke elastische botsingsrate zou doen. Het T^0 voorwaartse gedrag is een afwijkend effect t.g.v. het quantum regime.

4.1.3 Inhomogeen systeem (Cs-fontein klok)

In het geval van de Cs-fontein klok hebben we te maken met een niet-homogene atoomwolk die versneld wordt in een gravitatieveld. Het probleem is een uitdrukking op te schrijven voor de tijd-evolutie van F_{12} .

In het betrokken experiment [1, 6] heeft de atoomwolk in de beginsituatie, op $t=0$, direct na lancering, ongecorrleerde plaats- en impulsverdelingen, beide gegeven door een Gauss-functie:

$$\begin{aligned} F_{\kappa\kappa'}(\underline{r}, \underline{p}, 0) &= \\ &= \rho_{\kappa\kappa'}(0)n(\underline{0}, 0) \exp\left[-\frac{r^2}{b^2}\right] \left(\frac{1}{2\pi mkT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[\frac{-\underline{p}^2}{2mkT}\right] = \rho_{\kappa\kappa'}(0)P^{(0)}(\underline{r}, \underline{p}), \end{aligned} \quad (4.33)$$

met $b=0.1$ cm de grootte en $T=2.8$ μK de temperatuur van de atoomwolk. Hier en in het vervolg zullen we alle plaatsen en impulsen betrekken op het massamiddelpunt van de atoomwolk dat eenparig versneld beweegt, met verticale lanceersnelheid $v_0=2.5$ ms^{-1} . Hierin is $\underline{\rho}_k$ de plaats van een deeltje k op tijdstip $t=0$ met impuls \underline{p}_k . Er geldt:

$$\underline{\rho}_k = \underline{r}(t) - \frac{\underline{p}_k}{m}t. \quad (4.34)$$

We gaan uit van de quantum Boltzmann vergelijking (4.24), waarbij we nogmaals opmerken dat hier in het linkerlid zowel een partiele afgeleide als een transportterm staat. Deze laatste is vanwege de inhomogeniteit ongelijk aan 0. Asymptotisch voor lage T houden we alleen de voorwaartse term over:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dF_{\kappa\kappa'}(\underline{r}, \underline{p}, t)}{dt} - (\epsilon_{\kappa} - \epsilon_{\kappa'})F_{\kappa\kappa'}(\underline{r}, \underline{p}, t) &= \\ &= \sum_i \frac{8\pi\hbar^2}{m} \int [a_{\kappa i \rightarrow \kappa i} - a_{\kappa' i \rightarrow \kappa' i}^*] F_{\kappa\kappa'}(\underline{r}, \underline{p}, t) F_{ii}(\underline{r}, \underline{p}', t) d\underline{p}', \end{aligned} \quad (4.35)$$

waarin \underline{p}' de impuls is van een atoom in hf-toestand i dat ter plaatse \underline{r} tegen het atoom met impuls \underline{p} in hf-toestand κ (resp. κ') botst.

De oplossing van (4.35) is te schrijven als

$$F_{\kappa\kappa'}(\underline{r}, \underline{p}, t) = \rho_{\kappa\kappa'}(\underline{r}, t)P(\underline{r}, \underline{p}, t), \quad (4.36)$$

met

$$P(\underline{r}, \underline{p}, t) = P^{(0)}\left(\underline{r} - \frac{\underline{p}}{m}t, \underline{p}\right). \quad (4.37)$$

Het wolkje ondergaat in de tijd een vrije expansie, waarbij de snellere atomen gemiddeld verder weg zitten van het centrum dan de langzamere atomen. Aangezien zijwaartse verstrooiing slechts een geringe invloed zal hebben, laten we de invloed hiervan op de expansie van het wolkje buiten beschouwing. Voor $\rho_{\kappa\kappa'}(\underline{r}, t)$ volgt:

$$\rho_{\kappa\kappa'}(\underline{r}, t) = \rho_{\kappa\kappa'}(0) \exp\left[-i\frac{\epsilon_{\kappa} - \epsilon_{\kappa'}}{\hbar}t - i\int_0^t \frac{8\pi\hbar}{m} \sum_i n_i(\underline{r}, t')(a_{\kappa i \rightarrow \kappa i} - a_{\kappa' i \rightarrow \kappa' i}^*) dt'\right]. \quad (4.38)$$

De integraal in de exponent is dus de verandering van het faseverschil tussen boven en ondertoestand door achtereenvolgende voorwaartse botsingen. Hierin is $n_i(\underline{r}, t)$ de lokale en momentane partiele dichtheid van atomen in hf toestand i ter plaatse \underline{r} op tijdstip t . In formule:

$$\begin{aligned} n_i(\underline{r}, t) &= \int F_{ii}(\underline{r}, \underline{p}', t) d\underline{p}' = \rho_{ii}(0) \int P(\underline{r}, \underline{p}', t) d\underline{p}' \\ &= n_i(\underline{0}, 0) \left(\frac{b^2}{b^2 + \frac{2kTt^2}{m}} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left[\frac{-r^2}{b^2 + \frac{2kTt^2}{m}} \right]. \end{aligned} \quad (4.39)$$

Hier is $n_i(\underline{0}, 0)$ de partiele dichtheid in het midden van de wolk op tijdstip $t=0$.

We zijn geïnteresseerd in de tijd-evolutie door botsingen van het enige niet verdwijnende niet-diagonaal element van F dat door de eerste $\frac{\pi}{2}$ -puls is ontstaan: $F_{12} = F_{21}^*$.

De botsingsterm kunnen we interpreteren in termen van de verandering $\Delta\phi$ van de fase ϕ die een individueel atoom gedurende zijn ballistische baan ondergaat t.g.v. voorwaartse botsingen:

$$\Delta\phi = + \int_0^t \frac{8\pi\hbar}{m} \sum_i n_i(\underline{r}, t') \operatorname{Re} [a_{1i \rightarrow 1i} - a_{2i \rightarrow 2i}^*] dt'. \quad (4.40)$$

Fysisch is het inzichtelijk te kijken naar de verandering $d\phi$ van het faseverschil voor een individueel atoom gedurende een tijd dt :

$$d\phi = + \frac{8\pi\hbar}{m} \sum_i n_i(\underline{r}, t) \operatorname{Re} [a_{1i \rightarrow 1i} - a_{2i \rightarrow 2i}^*] dt. \quad (4.41)$$

Dit komt overeen met een momentane frequentie verschuiving

$$\Delta\omega(t) = \frac{8\pi\hbar}{m} \sum_i n_i(\underline{r}, t) \operatorname{Re} [a_{1i \rightarrow 1i} - a_{2i \rightarrow 2i}^*]. \quad (4.42)$$

Analoog geldt voor de momentane botsingslijnbreedte

$$\gamma_{\text{col}}(t) = - \frac{8\pi\hbar}{m} \sum_i n_i(\underline{r}, t) \operatorname{Im} [a_{1i \rightarrow 1i} - a_{2i \rightarrow 2i}^*]. \quad (4.43)$$

Mogelijkerwijs kan met de nieuwe inzichten die uitdrukkingen (4.31) en (4.42) geven een oplossing gevonden worden voor de discrepanties in het geval van de H-maser en de Cs-fontein.

In de voorafgaande beschrijving van frequentie verschuivingen hebben we alleen de $T \rightarrow 0$ limiet in beschouwing genomen (wat voor de Cs-fontein klok zonder meer goed is), waar de verstrooiingsamplitudes onafhankelijk zijn van de relatieve impulsen. Echter, bij $T > 0$ is dit niet meer het geval. In het relatieve coördinaat systeem is de beweging van één deeltje niet meer te herkennen, wat deze aanpak wat minder inzichtelijk maakt. We gaan weer uit van vergelijking (4.24) die we integreren over de impuls \underline{p}_k :

$$\begin{aligned}
& \int d\underline{p}_k \left[i\hbar \frac{dF_{\kappa\kappa'}(\underline{r}, \underline{p}_k, t)}{dt} - (\epsilon_\kappa - \epsilon_{\kappa'}) F_{\kappa\kappa'}(\underline{r}, \underline{p}_k, t) \right] = \\
& - \frac{4\pi\hbar^2}{m} \sum_i \iint d\underline{p}_l d\underline{p}_k \left[f_{\kappa i, \kappa i}^{id}(\underline{q}, \underline{q}) F_{\kappa\kappa'}(\underline{r}, \underline{p}_k, t) F_{ii}(\underline{r}, \underline{p}_l, t) \right. \\
& \quad \left. - F_{\kappa\kappa'}(\underline{r}, \underline{p}_k, t) F_{ii}(\underline{r}, \underline{p}_l, t) f_{\kappa' i, \kappa' i}^{id*}(\underline{q}, \underline{q}) \right] \\
& + \frac{\hbar}{\pi m^2} \sum_i 2\pi i \iiint d\underline{p}_l d\underline{p}_m d\underline{p}_n d\underline{p}_k \delta\left(\frac{q^2}{m} - \frac{q'^2}{m}\right) \\
& \quad f_{\kappa i, \kappa i}^{id}(\underline{q}, \underline{q}') F_{\kappa\kappa'}(\underline{r}, \underline{p}_m, t) F_{ii}(\underline{r}, \underline{p}_n, t) f_{\kappa' i, \kappa' i}^{id*}(\underline{q}, \underline{q}').
\end{aligned} \tag{4.44}$$

In het rechterlid kunnen we producten van de vorm $F_{\kappa\kappa'}(\underline{r}, \underline{p}_k, t) F_{ii}(\underline{r}, \underline{p}_l, t)$, met behulp van (4.36), en door volledig over te gaan op relatieve coördinaten schrijven als:

$$\begin{aligned}
& F_{\kappa\kappa'}(\underline{r}, \underline{p}_k, t) F_{ii}(\underline{r}, \underline{p}_l, t) = \\
& \rho_{\kappa\kappa'}(\underline{r}, t) \rho_{ii}(\underline{r}, t) \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^3 \exp \left[-\frac{2}{b^2} \left| \underline{r} - \frac{t\underline{P}}{2m} \right|^2 - \frac{P^2}{4mkT} - q^2 \left(\frac{2t^2}{b^2 m^2} + \frac{1}{mkT} \right) \right].
\end{aligned} \tag{4.45}$$

Zonder meer kunnen we de integratie over de totale impuls \underline{P} uitvoeren. We zien dat we door de vrije expansie een relatieve tijdafhankelijke temperatuur kunnen definiëren door:

$$\tilde{T}(t) = \frac{T}{\frac{2kt^2T}{b^2m} + 1}. \tag{4.46}$$

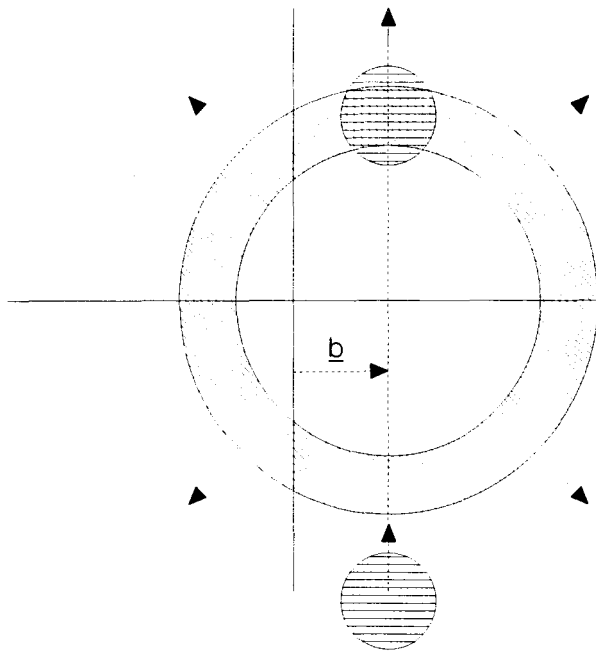
We kunnen in het rechter lid een Maxwell-Boltzmann middeling uitvoeren over een tijdafhankelijke temperatuur. De vergelijking gaat met het bovenstaande over in:

$$\begin{aligned}
\frac{d\rho_{\kappa\kappa'}(\underline{r}, t)}{dt} &= -i \frac{\epsilon_\kappa - \epsilon_{\kappa'}}{\hbar} \rho_{\kappa\kappa'}(\underline{r}, t) \\
&+ \frac{4\pi i \hbar}{m} \rho_{\kappa\kappa'}(\underline{r}, t) \sum_i n_i(\underline{r}, t) \left\langle (2 - \delta_{\kappa i}) f_{\kappa i, \kappa i}^{id}(\underline{q}, \underline{q}) - (2 - \delta_{\kappa' i}) f_{\kappa' i, \kappa' i}^{id*}(\underline{q}, \underline{q}) \right\rangle_{\tilde{T}(t)} \\
&+ \rho_{\kappa\kappa'}(\underline{r}, t) \frac{2\hbar}{m} \sum_i n_i(\underline{r}, t) (2 - \delta_{\kappa i}) (2 - \delta_{\kappa' i}) q' \left\langle \int f_{\kappa i, \kappa i}^{id}(\underline{q}, \underline{q}') f_{\kappa' i, \kappa' i}^{id*}(\underline{q}, \underline{q}') d\hat{q} \right\rangle_{\tilde{T}(t)},
\end{aligned} \tag{4.47}$$

waarbij opgemerkt moet worden dat in de zijwaartse verstrooiingsterm geldt $q'^2 = q^2$, vanwege de delta-functie. We vinden dan als oplossing

$$\begin{aligned}
F_{\kappa\kappa'}(\underline{r}, \underline{p}, t) &= \rho_{\kappa\kappa'}(0) P(\underline{r}, \underline{p}, t) \exp \left[-i \frac{\epsilon_\kappa - \epsilon_{\kappa'}}{\hbar} t + \right. \\
& \int_0^t \frac{4\pi i \hbar}{m} \sum_i n_i(\underline{r}, t') \left\langle (2 - \delta_{\kappa i}) f_{\kappa i, \kappa i}^{id}(\underline{q}, \underline{q}) - (2 - \delta_{\kappa' i}) f_{\kappa' i, \kappa' i}^{id*}(\underline{q}, \underline{q}) \right\rangle_{\tilde{T}(t')} dt' + \\
& \left. \int_0^t \frac{2\hbar}{m} \sum_i n_i(\underline{r}, t') (2 - \delta_{\kappa i}) (2 - \delta_{\kappa' i}) \left\langle q \int f_{\kappa i, \kappa i}^{id}(\underline{q}, \underline{q}') f_{\kappa' i, \kappa' i}^{id*}(\underline{q}, \underline{q}') d\hat{q} \right\rangle_{\tilde{T}(t')} dt' \right],
\end{aligned} \tag{4.48}$$

waarbij al geanticipeerd is op het feit dat inelastische bijdragen in de zijwaartse term door selectie regels verboden zijn. Dit is de algemene oplossing waar de $T \rightarrow 0$ limiet uit afleidbaar is.



Figuur 4.1: Weergave van golfpakket dat verstrooid wordt aan een potentiaal

4.2 Golfpakketten beschrijving

4.2.1 Inleiding

De quantum Boltzmann vergelijking is een belangrijk hulpmiddel waarmee macroscopisch meetbare grootheden zoals frequentie-verschuivingen gerelateerd worden aan microscopische grootheden zoals de T- of S-matrix. Het oplossen van deze vergelijking biedt echter niet veel inzicht in waar de frequentie verschuivingen op microscopisch niveau vandaan komen. Daarom geven we hier een alternatieve beschrijving met behulp van golfpakketten, die veel inzichtelijker is. Tevens dient deze als controle op de juiste beschrijving met de Quantum Boltzmann vergelijking.

4.2.2 Algemene beschrijving

Met het doel frequentie verschuivingen te berekenen in al dan niet homogene media beschrijven we botsende atomen met behulp van een golfpakketje. In figuur (4.1) is de verstrooiing van een golfpakket aan een potentiaal weergegeven. We maken gebruik van een beschrijving in relatieve coördinaten voor de botsende atomen. Ons uitgangspunt is de volgende voorstelling van een golfpakket [12] :

$$\Psi_{\underline{b}}(\underline{r}, t) = \int g(\underline{k} - \underline{k}_0) e^{-i\underline{k} \cdot \underline{b}} \psi_{\underline{k}}(\underline{r}) e^{-iE(\underline{k})t/\hbar} d\underline{k}, \quad (4.49)$$

met \underline{b} de botsings parameter, $g(\underline{k} - \underline{k}_0)$, een waarschijnlijkheidsamplitude voor inkomende impulsen, waarbij men kan denken aan de vorm $(\pi/\alpha)^{3/2} \exp[-\alpha(\underline{k} - \underline{k}_0)^2]$. We zullen in het vervolg een wat algemener golfpakket bekijken en slechts veronderstellen dat zowel de impulsamplitude $g(\underline{k})$ als de bijbehorende plaatsrepresentatie

$$\chi(\underline{\rho}) = \int g(\underline{k}) e^{i\underline{k} \cdot \underline{\rho}} d\underline{k} \quad (4.50)$$

reëel is. Hier en daar zullen we de uitkomsten meer concreet maken door ze expliciet te geven voor het Gaussische geval. $\psi_{\underline{k}}(\underline{r})$ is een oplossing van de tijdonafhankelijke Schrödinger vergelijking voor botsingen tussen twee atomen, met als inkomende impuls $\hbar \underline{k}$ en als interne toestand van het ene atoom een coherente toestand van het boven en onderniveau, n.l. $|\frac{1+\underline{2}}{\sqrt{2}}\rangle$, en het andere in een willekeurige toestand $|i\rangle$. Met deze substituties neemt $\Psi_{\underline{b}}$ asymptotisch voor grote r de volgende vorm aan:

$$\begin{aligned} \Psi_{\underline{b}}(\underline{r}, t) \stackrel{r \rightarrow \infty}{\sim} & \int g(\underline{k} - \underline{k}_0) e^{-i\underline{k} \cdot \underline{b}} \left[e^{i\underline{k} \cdot \underline{r}} \left| \frac{1+\underline{2}}{\sqrt{2}} \right\rangle, i \right] \\ & + \frac{e^{i\underline{k} \cdot \underline{r}}}{r} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} f_{1i} |1i\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} f_{2i} |2i\rangle \right) \Big] e^{-iE(\underline{k})t/\hbar} d\underline{k}. \end{aligned} \quad (4.51)$$

Hierin hebben we ons meteen beperkt tot het interessante geval van elastische verstrooiing. $f_{ji}(\hat{r}, \underline{k})$ is de (hoekafhankelijke) elastische verstrooiings amplitude die correspondeert met een botsing tussen een atoom in spin toestand i en een in spin toestand j . We merken op dat dit een beschrijving is voor onderscheidbare deeltjes. De fasefactor $\exp[-i\underline{k} \cdot \underline{b}]$ zorgt voor een zijdelingse verschuiving van het golfpakket over de botsings parameter \underline{b} . $E(\underline{k}) = \hbar^2 k^2 / 2\mu$ is de asymptotische kinetische energie. We nemen aan dat de spreiding in \underline{k} beschreven door $g(\underline{k} - \underline{k}_0)$ zo klein is dat $f_{ji}(\hat{r}, \underline{k})$ practisch gelijk is aan $f_{ji}(\hat{r}, \underline{k}_0)$. Verder vervangen we $k = |\underline{k}|$ en $E(\underline{k})$ door de eerste twee termen in de ontwikkeling:

$$k \approx k_0 + \hat{k}_0 \cdot (\underline{k} - \underline{k}_0) \quad (4.52)$$

$$E(\underline{k}) \approx E(\underline{k}_0) + \hbar \underline{v} \cdot (\underline{k} - \underline{k}_0), \quad (4.53)$$

met $\underline{v} = \hbar \underline{k}_0 / \mu$ de centrale snelheid in het invallend golfpakket. Het is ook mogelijk om tweede orde termen in de ontwikkeling mee te nemen. Dit leidt tot een expanderend golfpakket als functie van de tijd. Deze uitbreiding voert echter tot dezelfde resultaten als in deze paragraaf, en om de beschouwing niet onnodig te compliceren, wordt daarom de reeksontwikkeling tot eerste orde beperkt.

Het resultaat is

$$\begin{aligned} \Psi_{\underline{b}}(\underline{r}, t) \stackrel{r \rightarrow \infty}{\sim} & e^{-i\underline{k}_0 \cdot \underline{b}} e^{i(\underline{k}_0 \cdot \underline{r} - E(\underline{k}_0)t/\hbar)} \chi(\underline{r} - \underline{v}t - \underline{b}) \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i(\epsilon_1 + \epsilon_i)t/\hbar} |1i\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i(\epsilon_2 + \epsilon_i)t/\hbar} |2i\rangle \right\} \\ & + e^{-i\underline{k}_0 \cdot \underline{b}} \frac{e^{i\underline{k}_0 \cdot \underline{r} - E(\underline{k}_0)t/\hbar}}{r} \chi(\hat{k}_0(r - \underline{v}t) - \underline{b}) \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} f_{1i} e^{-i(\epsilon_1 + \epsilon_i)t/\hbar} |1i\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} f_{2i} e^{-i(\epsilon_2 + \epsilon_i)t/\hbar} |2i\rangle \right\}, \end{aligned} \quad (4.54)$$

met $f_{ji} = f_{ji}(\hat{r}, \underline{k}_0)$. De eerste term is het onverstrooide golfpakket, gecentreerd rond de klassiek verwachte plaats $\underline{r} = \underline{vt} + \underline{b}$. De tweede term is een verstrooid uitlopend bolgolfpakket. In het Gaussische geval vinden we bijvoorbeeld

$$\begin{aligned} \Psi_{\underline{b}}(\underline{r}, t) = & \quad (4.55) \\ & \left(\frac{2\pi^3}{\alpha} \right)^{-\frac{3}{4}} \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-i\omega(k_0)t} e^{-i(\underline{k}_0, \underline{b})} \left[\exp \left[i(\underline{k}_0, \underline{r}) - \frac{|\underline{r} - \underline{b} - \underline{vt}|^2}{4\alpha} \right] \left| \frac{1+2}{\sqrt{2}} i \right\rangle \right. \\ & \left. + \frac{e^{ik_0 r}}{r} \exp \left[-\frac{|\hat{k}_0(r - vt) - \underline{b}|^2}{4\alpha} \right] \left(\frac{1}{\sqrt{2}} f_{1i} e^{-i(\epsilon_1 + \epsilon_i)} |1i\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} f_{2i} e^{-i(\epsilon_2 + \epsilon_i)} |2i\rangle \right) \right]. \end{aligned}$$

We duiden de begin-spintoestand kort aan met $|x'\rangle$ met het oog op een polarisatie van de fictieve spin langs de meedraaiende x' -as, d.w.z.

$$|x'\rangle := \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i(\epsilon_1 + \epsilon_i)t/\hbar} |1i\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i(\epsilon_2 + \epsilon_i)t/\hbar} |2i\rangle. \quad (4.56)$$

We zijn geïnteresseerd in het verschil van de kansen om het systeem voor $t \rightarrow 0$ in de spintoestanden

$$|\pm y'\rangle := \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i(\epsilon_1 + \epsilon_i)t/\hbar} |1i\rangle \pm i \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i(\epsilon_2 + \epsilon_i)t/\hbar} |2i\rangle \quad (4.57)$$

te vinden in een ruimtehoek element $d\hat{r}_0$ rond \hat{r}_0 omdat dat verschil bepalend is voor de afwijking na de twee $\frac{\pi}{2}$ -pulsen samen t.o.v. een totale π -puls, zie figuur (4.2).

Dat verschil van kansen kan worden geschreven als

$$\begin{aligned} P_{\underline{b}}(\underline{r}_0) d\hat{r}_0 = & \quad (4.58) \\ = & r_0^2 d\hat{r}_0 \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \Psi_{\underline{b}}(t) | \frac{1}{2} \left\{ \delta(\underline{r} - \underline{r}_0) \frac{\hbar}{i\mu} + \frac{\hbar}{i\mu} \delta(\underline{r} - \underline{r}_0) \right\} (P_{y'} - P_{-y'}) | \Psi_{\underline{b}}(t) \rangle, \end{aligned}$$

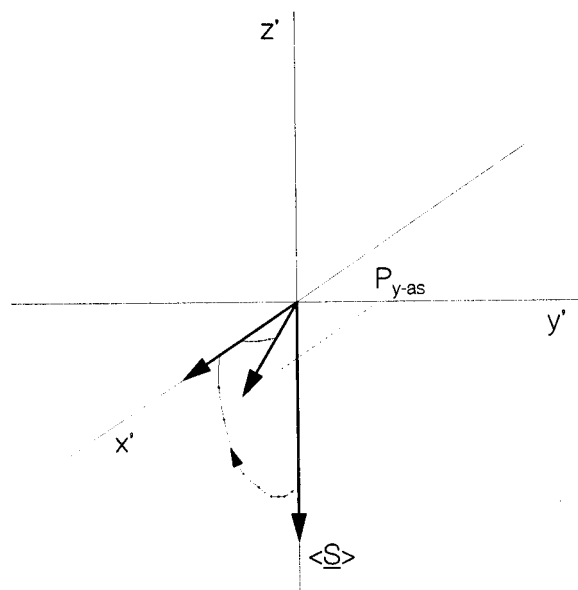
waarin $P_{\pm y'} = \frac{1}{2}(1 \pm \sigma_{y'})$ de projectie operator is op de spintoestand $|\pm y'\rangle$ en

$$\frac{1}{2} \left\{ \delta(\underline{r} - \underline{r}_0) \frac{\hbar}{i\mu} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hbar}{i\mu} \frac{\partial}{\partial r} \delta(\underline{r} - \underline{r}_0) \right\} \quad (4.59)$$

de radiële stroomdichtheidsoperator ter plaatse \underline{r}_0 . De bedoeling is om de limiet te nemen voor $r_0 \rightarrow \infty$, zodat de ondergrens van de tijd-integratie inderdaad in $-\infty$ gekozen kan worden. Bij het uitwerken van de verwachtingswaarde vallen de factoren $\exp[-i\underline{k}_0 \cdot \underline{b}]$ en $\exp[-i\underline{E}(k_0)t/\hbar]$ in $\Psi_{\underline{b}}$ weg. Verder maken we gebruik van de asymptotische vorm van de vlakke golf voor grote r :

$$e^{ik_0 r} = \frac{2\pi}{ik_0 r} \{ e^{ik_0 r} \delta(\hat{k}_0 - \hat{r}) - e^{-ik_0 r} \delta(\hat{k}_0 + \hat{r}) \}. \quad (4.60)$$

Het eindresultaat voor $P_{\underline{b}}(\hat{r}_0)$ bestaat uit drie bijdragen:



Figuur 4.2: Weergave in het fictieve spin- $\frac{1}{2}$ systeem van de kans de spin na een botsing langs de y' -as aan te treffen.

- Het onverstrooide deel, diagonaal in in $\exp[i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}]$ deel (met alleen bijdrage in voorwaartse richting).
- Bijdrage $P_{\underline{b}}^{sw}(\hat{r}_0)$ van zijwaartse verstrooiing, diagonaal in verstrooide deel (bijdrage in alle richtingen).
- Interferentie bijdrage $P_{\underline{b}}^{fw}(\hat{r}_0)$ (met alleen bijdrage in voorwaartse richting).

In de notatie lopen we vast vooruit op het wegvallen van de r_0 afhankelijkheid. De eerste bijdrage tot $P_{\underline{b}}(\hat{r}_0)$ is 0, omdat $\langle x'|P_{y'}|x'\rangle=0$. Dit is natuurlijk begrijpelijk, omdat het onverstrooide deel geen fase verandering zal ondergaan. Bij het uitwerken van de twee andere bijdragen passen we partiële integratie toe op de tweede $\frac{\partial}{\partial r}$ term in (4.58). Termen waar $\frac{\partial}{\partial r}$ op een χ functie werkt, blijken weg te vallen omdat ze kunnen worden omgezet in z -integralen (z -as langs \hat{k}_0) die 0 zijn. In $P_{\underline{b}}^{sw}(\hat{r}_0)$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt \chi(\hat{k}_0(r_0 - vt) - \underline{b}) \frac{\partial}{\partial r_0} \chi(\hat{k}_0(r_0 - vt) - \underline{b}) = \quad (4.61)$$

$$\frac{1}{v} \int_{-\infty}^{\infty} dz \chi(\hat{z}z - \underline{b}) \frac{\partial}{\partial z} \chi(\hat{z}z - \underline{b}) = 0.$$

Dat de laatste integraal 0 is volgt uit partiële integratie. In $P_{\underline{b}}^{fw}(\hat{r}_0)$ kunnen de vier betrokken t -integralen herleid worden tot dezelfde verdwijnende integraal vanwege de aanwezigheid van de factor $\delta(\hat{k}_0 - \hat{r}_0)$. Bijv.:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt \chi(\underline{r}_0 - \underline{v}t - \underline{b}) \frac{\partial}{\partial r_0} \chi(\hat{k}_0(r_0 - vt) - \underline{b}) \delta(\hat{k}_0 - \hat{r}_0) = \quad (4.62)$$

$$\frac{1}{v} \delta(\hat{k}_0 - \hat{r}_0) \int_{-\infty}^{\infty} dz \chi(\hat{z}z - \underline{b}) \frac{\partial}{\partial z} \chi(\hat{z}z - \underline{b}) = 0.$$

Voor het Gaussische geval vinden we in concreto voor de voorwaartse richting:

$$P_{\underline{b}}^{fw}(\hat{r}_0) = \quad (4.63)$$

$$\frac{2\pi\hbar}{\mu v} \left(\frac{1}{2\pi\alpha} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} dz' \exp \left[-\frac{|z'\hat{k}_0 - \underline{b}|^2}{2\alpha} \right] \sum_i d\hat{r}_0 \delta(\hat{k}_0 - \hat{r}) \text{Re}(f_{1i}(\hat{r}_0, \underline{k}_0) - f_{2i}^*(\hat{r}_0, \underline{k}_0)),$$

en voor de zijwaartse richting:

$$P_{\underline{b}}^{sw}(\hat{r}_0) = \left(\frac{1}{2\pi\alpha} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} dz' \exp \left[-\frac{|z'\hat{k}_0 - \underline{b}|^2}{2\alpha} \right] d\hat{r}_0 \text{Im}(f_{1i}(\hat{r}_0, \underline{k}_0) f_{2i}^*(\hat{r}_0, \underline{k}_0)). \quad (4.64)$$

We integreren nu $P_{\underline{b}}(\hat{r}_0)$ over de botsingsparameter \underline{b} , wat een grootheid met dimensie oppervlak oplevert, omdat we geïnteresseerd zijn in de (differentiële) werkzame doorsnede voor de vorming van de y' spintoestand:

$$d\hat{r}_0 \int d\underline{b} P_{\underline{b}}(\hat{r}_0) \equiv \frac{d\sigma}{d\hat{r}}(\hat{r}_0) d\hat{r}_0. \quad (4.65)$$

We bekijken dus een gemengde toestand opgebouwd uit golfpakketten die invallen met een uniforme tweedimensionale verdeling van \underline{b} in het xy -vlak. De integratie over t en \underline{b} van het product van χ functies kunnen we dan uitvoeren. In het zijwaartse deel is dat de integraal

$$\int d\underline{b} \int_{-\infty}^{\infty} dt \chi^2(\hat{k}_0(r_0 - vt) - \underline{b}) = \frac{1}{v} \int d\underline{\rho} \chi^2(\underline{\rho}) = \frac{1}{v}, \quad (4.66)$$

en in het voorwaartse deel de integraal

$$\begin{aligned} \int d\underline{b} \int_{-\infty}^{\infty} dt \chi(\hat{k}_0(r_0 - vt) - \underline{b}) \chi(\underline{r}_0 - \underline{v}t - \underline{b}) \delta(\hat{k}_0 - \hat{r}_0) = \\ \frac{1}{v} \delta(\hat{k}_0 - \hat{r}_0) \int d\underline{\rho} \chi^2(\underline{\rho}) = \frac{1}{v} \delta(\hat{k}_0 - \hat{r}_0). \end{aligned} \quad (4.67)$$

We vinden zo voor het voorwaartse deel:

$$\int d\underline{b} P_{\underline{b}}^{fw}(\hat{r}_0) = \frac{d\sigma^{fw}}{d\hat{r}}(\hat{r}_0) = \frac{2\pi\hbar}{\mu v} \delta(\hat{k}_0 - \hat{r}_0) \text{Re}(f_{1i}(\hat{r}_0, \underline{k}_0) - f_{2i}^*(\hat{r}_0, \underline{k}_0)), \quad (4.68)$$

en voor het zijwaartse deel:

$$\int d\underline{b} P_{\underline{b}}^{sw}(\hat{r}_0) = \frac{d\sigma^{sw}}{d\hat{r}}(\hat{r}_0) = \text{Im}(f_{1i}(\hat{r}_0, \underline{k}_0) f_{2i}^*(\hat{r}_0, \underline{k}_0)). \quad (4.69)$$

We kunnen nu laten zien dat de totale werkzame doorsnede equivalent is met de frequentie verschuiving werkzame doorsnede zoals die optreedt in hoofdstuk 3, uitdrukking (3.13). Hierbij wordt gebruik gemaakt van de uitdrukking (voor onderscheidbare deeltjes)

$$f_{ji}(\hat{r}_0, \underline{k}_0) = \frac{2\pi}{ik_0} \sum_{lm} Y_{lm}(\hat{r}_0) [S_{ji}^{lm}(k_0) - 1] Y_{lm}(\hat{k}_0)^*, \quad (4.70)$$

die geldt voor elastische verstrooiing. De totale werkzame doorsnede, die volgt uit (4.68) en (4.69), wordt dan gelijk aan:

$$\begin{aligned} \sigma^{\text{tot}} &= \frac{2\pi\hbar}{\mu v} \text{Re}(f_{1i}(\hat{k}_0, \underline{k}_0) - f_{2i}^*(\hat{k}_0, \underline{k}_0)) + \int d\hat{r}_0 \text{Im}(f_{1i}(\hat{r}_0, \underline{k}_0) f_{2i}^*(\hat{r}_0, \underline{k}_0)) \\ &= \frac{2\pi\hbar}{\mu v} \text{Im}(i f_{1i}(\hat{k}_0, \underline{k}_0) - i f_{2i}^*(\hat{k}_0, \underline{k}_0)) + \int d\hat{r}_0 \text{Im}(f_{1i}(\hat{r}_0, \underline{k}_0) f_{2i}^*(\hat{r}_0, \underline{k}_0)) \\ &= \frac{2\pi}{k_0^2} \text{Im} \left\{ \sum_l (2l+1) [S_{1i}^l(k_0) - 1] + \sum_l (2l+1) [S_{2i}^{*l}(k_0) - 1] \right\} \\ &\quad + \frac{2\pi}{k_0^2} \text{Im} \left\{ \sum_l (2l+1) [S_{1i}^l(k_0) - 1] [S_{2i}^{*l}(k_0) - 1] \right\} \\ &= \frac{2\pi}{k_0^2} \text{Im} \left\{ \sum_l (2l+1) [S_{1i}^l(k_0) S_{2i}^{*l}(k_0) - 1] \right\}. \end{aligned} \quad (4.71)$$

Deze laatste uitdrukking correspondeert met de werkzame doorsnede voor frequentie verschuiving zoals die ook in de homogene quantum Boltzmann vergelijking wordt gebruikt.

We kunnen tenslotte uit (4.68) en (4.69) de frequentie verschuivingen voor voorwaartse en zijwaartse richting berekenen, voor golfpakketjes die door een homogeen medium bewegen. Het aantal botsingen dat een deeltje ondergaat per tijdeenheid is gelijk aan de werkzame doorsnede vermenigvuldigd met de partiële dichtheid en de snelheid. We moeten ook sommeren over alle partiële bijdragen. Voor de snelheidsverdeling nemen we een Maxwell-Boltzmann verdeling aan, zodat we hierover nog moeten middelen. We vinden dan voor de voorwaartse richting:

$$\Delta\omega^{fw} = \frac{2\pi\hbar}{\mu} \left\langle \sum_i n_i \operatorname{Re}(f_{1i}(\hat{k}, \underline{k}) - f_{2i}^*(\hat{k}, \underline{k})) \right\rangle_{\text{therm}}. \quad (4.72)$$

En voor de zijwaartse richting :

$$\Delta\omega^{sw} = \frac{\hbar}{2\mu} \left\langle k \sum_i n_i \operatorname{Im} \int (f_{1i}(\hat{k}', \underline{k}) f_{2i}^*(\hat{k}', \underline{k}) d\hat{k}') \right\rangle_{\text{therm}} d\hat{r}_0. \quad (4.73)$$

Deze uitdrukkingen zijn equivalent met de uitdrukkingen afgeleid m.b.v. de quantum Boltzmann vergelijking voor een homogeen en isotroop systeem.

Zoals reeds eerder opgemerkt ontstaat de frequentie verschuiving in voorwaartse richting door interferentie van de verstrooide met de onverstrooide golven. Dit verstrooiings-deel is verantwoordelijk voor de destructieve interferentie, die zorgt voor flux vermindering in voorwaartse richting. D.m.v. het optisch theorema is deze flux vermindering gekoppeld aan de 'gewone' werkzame doorsnede. Met behulp van deze golfpakketten beschrijving kunnen we ook heel makkelijk het optisch theorema afleiden. Indien we de projectie operatoren in uitdrukking (4.58) achterwege laten, resulteert de interferentie bijdrage uiteindelijk in

$$\sigma^{sw}(\hat{k}_0) = \frac{4\pi}{k_0} \operatorname{Im} f(0), \quad (4.74)$$

wat dus afkomstig is van de 'verdwenen' flux in voorwaartse richting.

4.3 Afleiding longitudinale spin-exchange relaxatie tijd

Voor een onderzoek naar de discrepantie in de longitudinale relaxatie tijd hebben we een volledige uitdrukking voor relaxatie nodig, i.p.v. uitdrukking (3.18). Deze uitdrukking zullen we hier afleiden. Uit de homogene quantum Boltzmann vergelijking, zie (4.19), kunnen we, door alleen diagonaal-elementen van de spin-dichtheidsmatrix te beschouwen

$$n\rho_{\kappa\kappa'} = n_k\delta_{\kappa\kappa'}, \quad (4.75)$$

een uitdrukking afleiden voor de tijdsontwikkeling van de verschillende partiële dichtheden, de zogenaamde twee deeltjes rate-vergelijkingen. We maken gebruik van de unitariteit van de S-matrix om de elastische matrix-elementen die in (4.19) voorkomen uit te drukken in termen van inelastische elementen. Dit leidt tot de vergelijking

$$\frac{d}{dt}n_\kappa = \sum_\lambda \sum_{\{\mu\nu\}} (1 + \delta_{\kappa\lambda})(G_{\mu\nu \rightarrow \kappa\lambda}n_\mu n_\nu - G_{\kappa\lambda \rightarrow \mu\nu}n_\kappa n_\lambda), \quad (4.76)$$

waarin de rate constanten gegeven worden door

$$G_{\alpha\beta \rightarrow \alpha'\beta'} = \left\langle \frac{\hbar^2\pi}{\mu q} \sum_{lm'l'm'} |S_{\{\alpha'\beta'\},\{\alpha\beta\}}^{lm,l'm'}(q) - \delta_{\{\alpha'\beta'\},\{\alpha\beta\}}\delta_{ll'}\delta_{mm'}|^2 \right\rangle_{\text{therm}}. \quad (4.77)$$

met q de relatieve begin impuls.

Voor ons doel is slechts van belang dat uit (4.77) en de symmetrie van de S-matrix de relaxatie volgt tussen de rate constanten voor inverse botsingsprocessen:

$$G_{\alpha\beta \rightarrow \alpha'\beta'} = G_{\alpha'\beta' \rightarrow \alpha\beta} e^{-(\epsilon_\alpha + \epsilon_\beta - \epsilon_{\alpha'} - \epsilon_{\beta'})/kT}. \quad (4.78)$$

Daaruit volgt dat het stelsel niet-lineaire DV's (4.75) een stationaire oplossing heeft, $\frac{d}{dt}n_\kappa^0 = 0$, gegeven door de Boltzmann verdeling:

$$n_\kappa^0 = \frac{e^{-\epsilon_\kappa/kT}}{\sum_\lambda e^{-\epsilon_\lambda/kT}}, \quad (4.79)$$

met $\{\epsilon_\kappa\}$ de 1-deeltje interne energieën. Door linearisatie rond deze evenwichts oplossing ontstaat een stelsel vergelijkingen van de vorm

$$\frac{d}{dt}(n_\kappa - n_\kappa^0) = \sum_\mu c_{\kappa\mu}(n_\mu - n_\mu^0), \quad (4.80)$$

met

$$c_{\kappa\mu} = \sum_\nu c_{\kappa\mu}^\nu n_\nu^0. \quad (4.81)$$

(4.80) is te transformeren in een stelsel onafhankelijke exponentiele relaxatie processen door over te gaan op lineaire combinaties van de fluctuaties $\{n_\kappa - n_\kappa^0\}$ rond evenwicht en daardoor de matrix \underline{c} te diagonaliseren. Door de π -puls wordt alleen de lineaire combinatie $x - x^0 \equiv (n_a - n_c) - (n_a - n_c)^0$ uit evenwicht gebracht. De overige lineaire combinaties worden op

grond van de behoudswet $n_a + n_c + n_b + n_d = \text{const}$, en onze aannamen $n_b = \text{const}$, $n_d = \text{const}$ en $n_a + n_c = \text{const}$, niet uit evenwicht gebracht. We vinden zo:

$$\begin{aligned}
 \frac{d(x - x^0)}{dt} = & \left\{ -4G_{cc \rightarrow aa} \left(n_a^0 e^{(2\epsilon_a - 2\epsilon_c)/kt} + n_c^0 \right) \right. \\
 & - \left[n_d^0 G_{cd \rightarrow ad} + n_b^0 G_{cb \rightarrow ab} \right] \left(e^{(\epsilon_a - \epsilon_c)/kt} + 1 \right) \\
 & - 2 \left[n_c^0 G_{cc \rightarrow ac} + n_a^0 e^{(\epsilon_a - \epsilon_c)/kt} G_{ac \rightarrow aa} \right] \\
 & - 2 \left[n_c^0 G_{cc \rightarrow bd} + n_a^0 e^{(2\epsilon_a - \epsilon_b - \epsilon_d)/kt} G_{bd \rightarrow aa} \right] \\
 & \left. - \left[G_{ac \rightarrow aa} - e^{(2\epsilon_a - \epsilon_b - \epsilon_d)/kt} G_{cc \rightarrow ac} \right] (n_a^0 - n_c^0) \right\} (x - x^0),
 \end{aligned} \tag{4.82}$$

zodat de meer rigoreuze $1/T_1$ uitdrukking luidt:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{T_1} = n \langle v \rangle \bar{\sigma} = & +4G_{cc \rightarrow aa} \left(n_a^0 e^{(2\epsilon_a - 2\epsilon_c)/kt} + n_c^0 \right) \\
 & + \left[n_d^0 G_{cd \rightarrow ad} + n_b^0 G_{cb \rightarrow ab} \right] \left(e^{(\epsilon_a - \epsilon_c)/kt} + 1 \right) \\
 & + 2 \left[n_c^0 G_{cc \rightarrow ac} + n_a^0 e^{(\epsilon_a - \epsilon_c)/kt} G_{ac \rightarrow aa} \right] \\
 & - 2 \left[n_c^0 G_{cc \rightarrow bd} + n_a^0 e^{(2\epsilon_a - \epsilon_b - \epsilon_d)/kt} G_{bd \rightarrow aa} \right] \\
 & + \left[G_{ac \rightarrow aa} - e^{(2\epsilon_a - \epsilon_b - \epsilon_d)/kt} G_{cc \rightarrow ac} \right] (n_a^0 - n_c^0).
 \end{aligned} \tag{4.83}$$

Voor onze analyse van de discrepantie in de longitudinale relaxatie tijd zullen wij gebruik maken van bovenstaande vergelijking.

Hoofdstuk 5

Cs-fontein klok

In hoofdstuk 4 hebben we een beschrijving van de frequentie verschuiving in de Cs-fontein klok gegeven die leidt tot een nieuw beeld van waar die verschuiving vandaan komt bij de betrokken ultra lage temperaturen (voorwaartse verstrooiing), maar niet tot andere theoretische waarden [6]. Dit laatste is het geval in de $T \rightarrow 0$ limiet. Ondanks de lage temperatuur ($2 \mu\text{K}$) in het betrokken experiment is door Verhaar, Gibble en Chu [6] een poging gedaan de invloed van de eindige temperatuur van het atoomwolkje in rekening te brengen. Hun aanpak lijkt juist te zijn. In dit hoofdstuk zullen we deze aanpak onderbouwen aan de hand van resultaten uit het vorige hoofdstuk.

Het inzicht dat frequentieverschuivingen t.g.v. voorwaartse verstrooiing voor lage temperaturen domineren boven zijwaartse verstrooiing levert nog een aantal ideeën op voor (analyse van) nieuwe experimenten. We zullen er een van bespreken.

5.1 Frequentie verschuiving in fontein

In hoofdstuk 4 hebben we een uitdrukking gegeven voor de momentane frequentie verschuiving van een deeltje dat door een atoomwolk beweegt. Echter, de gemeten effectieve frequentie verschuiving wordt bepaald door het gemiddelde faseverschil die atomen, die voor de tweede keer de cavity passeren, t.g.v. botsingen hebben opgelopen. We gaan hier uit van de oplossing van het verdelingsmatrix-element $F_{\kappa\kappa'}(\underline{r}, \underline{p}, t)$ met $\kappa=1$ en $\kappa'=2$, gegeven door uitdrukking (4.48). Voor het bepalen van de gemiddelde fase verschuiving moeten we eerst deze verdelingsfunctie integreren over de gehele impulsruimte en het gebied in de plaatsruimte dat begrensd wordt door de opening O van de cavity. Deze uitkomst normeren we op het totale aantal atomen van het atoomwolkje dat de cavity passeert. Dan volgt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N_{\text{cav}}} \iint_O F_{12}(\underline{r}, \underline{p}, t) d\underline{p} d\underline{r} &= \frac{1}{N_{\text{cav}}} \iint_O \rho_{12}(0) P(\underline{r}, \underline{p}, t) \exp[i\omega_{12}t + ig_{12}(\underline{r}, t)] d\underline{p} d\underline{r} \\ &= \frac{1}{N_{\text{cav}}} \iint_O \rho_{12}(0) P(\underline{r}, \underline{p}, t) e^{i\omega_{12}t} (1 + ig_{12}(\underline{r}, t)) d\underline{p} d\underline{r} \quad (5.1) \\ &= \rho_{12}(0) e^{i\omega_{12}t} \left[1 + \frac{i}{N_{\text{cav}}} \iint_O P(\underline{r}, \underline{p}, t) g_{12}(\underline{r}, t) d\underline{p} d\underline{r} \right], \end{aligned}$$

waarbij $\int_O d\underline{r}$ een volume-integraal voorstelt over de hele atoomwolk, voorzover hij (op tijdstip t_2) de cavity voor de tweede keer passeert. Het botsingsafhankelijke deel van de oplossing is weergegeven als de functie $ig_{12}(\underline{r}, t)$. Omdat de frequentie verschuiving in het mHz gebied ligt mogen we in bovenstaande uitdrukking de exponent waar de botsingsbijdrage in staat als eerste graads ontwikkeling geven. Uit het bovenstaande volgt voor de gemeten effectieve frequentie verschuiving:

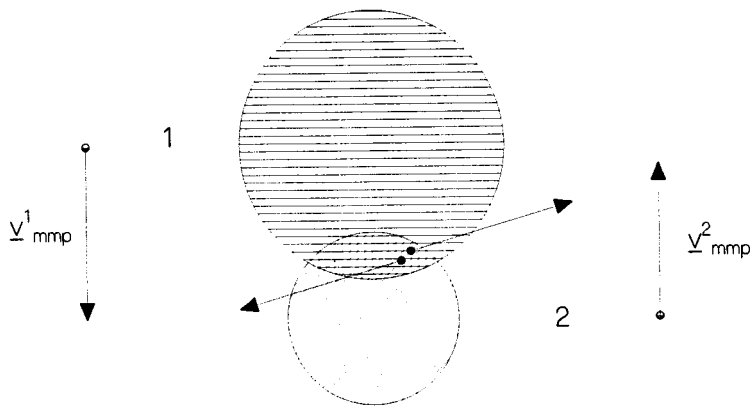
$$\begin{aligned} \Delta\omega &= \frac{1}{\Delta t} \frac{1}{N_{cav}} \iint_O P(\underline{r}, \underline{p}, t) \text{Re}[g_{12}(\underline{r}, t)] d\underline{p} d\underline{r} \\ &= \frac{1}{\Delta t} \frac{1}{N_{cav}} \sum_{\text{atomen}} \\ &\quad \int_{t_1}^{t_2} \frac{4\pi i\hbar}{m} \sum_i n_i(\underline{r}(t'), t') \text{Re} \left\langle (2 - \delta_{1i}) f_{1i,1i}^{id}(\underline{q}, \underline{q}) - (2 - \delta_{2i}) f_{2i,2i}^{id*}(\underline{q}, \underline{q}) \right\rangle_{\bar{T}(t')} dt', \end{aligned} \quad (5.2)$$

waarbij voor het gemak alleen de voorwaartse verstrooiing is meegenomen. Het spreekt vanzelf dat de uitdrukking gewijzigd kan worden om ook zijwaartse verstrooiing mee te nemen.

5.2 Nieuwe experimenten: Jongleren

Het is experimenteel mogelijk om wolkjes koude Cs-atomen snel na elkaar te prepareren, en deze na elkaar te lanceren door de cavity. Door juiste timing kunnen twee verschillende wolkjes elkaar treffen in de ruimte boven de cavity, met de gemiddelde snelheid van de wolkjes tegengesteld gericht, zie figuur (5.1). Experimenten waarbij op deze manier wordt ‘gejongleerd’ met atoomwolkjes, zijn in een vergevorderd stadium van ontwikkeling in de groep van prof. Gibble aan Yale University. Het is de bedoeling dat onze Eindhovense groep bij de interpretatie van deze experimenten betrokken zal zijn.

Zoals we hebben gezien is de Hartree-Fock benadering uitermate geschikt voor het beschrijven van frequentie verschuivingen die optreden door interacties in de afzonderlijke wolkjes. Echter als atomen uit twee afzonderlijke wolkjes, waarvan de m.m.p. snelheid veel groter is dan de gemiddelde relatieve snelheid van de atomen in die wolkjes, met elkaar botsen, dan betekent dat dat deze atomen een veel grotere relatieve snelheid hebben dan met de temperatuur van de afzonderlijke wolkjes zou corresponderen. De wolkjes worden gelanceerd met een m.m.p. snelheid van ongeveer $v_{mmp} = 2.5$ m/s. De gemiddelde thermische snelheid is $v_{th} = 1.9$ cm/s [1]. Stel dat de wolkjes elkaar naderen met een relatieve snelheid van 2 m/s, dan is de gemiddelde botsingssnelheid ongeveer 100 keer zo groot. Er zal dan niet alleen s-golf verstrooiing optreden. Ook zal bij hogere botsingsenergie de frequentie verschuiving t.g.v. zijwaartse verstrooiing een belangrijkere rol gaan spelen. Atomen die elastisch met elkaar botsen en zijwaarts verstrooien zullen grotendeels uit de wolkjes verdwijnen. Indien het experimenteel mogelijk is om deze atomen te detecteren dan kan direct de fase verschuiving t.g.v. zijwaartse verstrooiing gemeten worden.



Figuur 5.1: Twee wolkjes, 1 en 2, beide na doorgang van de cavity, en met tegengestelde *m.m.p.* snelheden, botsen met elkaar. Zijwaarts verstrooide deeltjes zullen uit de wolkjes verdwijnen.

Hoofdstuk 6

Waterstof maser

6.1 Inleiding

In het verleden is bij het beschrijven van frequentie verschuivingen in de maser grote vooruitgang geboekt door de hyperfijn interactie mee te nemen bij botsingen [3]. Hierbij zijn duidelijk verschillen aan de orde gekomen tussen de kamer temperatuur maser, waar de botsings frequentie verschuiving door spin exchange 'cavity tuning' te elimineren is, en de sub-Kelvin maser, waar dit niet het geval is. Het is zeer goed mogelijk dat nog andere interacties die verwaarloosd zijn, zoals b.v. de magnetische dipool interactie een rol spelen bij het verklaren van de discrepanties.

Een andere verklaring voor de discrepanties zou kunnen schuilen in fouten in de tot nu toe gebruikte singlet en triplet H+H potentialen en in één of meer over het hoofd geziene wisselwerkingen van nog onbekende aard. Het ligt voor de hand aan te nemen dat deze beide soorten correcties vooral voor kleine atoomafstanden zullen optreden, zeg $r < r_0 = 4a_0$, omdat daar de behandeling van het H+H systeem in toenemende mate ingewikkeld wordt.

In dit hoofdstuk zullen we o.a. nagaan hoe groot veranderingen in de H+H wisselwerking, diagonaal in de totale spin S, voor $r < r_0$ zouden moeten zijn om de theorie in overeenstemming te brengen met de experimenten. Aangezien we dan uitsluitend wijzigingen in de singlet- en triplet potentialen apart links van r_0 bekijken, spreekt het vanzelf dat dan alleen onbekende extra wisselwerkingen die diagonaal zijn in totale spin S effectief de vorm aannemen van zulke wijzigingen.

Verder zullen we ook nog een beschouwing houden over veranderingen in de niet-diagonale potentiaal. Er komen ook nog andere ideeën aan de orde die (on)mogelijk de discrepanties kunnen verklaren.

6.2 Veranderingen aan de H+H potentialen

Het centrale idee van onze aanpak is dat de invloed van alles wat in het gebied $r < r_0$ gebeurt, verdisconteerd kan worden in de randvoorwaarde voor de Schrödinger vergelijking in r_0 , d.w.z. in de logaritmische afgeleiden

$$\frac{1}{F} \frac{dF}{dr} \Big|_{r=r_0}^{S \text{ of } T} \tag{6.1}$$

van de radiële golffuncties. Een wijziging in de wisselwerking links van r_0 kan hiermee gesimuleerd worden, maar ook een wijziging rechts van r_0 , zolang de S=0 en S=1 deelruimten nog

niet gekoppeld zijn, want via een wijziging van (6.1) in r_0 kan ook de logaritmische afgeleide meer naar rechts willekeurig veranderd worden.

Een wijziging van de logaritmische afgeleide in r_0 komt overigens overeen met het aanbrengen van een δ -functie correctie in de potentiaal in r_0 . Deze manier om een wijziging in de potentialen te simuleren is geheel correct in het geval dat de feitelijke wijzigingen links van het gebied liggen waar singlet en triplet kanalen gekoppeld worden door de hyperfijn interactie. Als de correcties in het koppelingsgebied liggen, komt alleen een superpositie van δ -functies overeen met die feitelijke correcties, d.w.z. een superpositie van voorgeschreven knikken in verschillende punten r_0 .

Gezien bovenstaande opmerkingen over koppelingen tussen $S = 0$ en $S = 1$, is het van belang te beginnen met een beschrijving van de gekoppelde kanalen theorie waarmee de botsing van twee grondtoestand atomen kan worden beschreven.

6.3 Gekoppelde kanalen theorie

Een uitgebreidere behandeling van de gekoppelde kanalen theorie en het gekoppelde kanalen programma is te vinden in [10]. Hier zullen we alleen de belangrijkste zaken bespreken. De informatie die we nodig hebben voor het berekenen van frequentie verschuivingen t.g.v. botsingen halen we uit de zogenaamde S(cattering)-matrix. Deze S-matrix is te berekenen door het numeriek oplossen van de gekoppelde kanalen vergelijking. In deze paragraaf zal de theorie hiervoor kort geschetst worden.

De verstrooiingstoestand voldoet aan de tijdonafhankelijke Schrödinger vergelijking

$$(H - E)|\Psi^{(+)}\rangle = 0, \quad (6.2)$$

waarvan de Hamiltoniaan besproken is in hoofdstuk 4. We voeren een volledig symmetrische basis $\{|rlm\{\alpha\beta}\rangle\}$ in (kanaaltoestanden), waar we de verstrooiingstoestand $|\Psi^{(+)}\rangle$ naar kunnen ontwikkelen:

$$|\Psi^{(+)}\rangle = \sum_{\{\alpha\beta\}} \sum_{lm} \int_0^{\infty} dr r^2 \frac{F_{lm\{\alpha\beta}\}(r)}{r} |rlm\{\alpha\beta}\rangle. \quad (6.3)$$

Substitutie in de Schrödinger vergelijking leidt tot de gekoppelde kanalen vergelijking:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + \epsilon_{\alpha} + \epsilon_{\beta} - E \right) F_{lm\{\alpha\beta}\}(r) = \\ = - \sum_{\{\alpha'\beta'\}} \sum_{l'm'} C_{lm\{\alpha\beta}\}^{l'm'\{\alpha'\beta'\}}(r) F_{l'm'\{\alpha'\beta'\}}(r), \end{aligned} \quad (6.4)$$

met een koppelingsmatrix

$$C_{lm\{\alpha\beta'\}}^{l'm'\{\alpha'\beta'\}}(r) = i^{l'-l} \langle lm\{\alpha\beta\} | V^c + V^d | l'm'\{\alpha'\beta'\} \rangle. \quad (6.5)$$

Aan deze laatste matrix is duidelijk te zien dat de koppeling tussen de kanalen bij deze basis afkomstig is van de centrale en de dipool interactie. Echter, om historische redenen werkt het gekoppelde kanalen programma waarmee tot nu toe de frequentie verschuiving van de

waterstof maser is berekend, in een basis waarin de centrale interactie diagonaal is. Feitelijk is dit de $\{|r l m S M_S I M_I\rangle\}$ basis, waarbij de electron spins samengesteld zijn tot een totaal impulsmoment S en de kernspins tot totaal impulsmoment I . Analoog aan het voorafgaande ziet de gekoppelde kanalen vergelijking er voor deze basis uit als volgt:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - E \right) F_{lmSM_SIM_I}(r) = \quad (6.6)$$

$$- D_{lmSM_SIM_I}^{lmSM_SIM_I} F_{lmSM_SIM_I}(r) - \sum_{S'M'_S I'M'_I} \sum_{l'm'} C_{lmSM_SIM_I}^{l'm' S'M'_S I'M'_I}(r) F_{l'm' S'M'_S I'M'_I}(r),$$

met een diagonaalmatrix

$$D_{lmSM_SIM_I}^{lmSM_SIM_I} = \langle lmSM_SIM_I | V^c | lmSM_SIM_I \rangle, \quad (6.7)$$

en met een koppelingsmatrix

$$C_{lmSM_SIM_I}^{l'm' S'M'_S I'M'_I}(r) = i^{l'-l} \langle lmSM_SIM_I | V^d + V^{hf} | l'm' S'M'_S I'M'_I \rangle. \quad (6.8)$$

In deze basis wordt de koppeling veroorzaakt door de dipool interactie en de hyperfijn interactie. In de berekeningen aan de frequentie verschuivingen van de waterstof maser [3] is voorheen de dipool interactie vanwege zijn zwakheid steeds verwaarloosd, waardoor de hf-interactie dus de enige interactie is die voor koppeling tussen de verschillende kanalen zorgt.

Vergelijking (6.6) kunnen we in matrix-notatie schrijven als

$$\underline{\underline{F}}''(r) = \underline{\underline{v}}(r) \underline{\underline{F}}(r). \quad (6.9)$$

In deze vergelijking stellen de kolommen van $\underline{\underline{F}}$ de verschillende lineair onafhankelijke oplossingen voor. De bijbehorende kolom index kan b.v. geïnterpreteerd worden als het ingangskanaal van het botsingsproces. De rijen representeren dan de verschillende kanalen die met elkaar gekoppeld zijn. Dit kunnen alleen kanalen zijn met dezelfde $m_{\text{tot}} = m + M_S + M_I$, aangezien dit quantumgetal behouden is. Vergelijking (6.9) wordt numeriek geïntegreerd met een gemodificeerde Numerov methode.

Uit de oplossing van deze vergelijking willen we de S-matrix bepalen. Daartoe ontwikkelen we de oplossingsmatrix naar twee andere onafhankelijke matrices, $\underline{\underline{I}}$ en $\underline{\underline{O}}$, die voldoen aan (6.6) met hierin het rechterlid gelijk aan 0. Dit zijn diagonale matrices met in essentie in- en uitlopende (I en O) sferische Hankelfuncties op de diagonaal [20]. We ontwikkelen nu $\underline{\underline{F}}$ naar deze matrices via

$$\underline{\underline{F}}(r) = \underline{\underline{I}}(r) \underline{\underline{A}}(r) + \underline{\underline{O}}(r) \underline{\underline{B}}(r). \quad (6.10)$$

Voor de coëfficiënt matrices $\underline{\underline{A}}(r)$ en $\underline{\underline{B}}(r)$ bestaan eveneens gekoppelde differentiaalvergelijkingen [24]. Voor de bepaling van de S-matrix is het noodzakelijk zo ver door te integreren dat de coëfficiënt matrices onafhankelijk van r zijn geworden. We kunnen nu het verband leggen tussen de golffuncties voor en na de botsing door

$$\underline{\underline{F}}(r) = \underline{\underline{I}}(r) \underline{\underline{A}} + \underline{\underline{O}}(r) \underline{\underline{B}} = \left[\underline{\underline{I}}(r) + \underline{\underline{O}}(r) \underline{\underline{S}} \right] \underline{\underline{A}}, \quad (6.11)$$

met $\underline{\underline{S}} = \underline{\underline{B}} \underline{\underline{A}}^{-1}$ de S-matrix.

6.4 Keuze r_0

Door de hyperfijn interactie treedt er een koppeling op tussen singlet en triplet toestanden, waardoor we niet meer kunnen spreken van aparte singlet en triplet radiële golf functies. We kunnen de hyperfijn interactie splitsen in twee bijdragen:

$$V_{hf} = \frac{a_{hf}}{\hbar^2} (\underline{s}_1 \cdot \underline{i}_1 + \underline{s}_2 \cdot \underline{i}_2) = V_{hf}^+ + V_{hf}^-, \quad (6.12)$$

waarin

$$V_{hf}^+ = \frac{1}{2} \frac{a_{hf}}{\hbar^2} (\underline{s}_1 + \underline{s}_2) (\underline{i}_1 + \underline{i}_2), \quad (6.13)$$

met \underline{S}^2 en \underline{I}^2 commuteert en dus diagonaal is in S en I , en

$$V_{hf}^- = \frac{1}{2} \frac{a_{hf}}{\hbar^2} (\underline{s}_1 - \underline{s}_2) (\underline{i}_1 - \underline{i}_2). \quad (6.14)$$

Omdat V_{hf}^- anti-symmetrisch is in de electron spin operatoren, worden $S=0$ en $S=1$ toestanden daardoor gekoppeld. Immers, deze laatste zijn resp. symmetrisch en anti-symmetrisch:

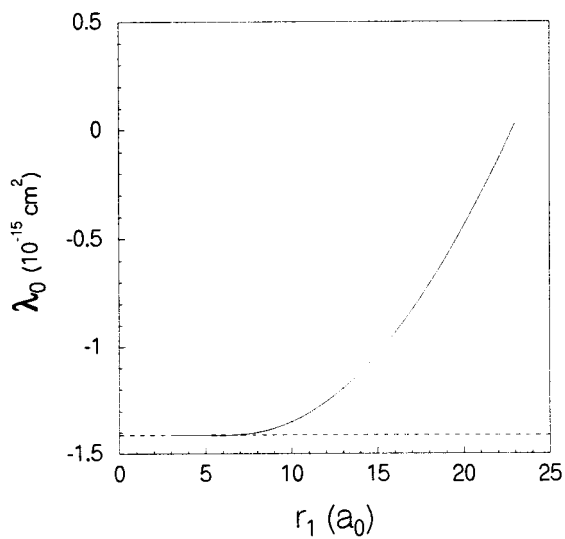
$$S = 1 : \begin{cases} \uparrow\uparrow \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow) \\ \downarrow\downarrow \end{cases}, \quad S = 0 : \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow). \quad (6.15)$$

Er moet nog opgemerkt worden dat V_{hf}^+ wel koppeling veroorzaakt tussen verschillende M_S waarden en verschillende M_I waarden, omdat V_{hf}^+ niet commuteert met S_z of I_z . Dit is echter niet ernstig omdat de koppeling S behoudt. Vanwege het bovengenoemde belang van het koppelingsgebied tussen $S=0$ en $S=1$ gaan we dit nu bestuderen. We schakelen V_{hf}^- uit tot aan een straal r_1 en berekenen de frequentie verschuivings parameters λ_0 , λ_1 en λ_2 , als ook het imaginaire deel van het S-matrix element voor elastische s-golf verstrooiing van twee atomen in de a toestand, dat bijdraagt aan deze werkzame doorsneden, zie figuren (6.1), (6.2) en (6.3). De kinetische energie stemt overeen met een temperatuur van $T=0.5K$. De frequentie verschuivings werkzame doorsneden zijn dus niet gemiddeld over een Boltzmann verdeling. Kennelijk begint de koppeling pas bij ongeveer $8a_0$ significant te worden voor wat betreft λ_0 . Dat komt omdat daar de energie-afstand tussen $S=0$ en $S=1$ elektronen toestanden (V_T en V_S in figuur (3.2)) zo klein wordt dat V_{hf}^- ze daar kan koppelen. Ook zien we dat de parameter $\lambda_1 + \lambda_2$ veel gevoeliger is voor V_{hf}^- dan λ_0 en het S-matrix element. Dit komt doordat λ_1 en λ_2 alleen dankzij $V_{hf}^- \neq 0$ zijn, d.w.z. hf-geïnduceerd (zie hoofdstuk 3), terwijl λ_0 al $\neq 0$ is zonder V_{hf} , d.w.z. in de zogenaamde DIS-benadering (Degenerate Internal States). Indien we 'inzoomen' in figuur (6.2), zie figuur (6.4), dan kunnen we in deze frequentie verschuivings parameter een oscillerend gedrag zien. Verder blijkt uit de figuren dat we r_0 zonder problemen bij 4 à 5 a_0 kunnen kiezen.

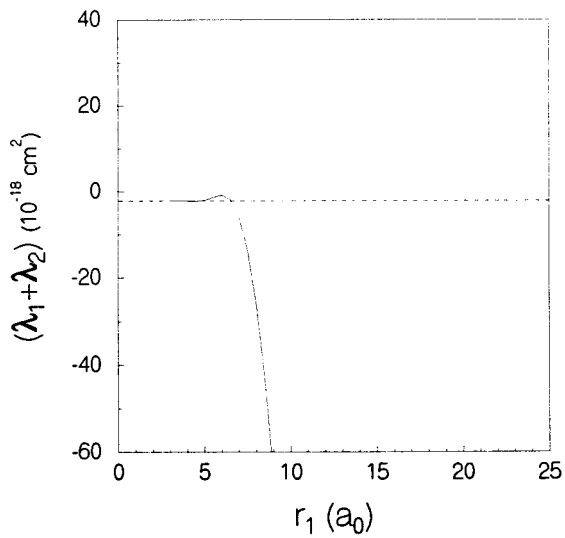
6.5 Numerieke aanpak van wijziging potentialen

In het gekoppelde kanalen programma is de sprong in de logaritmische afgeleide bij r_0 als volgt geïmplementeerd. Tot de straal r_0 wordt de Schrödinger vergelijking met de effectieve vorm

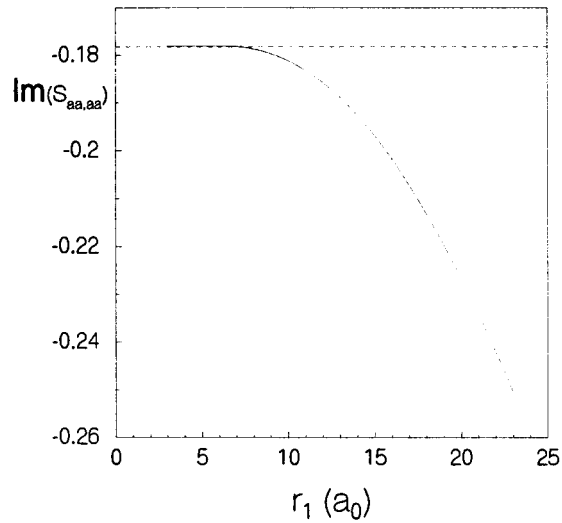
$$\underline{\underline{F}}'' = \underline{\underline{v}} \underline{\underline{F}} \quad (6.16)$$



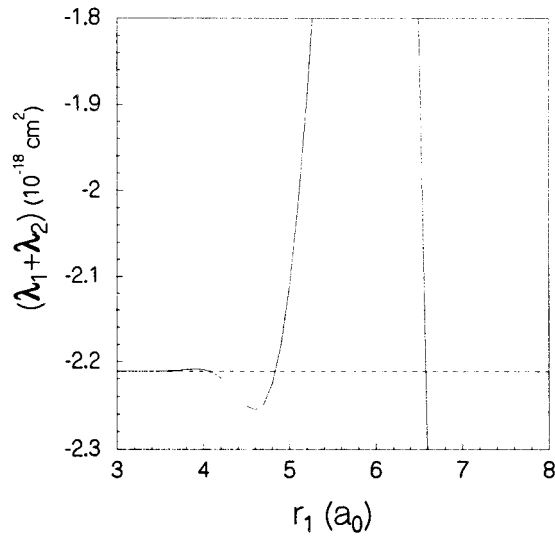
Figuur 6.1: λ_0 als functie van r_1 . Gestippelde lijn: Waarde λ_0 zonder verwaarlozing van V_{hf}^- .



Figuur 6.2: $\lambda_1 + \lambda_2$ als functie van r_1 . Gestippelde lijn: Waarde λ_1 zonder verwaarlozing van V_{hf}^- .



Figuur 6.3: $\text{Im}(S_{aa,aa}^{l=0})$ als functie van r_1 . Gestippelde lijn: Waarde $\text{Im}(S_{aa,aa}^{l=0})$ zonder verwaarlozing van V_{hf}^- .



Figuur 6.4: $\lambda_1 + \lambda_2$ als functie van r_1 . Gestippelde lijn: Waarde $\lambda_1 + \lambda_2$ zonder verwaarlozing van V_{hf}^- . Hier is de schaal langs de y-as sterk uitvergroot waardoor het oscillerend gedrag van $\lambda_1 + \lambda_2$ duidelijk tot uiting komt.

geïntegreerd, waarbij de koppelings matrix \underline{v} zodanig is dat er geen singlet/triplet koppeling optreedt, d.w.z V_{hf}^- wordt weggelaten: Dit leidt tot een oplossingsmatrix \underline{F} die diagonaal is in S. Voor elk van de diagonaal elementen $F_{ii}(r)$ van de lokaal gediagonaliseerde \underline{F} matrix wordt uit de waarden $F_{ii}(r_0)$, $F_{ii}(r_0 + h)$ en uit $v_{ii}(r_0)$, $v_{ii}(r_0 + h)$ de logaritmische afgeleide bepaald tot op orde $O(h^3)$ in de stapgrootte h . Dit gebeurt met de uitdrukking

$$\frac{F'_{ii}(r_0)}{F_{ii}(r_0)} = \frac{1}{1 + \frac{1}{6}h^3 v_{ii}} \left[\frac{F_{ii}(r_0 + h) - F_{ii}(r_0)}{F_{ii}(r_0)} - \frac{1}{2}h^2 v_{ii} - \frac{1}{6}h^3 v'_{ii} \right] + O(h^3), \quad (6.17)$$

waarin

$$v'_{ii}(r_0) = \frac{v_{ii}(r_0 + h) - v_{ii}(r_0)}{h}. \quad (6.18)$$

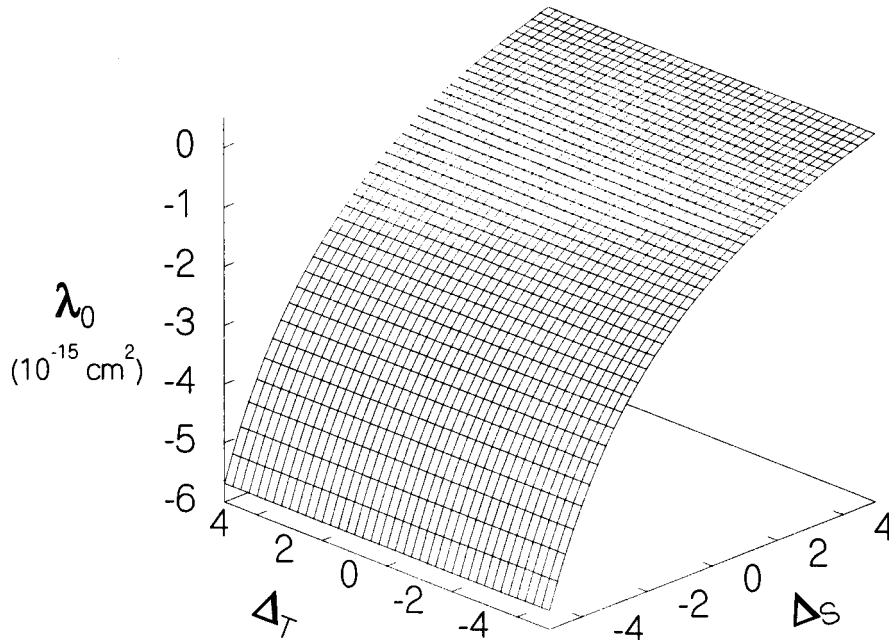
Deze gediscretiseerde uitdrukking voor de logaritmische afgeleide vinden we door via de Taylor ontwikkeling

$$\begin{aligned} F(r_0 + h) &= F(r_0) + hF'(r_0) + \frac{1}{2}h^2 F''(r_0) + \frac{1}{6}h^3 F'''(r_0) + O(h^4) \\ &= F(r_0) + hF'(r_0) + \frac{1}{2}h^2 v(r_0)F(r_0) \\ &\quad + \frac{1}{6}h^3 (v(r_0)F'(r_0) + v'(r_0)F(r_0)) + O(h^4) \end{aligned} \quad (6.19)$$

een uitdrukking voor $F'(r)$ af te leiden. Nadat is vastgesteld welke kanalen singlet resp. triplet kanalen zijn wordt bij elke waarde F'_{ii}/F_{ii} een singlet correctieterm $\Delta_S := \Delta(F'/F)_S$ resp. triplet correctieterm $\Delta_T := \Delta(F'/F)_T$ opgeteld. Daarna wordt via dezelfde vergelijking (6.17) een nieuwe waarde van $F_{ii}(r_0 + h)/F_{ii}(r_0)$ berekend en vervolgens wordt verder gekoppeld doorgerekend. Daaruit resulteert voor asymptotisch grote r een nieuwe oplossingsmatrix en daaruit een nieuwe S-matrix.

De bovenstaande aanpak heeft geresulteerd in twee nieuwe programma's, NASPHI.F en CCHPHI.F genaamd, beide gebaseerd op bestaande gekoppelde kanalen programma's. Met het eerste worden de frequentie verschuivings parameters λ_0 , λ_1 en λ_2 berekend als functie van Δ_S en Δ_T . Met het tweede kunnen we de longitudinale relaxatie tijd berekenen, evenzo als functie van Δ_S en Δ_T . Een controle op de goede werking van deze programma's is als volgt uitgevoerd: De startwaarde van de numerieke integratie is $r_{\text{start}} = 0.5a_0$. Door deze te verleggen tot $r_{\text{start}} = 0.8a_0$ verwaarlozen we de potentiaal in het gebied $0.5a_0 \leq r < 0.8a_0$, zodat we effectief iets veranderd hebben aan de potentiaal, wat leidt tot een andere S-matrix S^{mod} . Voor beide startwaarden bepalen we de logaritmische afgeleide in het punt r_0 en ook het verschil. De controle bestaat er in dat dezelfde S^{mod} ook verkregen wordt door de oorspronkelijke startwaarde te nemen maar in r_0 de voorafberekende verandering $\Delta(F'/F)$ toe te passen voor zowel S=0 als S=1.

Zoals uit het voorafgaande blijkt kunnen we een verandering aan de potentiaal ook beschrijven met veranderingen Δ_S en Δ_T voor $r = r_0$. Door geschikte waarden van Δ_S en Δ_T te kiezen kunnen de veranderingen in de potentialen weer ongedaan gemaakt worden. Door deze gevonden waarden nu in te voeren bij de integratie vanaf $r_{\text{start}} = 0.5a_0$, moeten we dezelfde S-matrix S^{mod} vinden. Dit bleek zeer nauwkeurig te kloppen.



Figuur 6.5:

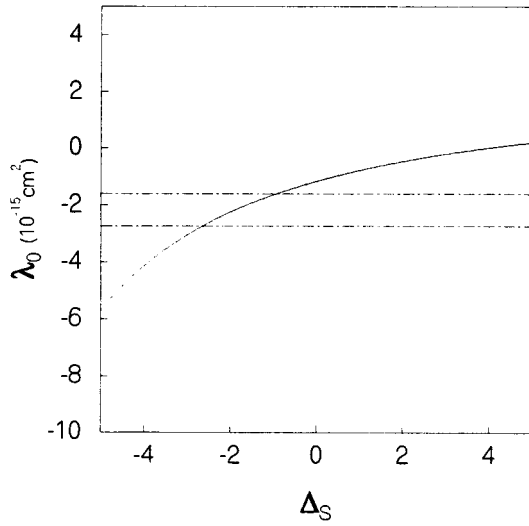
Thermisch gemiddelde frequentie verschuivings werkzame doorsnede $\bar{\lambda}_0$ uitgezet als functie van Δ_S en Δ_T bij een temperatuur $T=0.5K$.

6.6 Potentiaal veranderingen nodig voor frequentie verschuivingen en longitudinale relaxatie tijd

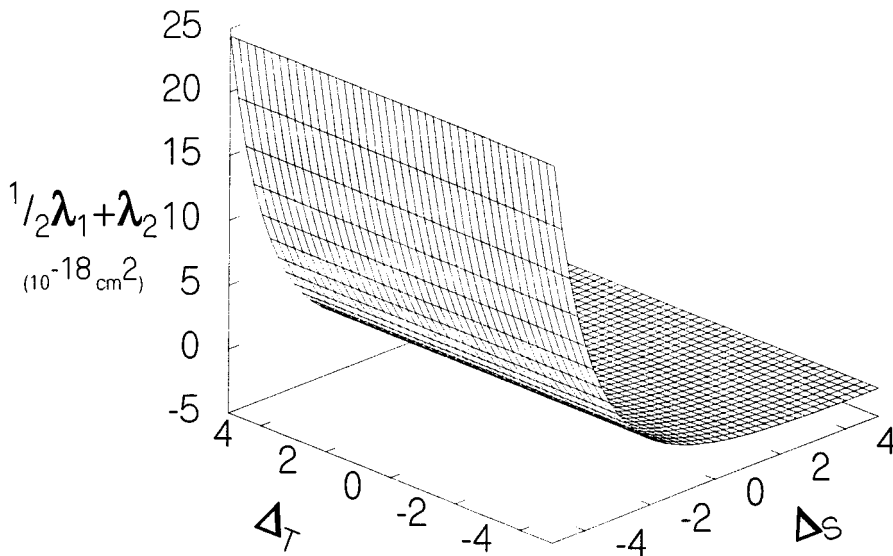
We willen nu nagaan welke veranderingen $\Delta_S := \Delta(F'/F)_S$ en $\Delta_T := \Delta(F'/F)_T$ nodig zijn om de discrepantie van theoretische en gemeten frequentie verschuiving en longitudinale relaxatie tijd te laten verdwijnen. Als we ook de gemeten $\bar{\lambda}_0$ (waarbij overigens ook een zeer significante afwijking aanwezig is t.o.v. de experimentele waarde) meenemen, hebben we drie gegevens die, elk met hun eigen foutengrenzen, drie gebieden in het (Δ_S, Δ_T) -vlak bepalen. De vraag is dan of die gebieden een overlap hebben. Als ze die niet hebben, is deze oplossing meteen afgesloten. Als ze die wel hebben, zouden we de vereiste grootten van Δ_S en Δ_T moeten vergelijken met de fouten grenzen van de theoretische $V_S(r)$ en $V_T(r)$ potentialen binnen de huidige opvattingen over deze potentialen. Zijn ze daarvoor te groot dan staan wij en anderen voor de opgave om hetzij principiële nieuwe effecten te vinden waarmee nog geen rekening is gehouden, hetzij fouten te vinden in de experimentele metingen. In de figuren 6.5, 6.7 en 6.9 zijn $\bar{\lambda}_0(0.5K)$, $(\frac{1}{2}\bar{\lambda}_1 + \bar{\lambda}_2)(0.5K)$ en $\bar{\sigma}_{T_1}(1.2K)$ uitgezet als functies van Δ_S en Δ_T , in het gebied

$$A := \begin{cases} -5 \leq \Delta_S \leq 5 \\ -5 \leq \Delta_T \leq 5. \end{cases} \quad (6.20)$$

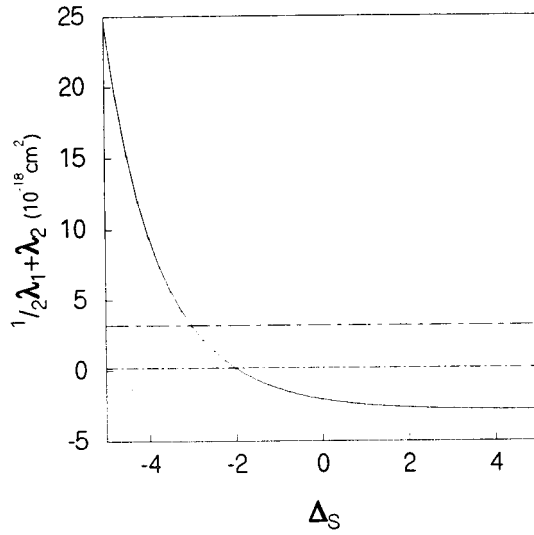
Het valt op dat in dit gebied A er vrijwel geen afhankelijkheid is van Δ_T . De triplet golf functie bevindt zich ter plaatse r_0 nog diep in het verboden gebied, waardoor kleine veranderingen



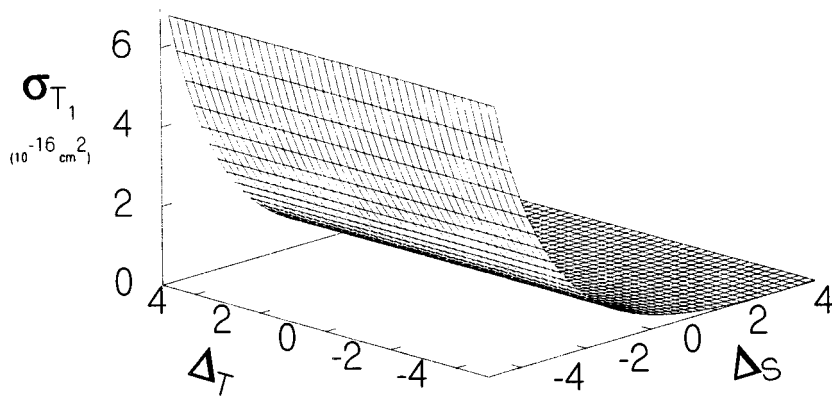
Figuur 6.6:
Dwarsdoorsnede van figuur (6.5), als functie van Δ_S . Tevens zijn uitgezet de experimentele foutengrenzen.



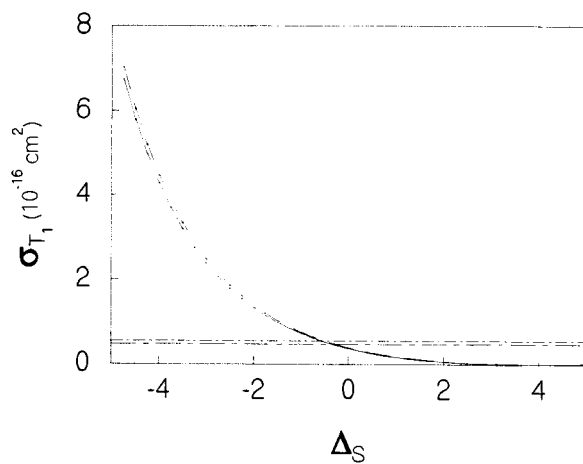
Figuur 6.7:
Thermisch gemiddelde frequentie verschuivings werkzame doorsnede $\frac{1}{2}\bar{\lambda}_1 + \bar{\lambda}_2$ uitgezet als functie van Δ_S en Δ_T bij een temperatuur $T=0.5K$.



Figuur 6.8:
Dwarsdoorsnede van figuur (6.7) als functie van Δ_S . Tevens zijn uitgezet de experimentele foutengrenzen.

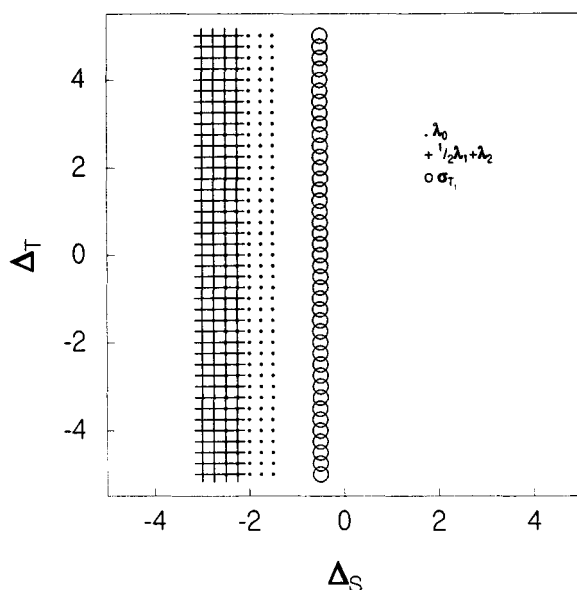


Figuur 6.9:
Thermisch gemiddelde longitudinale relaxatie tijd werkzame doorsnede $\bar{\sigma}_{T_1}$ uitgezet als functie van Δ_S en Δ_T bij een temperatuur $T=1.23K$.



Figuur 6.10:

Dwarsdoorsnede van figuur (6.9), als functie van Δ_S . Hier zijn uitgezet zowel de longitudinale relaxatie tijd werkzame doorsnede die volgt uit (4.82) als de formule (3.20) die Hayden en Hardy gebruiken. We zien dat er niet veel verschil is tussen de beide waarden. Tevens zijn uitgezet de experimentele foutengrenzen waarbinnen de gemeten waarde zou moeten liggen.



Figuur 6.11: a) De waarden van de drie discreperende grootheden die als functie van Δ_S en Δ_T in gebied A binnen de foutengrenzen overeen stemmen met de gemeten waarden.

aan deze potentiaal daar vrijwel geen invloed hebben. In de figuren (6.6), (6.8) en (6.10) zijn dwarsdoorsneden gemaakt van gebied A, waarin ook de experimentele foutengrenzen zijn aangegeven waarbinnen de desbetreffende waarde zou moeten liggen.

We zien dat het bereik van Δ_S in alle gevallen groot genoeg gekozen is zodat de verandering in de singlet potentiaal ervoor kan zorgen dat er overeenstemming is met de experimentele gegevens, zie ook tabel (3.1) en paragraaf 3.2.2. Samen met de experimentele foutengrenzen definieert dit drie gebieden in het (Δ_S, Δ_T) -vlak. Deze zijn in figuur (6.11) weergegeven.

De foutengrenzen zijn met opzet groot gekozen: Tweemaal zo groot als door de experimentatoren zelf aangegeven, zodat het vrijwel zeker is dat de werkelijke waarde binnen deze grenzen ligt. We zien dat op deze manier de gebieden van $\bar{\lambda}_0$ en $\frac{1}{2}\bar{\lambda}_1 + \bar{\lambda}_2$ overlap vertonen. Het gebied van $\bar{\sigma}_{T_1}$ ligt hier echter duidelijk van gescheiden. Op grond van deze gegevens (uit gebied A) is het dus erg onwaarschijnlijk dat zowel de frequentie verschuivings- als de longitudinale relaxatie tijd discrepantie met betere singlet (en triplet) potentialen verklaard kunnen worden. Het valt echter wel op dat de correcties, nodig om $\bar{\sigma}_{T_1}$ te verklaren, veel kleiner zijn dan die voor $\bar{\lambda}_0$ en $\frac{1}{2}\bar{\lambda}_1 + \bar{\lambda}_2$. Het is niet ondenkbaar dat de $\bar{\sigma}_{T_1}$ -discrepantie met verbeterde potentialen verklaard kan worden, en de resterende discrepantie dan alsnog een effect is van een onbekende interactie, zoals b.v. een extra wisselwerkingsterm tussen het H-gas en de maser.

We hebben ons nu beperkt tot een gebied rond de oorsprong $(\Delta_S, \Delta_T) = (0, 0)$. Het is

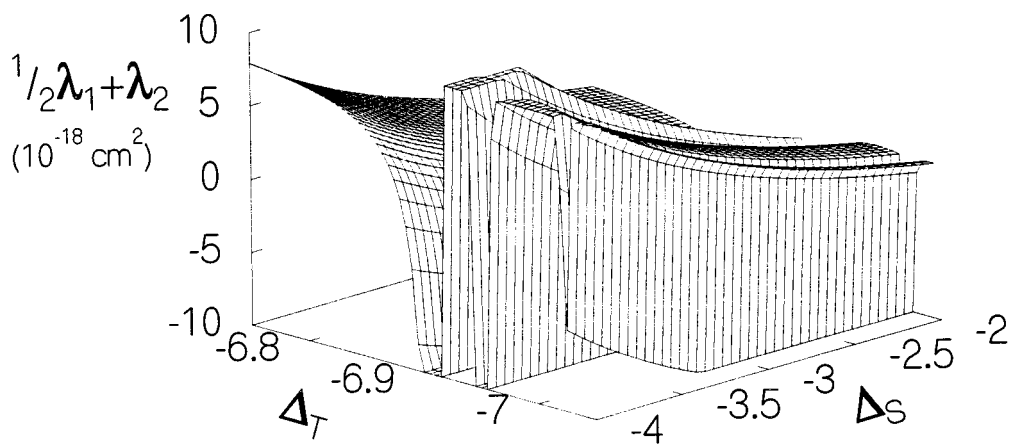
eventueel mogelijk dat de discrepanties verklaard kunnen worden buiten dit gebied. Er blijken inderdaad nog gebieden te zijn waar opmerkelijke verschijnselen naar voren komen. In figuren (6.12) en (6.13) zijn $\frac{1}{2}\bar{\lambda}_1 + \bar{\lambda}_2$ resp. $\bar{\sigma}_{T_1}$ uitgezet als functie van Δ_S en Δ_T in het gebied

$$B := \begin{cases} -4 \leq \Delta_S \leq -2 \\ -7.05 \leq \Delta_T \leq -6.75. \end{cases} \quad (6.21)$$

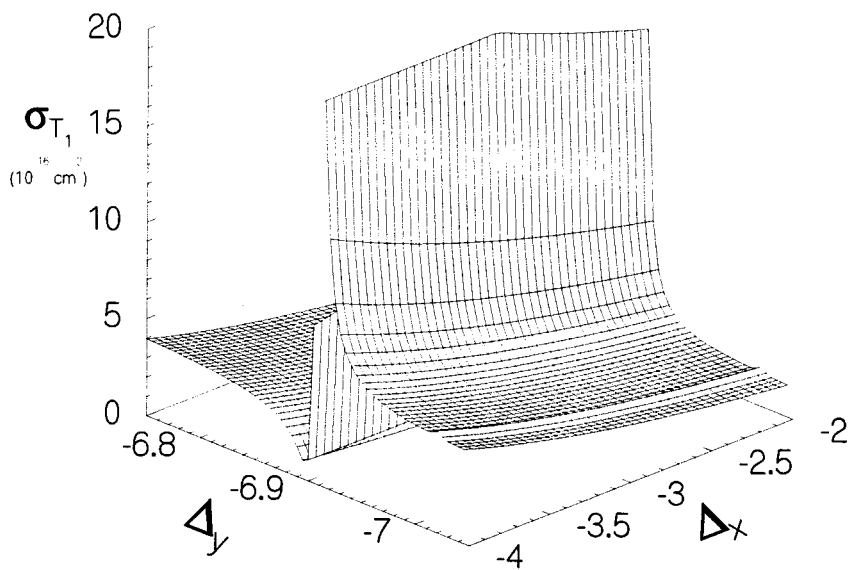
We zien hier sterke veranderingen als functie van Δ_T : Er zijn als functie van Δ_T enkele uitschieters te zien in de frequentie verschuiving. Dit doet erg denken aan resonant gedrag van de H-atomen t.g.v. de triplet potentiaal. Het is niet ondenkbaar dat we de verandering Δ_T zo groot hebben gemaakt dat er, vlak bij het continuum, net een gebonden toestand past in deze potentiaal, of dat er een quasi gebonden toestand optreedt. In figuur (6.14) is het gebied B getoond, waarin nu weer drie gebieden afgebakend zijn waarin de drie discreperende grootheden als functie van Δ_S en Δ_T binnen de foutengrenzen overeen komen met de experimentele waarden. We zien hier een overlap gebied van $\bar{\lambda}_0$ en $\frac{1}{2}\bar{\lambda}_1 + \bar{\lambda}_2$, en een overlap gebied van $\bar{\lambda}_0$ en $\bar{\sigma}_{T_1}$. De uitschieters die we zien in negatieve richting in figuur (6.12) komen kennelijk zowel van $l=0$ als van $l=1$ partiële golven. We hebben namelijk gezien dat $\bar{\lambda}_1 + \bar{\lambda}_2$ alleen een bijdrage krijgt van S-matrix elementen met even l , en $\bar{\lambda}_2$ alleen van oneven l . Uit de analyse van de numerieke resultaten blijkt dat de middelste piek afkomstig is van $\bar{\lambda}_2$ en de twee naar buiten gelegen pieken afkomstig zijn van de $\bar{\lambda}_1 + \bar{\lambda}_2$ bijdrage. Dit is zeer goed te verklaren. Uit (3.13) blijkt dat we voor de $\bar{\lambda}_1$ bijdrage te maken hebben met drie verschillende ingangskanalen, met elk een van elkaar verschillende energie. Ofschoon de drie verschillende ingangskanalen met dezelfde kinetische energie botsen, is hun totale energie t.g.v. de hyperfijn interactie verschillend. Voor het verkrijgen van resonantie effecten moet de totale energie van elk ingangskanaal dicht bij de (quasi)gebonden toestands energie liggen. Daardoor komen voor even l alle resonanties drie keer voor, en voor oneven l twee keer. De resonanties van even en oneven l vallen niet samen, omdat we voor oneven l ook nog te maken hebben met de centrifugaal barrière. In figuur (6.12) zijn slechts drie resonanties te zien, omdat het gebied van Δ_T niet groot genoeg gekozen is.

Omdat er in gebied B geen gezamenlijke overlap is van de drie discreperende grootheden, valt ook hier de mogelijkheid af om de discrepantie met verbeterde singlet en triplet potentialen te verklaren. Overigens is het erg onwaarschijnlijk dat dergelijke veranderingen aan de triplet potentiaal verantwoord zijn, omdat een gebonden toestand in de triplet potentiaal zich al eerder in experimenten zou hebben gemanifesteerd, bij voorbeeld in een versneld verval van de atomaire waterstof samples in de cryogene Bose-Einstein experimenten van Silvera en Walraven in de tachtiger jaren [25].

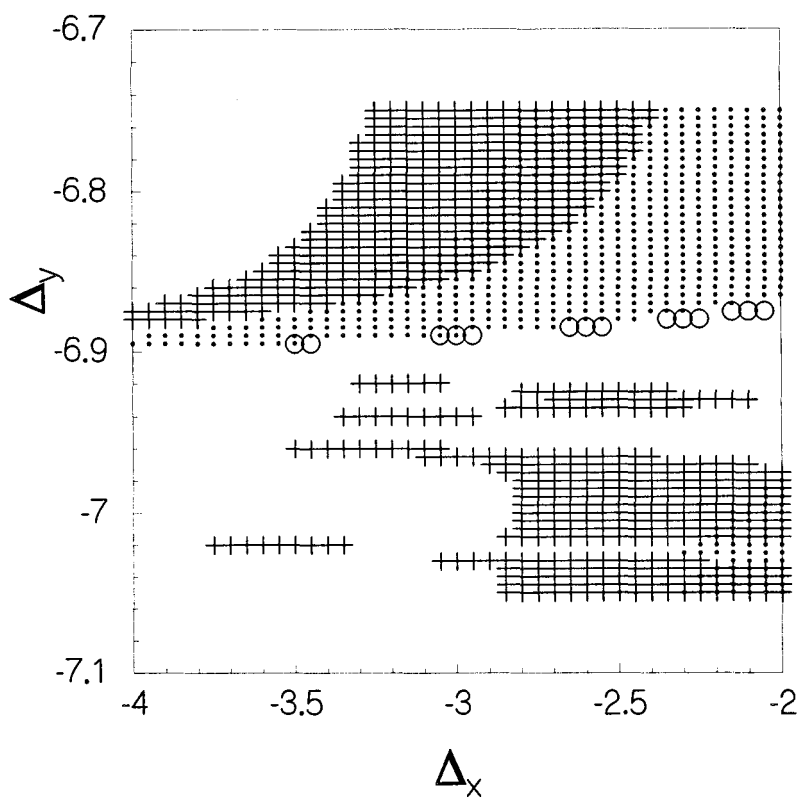
Als we overigens de overlap van $\bar{\lambda}_0$ en $\frac{1}{2}\bar{\lambda}_1 + \bar{\lambda}_2$, en van $\bar{\lambda}_0$ en $\bar{\sigma}_{T_1}$ in figuur (6.14) serieus nemen, dan is het wel opvallend dat we kennelijk dicht bij resonanties moeten gaan zitten om de discrepanties te elimineren. Dat doet namelijk denken aan de situatie van de Cs-fontein, waar eveneens de nabijheid van resonanties nodig is voor de verklaring van de experimenten. Dit zou er op kunnen duiden dat de oorzaak van de discrepantie in beide gevallen een nog niet meegenomen effect is, dat zich uit in de noodzaak om dicht bij een resonantie te gaan zitten als het effect niet wordt meegenomen.



Figuur 6.12: Frequentie verschuivings werkzame doorsnede $\frac{1}{2}\bar{\lambda}_1 + \bar{\lambda}_2$ uitgezet als functie van Δ_S en Δ_T bij een temperatuur $T=0.5K$ in gebied B.



Figuur 6.13: Longitudinale relaxatie tijd werkzame doorsnede $\bar{\sigma}_{T_1}$ uitgezet als functie van Δ_S en Δ_T bij een temperatuur $T=0.5K$ in gebied B.



Figuur 6.14: a) De waarden van de drie discreperende grootheden die als functie van Δ_S en Δ_T in gebied B binnen de foutengrenzen overeen stemmen met de gemeten waarden.

6.7 Correcties niet-diagonale potentiaal

Zoals we in het voorafgaande hebben gezien bestaat de interactie in de gekoppelde kanalen vergelijking in de basis $\{|SM_SIM_I\rangle\}$ in essentie uit de diagonale singlet en triplet potentialen en de hyperfijn interactie, waarbij V_{hf}^- voor koppeling tussen $S=0$ en $S=1$ toestanden zorgt. Veranderingen in de singlet resp. triplet potentialen kunnen we weergeven door een verandering in de logaritmische afgeleide van de golffuncties in de singlet resp. triplet kanalen, in een gebied waar we de koppeling hiertussen nog kunnen verwaarlozen. De discrepantie zou ook kunnen komen van een verkeerde vorm van de niet-diagonale potentiaal. Veranderingen aan deze niet-diagonaal elementen moeten we op een heel andere manier behandelen. De hyperfijn interactie ontstaat uit de Fermi-contact term (zie ook hoofdstuk 2):

$$V_{fc} = +\frac{2}{3}\mu_0\mu_e\mu_p \sum_{i=1,2} \sum_{J=A,B} \underline{\sigma}_i \cdot \underline{\sigma}_J \delta(r_{iJ}) - \frac{2}{3}\mu_0\mu_e^2 \underline{\sigma}_1 \cdot \underline{\sigma}_2 \delta(r_{12}) - \frac{2}{3}\mu_0\mu_p^2 \underline{\sigma}_A \cdot \underline{\sigma}_B \delta(r). \quad (6.22)$$

Door de overlap van de ene elektronen wolk met de andere kern niet te verwaarlozen wordt duidelijk dat de hyperfijn interactie ook een r -afhankelijk karakter heeft. Doordat er verschillende methoden zijn om de ruimtelijke golffunctie van twee waterstof atomen te construeren (dit is dan de moleculaire waterstof golffunctie) ligt hierin de mogelijkheid om de niet-diagonale potentiaal te variëren.

Er zijn in het verleden veel verschillende benaderingswijzen bedacht om de moleculaire waterstof golffuncties samen te stellen, aanvankelijk met het doel zo goed mogelijk enkele karakteristieke gemeten moleculaire parameters te kunnen berekenen, zoals de evenwichtsafstand van het H_2 molecuul en de ionisatie energie. We zullen hier enkele benaderingen bespreken, en de gevolgen voor de hyperfijn interactie aangeven.

6.7.1 De Heitler-London benadering

Voor zeer grote inter-atomaire afstanden bestaat het systeem uit twee afzonderlijke waterstof atomen. De totale ruimtelijke golffunctie kunnen we dan schrijven als een lineaire combinatie van de product functies

$$1s_A(1)1s_B(2) \quad \text{en} \quad 1s_B(1)1s_A(2), \quad (6.23)$$

waarbij $1s_J(i)$ de $1s$ grondtoestand representeert van electron i rond kern J . Heitler en London [26] hebben voor kleinere waarden van r variatie rekening toegepast op een lineaire combinatie van deze twee functies. Hierbij wordt op grond van de Born-Oppenheimer benadering de inter-atomaire afstand r op een vaste waarde gehouden. Dit probleem heeft als oplossingen de twee golffuncties ψ_+ en ψ_- met eigenwaarden V_+ en V_- , de bekende singlet en triplet potentialen van waterstof. Expliciet luiden deze golffuncties:

$$\begin{aligned} \psi_{\pm} &= \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2\Delta^2}} [1s_A(1)1s_B(2) \pm 1s_B(1)1s_A(2)] \\ &= \frac{1}{\pi\sqrt{2 \pm 2\Delta^2}} \left[e^{-(r_{1A}+r_{2B})} \pm e^{-(r_{1B}+r_{2A})} \right], \end{aligned} \quad (6.24)$$

waarbij Δ^2 gelijk is aan de overlap integraal

$$\Delta^2 = \iint (1s_A(1)1s_B(2))(1s_B(1)1s_A(2)) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = (1 + r + 1/3r^2) e^{-r}, \quad (6.25)$$

met r in a_0 .

We hebben in hoofdstuk 2 al gezien dat het nemen van de som van de 1-deeltje hyperfijn interacties van de verschillende atomen de eenvoudigste manier is om de hyperfijn interactie in rekening te brengen. Dit komt neer op het verwaarlozen van de overlap, d.w.z. $\Delta=0$. Een betere benadering verkrijgen we door deze overlap wel mee te nemen, en gebruik te maken van de eenvoudige Heitler-London golffuncties. De vier verschillende electron-proton spin interacties hebben alle dezelfde bijdrage, vanwege de symmetrie voor verwisselingen van $1 \leftrightarrow 2$ en $A \leftrightarrow B$. We kunnen ons daarom voor het ruimtelijke deel beperken tot de verwachtingswaarde:

$$\langle \psi_{\pm} | \delta(r_{1A}) | \psi_{\pm'} \rangle = \frac{1}{a_0^3} \frac{\pi}{\pi \sqrt{2 \pm 2\Delta^2} \pi \sqrt{2 \pm' 2\Delta^2}} \left(1 \pm \pm' e^{-\frac{2r}{a_0}} \pm e^{-\frac{2r}{a_0}} \Delta \pm' e^{-\frac{2r}{a_0}} \Delta \right), \quad (6.26)$$

waarin we de factor a_0^3 toegevoegd hebben, die we kwijtgeraakt zijn door r in eenheden a_0 uit te drukken. Zoals eerder gezegd, de proton-proton wisselwerking in de Fermi-contact term verwaarlozen we vanwege de kleine factor μ_p^2 . De electron-electron Fermi-contact term koppelt geen kanalen [10], waardoor we deze ook buiten beschouwing kunnen laten. De hyperfijn interactie term V_{hf}^- , die voor koppeling zorgt tussen $S=1$ en $S=0$, kunnen we schrijven als

$$\begin{aligned} V_{hf}^- &= -\frac{2}{3} \frac{\mu_0 \mu_e \mu_p}{a_0^3} (\underline{\sigma}_1 - \underline{\sigma}_2) \cdot (\underline{\sigma}_A - \underline{\sigma}_B) \langle \psi_+ | \delta(r_{1A}) | \psi_- \rangle \\ &= -\frac{2}{3} \frac{\mu_0 \mu_e \mu_p}{a_0^3} (\underline{\sigma}_1 - \underline{\sigma}_2) \cdot (\underline{\sigma}_A - \underline{\sigma}_B) \langle \psi_- | \delta(r_{1A}) | \psi_+ \rangle \\ &= -\frac{1}{3\pi a_0^3 \sqrt{1 - \Delta^4}} (1 - e^{-2r/a_0}) (\underline{\sigma}_1 - \underline{\sigma}_2) \cdot (\underline{\sigma}_A - \underline{\sigma}_B). \end{aligned} \quad (6.27)$$

Voor de volledigheid geven we ook de V_{hf}^+ uitdrukkingen, hoewel ze onbelangrijk zijn omdat ze alleen diagonale bijdragen in S leveren en dus in het niet vallen bij de singlet en triplet potentialen in het radiële gebied waar ze verschillen van de uitdrukkingen zonder overlap:

$$\begin{aligned} V_{hf}^+ &= -\frac{2}{3} \frac{\mu_0 \mu_e \mu_p}{a_0^3} (\underline{\sigma}_1 + \underline{\sigma}_2) \cdot (\underline{\sigma}_A + \underline{\sigma}_B) \langle \psi_{\pm} | \delta(r_{1A}) | \psi_{\pm} \rangle \\ &= -\frac{1}{3\pi a_0^3 \sqrt{1 \pm \Delta^4}} (1 - e^{-2r/a_0} \pm 2e^{-r/a_0} \Delta) \mu_0 \mu_e \mu_p (\underline{\sigma}_1 + \underline{\sigma}_2) \cdot (\underline{\sigma}_A + \underline{\sigma}_B) \\ &= -\frac{1}{3\pi a_0^3 \sqrt{1 - \Delta^4}} (1 - e^{-2r/a_0} - 2e^{-r/a_0} \Delta) \mu_0 \mu_e \mu_p (\underline{\sigma}_1 + \underline{\sigma}_2) \cdot (\underline{\sigma}_A + \underline{\sigma}_B), \end{aligned} \quad (6.28)$$

voor $S=1$ en 0 voor $S=0$. Merk op dat V_{hf}^+ en V_{hf}^- gegeven worden door de gebruikelijke uitdrukkingen (6.12) zonder de overlap bij kleine r .

De bovenstaande overlap correctie blijkt numeriek een kleine invloed te hebben; bijvoorbeeld een correctie in de zesde decimaal op λ_0 (0.5K) en in de derde decimaal op $(\lambda_1 + \lambda_2)$ (0.5K).

6.7.2 De Wang benadering

Wang heeft gepoogd een betere beschrijving te geven door aan de Heitler-London golffuncties een effectieve r -afhankelijke kernlading toe te voegen. De Heitler-London golffuncties worden dus door Wang vervangen door

$$\begin{aligned}\psi_{\pm} &= \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2\Delta^2}} [1s_A(1)1s_B(2) \pm 1s_B(1)1s_A(2)] \\ &= Z^{\frac{3}{2}}(r) \frac{1}{\pi\sqrt{2 \pm 2\Delta^2}} \left[e^{-Z(r)(r_{1A}+r_{2B})} \pm e^{-Z(r)(r_{1B}+r_{2A})} \right],\end{aligned}\tag{6.29}$$

waarbij $Z(r)$ gelijk is aan de effectieve kernlading, afhankelijk van de kern afstand die in de Born-Oppenheimer benadering constant gehouden wordt. De variatie integraal van Heitler en London wordt als functie van Z geminimaliseerd. Voor de effectieve lading bij de evenwichtsafstand r_e van het H_2 molecuul wordt zo bijv. gevonden $eZ(r_e)=1.166e$. Deze modificatie op de Heitler-London golf functies leidt tot een aanzienlijke verbetering in de evenwichtsafstand en de bindingsenergie [27].

Correcties t.g.v. deze effectieve kernlading zitten o.a. in de vervanging van de term r in (6.27) door $Z(r)r$. Op grond van de geringe invloed van het meenemen van het eerdere overlap effect is niet te verwachten dat bovenstaande wijziging een belangrijke correctie zal opleveren: Als de stap van $Z=1$ naar $Z=\infty$ in (6.25) en (6.26) al zo weinig verschil oplevert, dan is van een stap van 1 naar 1.166 helemaal weinig te verwachten. De overall factor $Z^{3/2}$ in ψ_{\pm} leidt tot een factor Z^3 in V_{hf}^- . De fysische achtergrond van de factor Z^3 is de directe invloed van de kernlading op de kans om een elektron ter plaatse van de kern te vinden. Deze factor Z^3 zou potentieel grote gevolgen kunnen hebben; vooral gezien het oscillatorische gedrag van $\bar{\lambda}_1 + \bar{\lambda}_2$ als functie van r_1 in figuur (6.4). Verder werk zal hier inzicht in moeten verschaffen.

6.7.3 De Rosen benadering

Hetzelfde geldt voor een ander fysisch effect dat de Heitler-London golf functie nog niet bevat: De elektrische polarisatie van het ene atoom door het andere. Rosen [28] heeft een poging gedaan om ook polarisatie in de beschrijving mee te nemen. Deze benadering is een modificatie van de beschrijving van Wang. In deze aanpak wordt de door Wang met een effectieve kernlading gemodificeerde functie $1s_J(i)$ vervangen door de functie $1s_J(i) + \sigma 2p_J(i)$. Hierin is $2p_J(i)$ de waterstof $2p$ orbitaal van electron i rond kern J , en σ een r -afhankelijke 'bijmengings'-factor. De range van de $2p$ -orbitaal is minstens twee keer zo groot als de range van de $1s$ -orbitaal, waardoor de overlap van de electron wolk t.o.v. de andere kern bij deze beschrijving groter is, wat kan leiden tot een groter effect voor de hyperfijn interactie. De effectieve kernladingen $eZ^1(r)$ in $1s$ en $eZ^2(r)$ in $2p$ worden door Rosen verondersteld verschillend te zijn. Uit de berekeningen van Rosen volgen een effectieve kernlading $eZ^1(r_e) = 1.190e$ en bijmenging $\sigma(r_e) = 0.10$.

Ook het effect van deze polarisatie zal in verder werk moeten blijken.

Reeds ongeveer 10 jaar is het mogelijk de elektronen golf functie van het H_2 systeem bij elke r exact uit te rekenen [29, 30]. Op deze berekeningen zijn de door ons gebruikte singlet en triplet potentialen gebaseerd. Een stap in deze richting was de aanpak van James en Coolidge [31]. Het ligt voor de hand ook te proberen of we met zulke exacte golf functies de factoren $a_{hf}^+(r)$ en $a_{hf}^-(r)$ kunnen berekenen en vervolgens die te gebruiken in een gekoppelde kanalen aanpak.

6.8 Frequentie verschuiving aan de wand

De wand van de maser-cavity speelt een erg belangrijke rol bij de maser-werking en de stabiliteit van de frequentie. De waterstof atomen in de cavity botsen vaak met de wand (gemiddeld zeker 10^4 keer). De precederende atomaire spins moeten vrijwel ongemoeid worden gelaten door de wand botsingen. Het is echter ook mogelijk dat waterstof atomen gedurende een zekere tijd geadsorbeerd worden. Attractieve van der Waals krachten tussen de waterstof atomen en de wand zorgen voor een gebonden toestand met bindingsenergie E_b . De overgangsfrequentie ω_{ac} wordt aan de wand verstemd met een bedrag $\Delta\omega_s = 2\pi(-49 \pm 2)$ kHz [8]. De fysische achtergrond hiervan is de verschuiving van de 1s electron wolk van het H- atoom tijdens de botsing met een He- atoom onder invloed van het Pauli principe, waardoor de Fermi-contact term wordt beïnvloed, d.w.z. de kans om het electron ter plaatse van de kern te vinden. Zie hiervoor ook de hyperfijn interactie in hoofdstuk 3. Voor dichtheden zoals die in de maser heersen geldt voor de relatie tussen de oppervlakte dichtheid van de geadsorbeerde atomen en de dichtheid in de bulk [8]:

$$n_s = n_H \Lambda \exp \left[\frac{E_b}{kT} \right], \quad (6.30)$$

met $\Lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{m_H kT}}$ de thermische de Broglie golflengte. De verhouding van de gemiddelde aaneengesloten verblijfsduur aan de wand τ_s en de gemiddelde aaneengesloten verblijfsduur in het volume τ_v wordt gegeven door de verhouding van het totale aantal waterstof atomen in de gebonden toestand en het aantal atomen in de bulk. Met een oppervlak A en een volume V volgt

$$\frac{\tau_s}{\tau_v} = \frac{n_s A}{n_H V} = \frac{A}{V} \Lambda \exp \left[\frac{E_b}{kT} \right]. \quad (6.31)$$

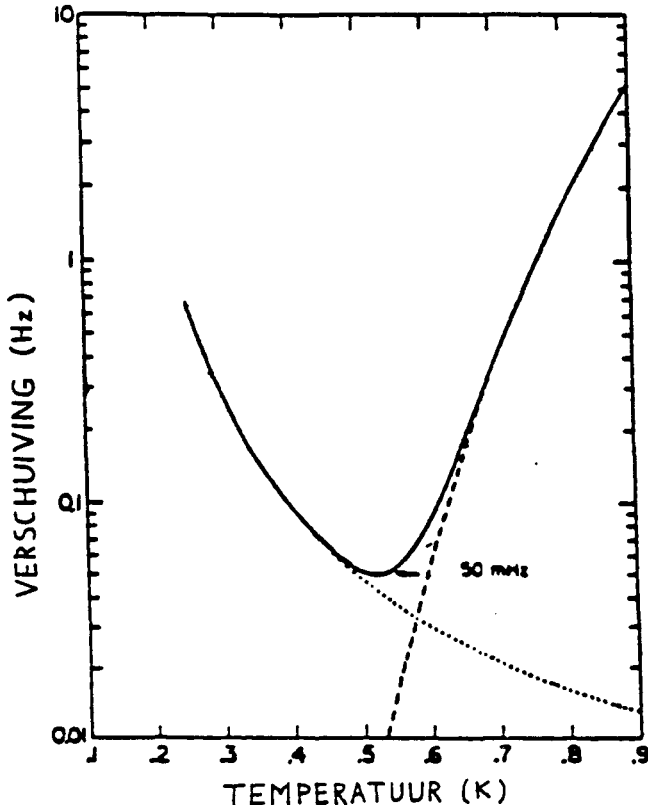
Voor de effectieve frequentie verschuiving door de wand adsorpties geldt nu [8]:

$$\Delta\omega_{\text{wand}} \approx \Delta\omega_s \frac{\tau_s}{\tau_v} = \Delta\omega_s \frac{A}{V} \Lambda \exp \left[\frac{E_b}{kT} \right]. \quad (6.32)$$

Om dit effect zo klein mogelijk te laten zijn moet ook de bindingsenergie E_b zo klein mogelijk zijn. Vloeibaar ^4He met de lage bindingsenergie $E_b = 1\text{K}$ blijkt experimenteel een geschikte wandbedekker te zijn. Toch zou deze zgn. wandverschuiving ('wallshift') een funeste invloed hebben op de frequentie stabiliteit van de cryogene H-maser via de niet te vermijden temperatuur fluctuaties, ware het niet dat de keuze van een 'slimme' temperatuur ($T=0.55\text{K}$) het mogelijk maakt om de temperatuur-afgeleide van $\Delta\omega_{\text{wand}}$ weg te laten vallen tegen een ander effect, n.l. de botsingen van H-atomen met verdampte He-atomen. Terwijl $\Delta\omega_{\text{wand}}$ afneemt met toenemende T neemt $\Delta\omega_{\text{bulk}}$ t.g.v. deze laatste botsingen juist toe met T , omdat de dichtheid van verdampte He-atomen toeneemt met de temperatuur. Dit veroorzaakt dan ook een grote door botsingen geïnduceerde frequentie verschuiving. De totale temperatuur afhankelijke frequentie verschuiving t.g.v. het helium wordt dan gegeven door

$$\Delta\omega_{\text{He}} = n_{\text{He}} \delta_{\text{He}} + \Delta\omega_s \frac{A}{V} \Lambda \exp \left[\frac{E_b}{kT} \right]. \quad (6.33)$$

Zoals blijkt uit figuur (6.15) is er een extremum bij $T=0.55\text{K}$, waardoor bij deze waarde de gevoeligheid voor temperatuur fluctuaties 0 zal zijn.



Figuur 6.15: Illustratie van optimale temperatuur voor maser. Er wordt een compromis gesloten tussen de wisselwerking van waterstof-atomen met helium-atomen aan de wand en in het volume van de opslagbol.

De geadsorbeerde H-atomen bewegen langs de wand en kunnen zodoende ook met elkaar botsen, wat weer een extra frequentie verschuiving tot gevolg zal hebben. We zullen hier de (on)mogelijkheid van deze verklaring voor de discrepantie bespreken. We kunnen bij benadering de botsingen aan de wand opvatten als 2-dimensionale botsingen. De gebruikelijke hoekafhankelijke ontwikkeling naar sferische harmonischen, gekarakteriseerd met quantumgetallen l en m wordt nu vervangen door een ontwikkeling naar circulaire harmonischen met quantumgetal m , analoog aan l in de 3-dim. botsing. Een gedetailleerde beschrijving hiervan wordt gegeven in [10].

De bijdrage van de frequentie verschuiving aan de wand tot de totale frequentie verschuiving door botsingen wordt gegeven door

$$\Delta\omega_{\text{coll}} = \frac{\tau_s}{\tau_v} \Delta\omega_{w,\text{coll}}. \quad (6.34)$$

Analoog aan de 3-dim. frequentie verschuiving kunnen we frequentie verschuivings-werkzame 'lengten' definiëren zodat geldt

$$\Delta\omega_{w,\text{coll}} = n_s \langle v \rangle [(\rho_{cc} - \rho_{aa})\lambda_0^s + (\rho_{cc} + \rho_{aa})\lambda_1^s + \lambda_2^s]. \quad (6.35)$$

We veronderstellen dat λ_0^s geen rol speelt vanwege de cavity tuning. Uit tabel (3.1) volgt samen met het bovenstaande dat voor het verklaren van de discrepantie moet gelden:

$$\left(\frac{\tau_s}{\tau_v}\right)^2 \frac{V}{A} n_H \langle v \rangle [(\rho_{cc} + \rho_{aa})\lambda_1^s + \lambda_2^s] = n_H \langle v \rangle [2.2 - -2.04] 10^{-18}, \quad (6.36)$$

waarbij $n_H \langle v \rangle [2.2 - -2.04] \times 10^{-18}$ gelijk is aan de discrepantie. Bij $T=0.5\text{K}$ geldt $\tau_s/\tau_v = 2.68 \times 10^{-6}$, waarbij gebruik gemaakt is van de specifieke oppervlakte/volume verhouding van

de maser die voor het experiment gebruikt is [8]. Verder veronderstellen we $\rho_{cc} + \rho_{aa} = 1/2$. Dan volgt:

$$\left(\frac{\tau_s}{\tau_v}\right)^2 \frac{V}{A} \frac{1}{4} \frac{2\pi}{k} \text{Im} \left[\sum_{m \text{ even}} \left(S_{\{aa\},\{aa\}}^m S_{\{ac\},\{ac\}}^{*m} - 1 \right) + \sum_{m \text{ even}} \left(S_{\{ac\},\{ac\}}^m S_{\{cc\},\{cc\}}^{*m} - 1 \right) - 2 \sum_{m \text{ oneven}} \left(S_{\{ad\},\{ad\}}^m S_{\{cd\},\{cd\}}^{*m} - 1 \right) \right] = 4.2 \times 10^{-18}. \quad (6.37)$$

Indien we deze vergelijking uitwerken verkrijgen we

$$\text{Im} \left[\sum_{m \text{ even}} \left(S_{\{aa\},\{aa\}}^m S_{\{ac\},\{ac\}}^{*m} - 1 \right) + \sum_{m \text{ even}} \left(S_{\{ac\},\{ac\}}^m S_{\{cc\},\{cc\}}^{*m} - 1 \right) - 2 \sum_{m \text{ oneven}} \left(S_{\{ad\},\{ad\}}^m S_{\{cd\},\{cd\}}^{*m} - 1 \right) \right] = 1.1 \times 10^6. \quad (6.38)$$

Omdat slechts enkele m-waarden effectief zullen bijdragen aan deze frequentie verschuiving zien we dat de unitariteits limiet van de S-matrix elementen hier overschreden wordt, waardoor we een oplossing voor de discrepantie m.b.v. botsingen aan de wand kunnen uitsluiten.

6.9 Magnetische dipool interactie

6.9.1 Discrepantie versus dipool interactie

De invloed van de magnetische dipool interactie werd altijd als een te verwaarlozen effect beschouwd [3], omdat de invloed van deze interactie op de S-matrix elementen grofweg een factor 10^3 kleiner is dan de exchange effecten. Toch zijn er argumenten waarom het verwaarlozen van de dipool interactie onverantwoord zou kunnen zijn. Voor koude botsingen zijn voornamelijk s-golf botsingen van belang. Daarom worden bij de berekening van de frequentie verschuivingen hooguit partiele golven met $l=2$ meegenomen. De magnetische dipool wisselwerking heeft echter een lange dracht, i.t.t. de exchange interactie. Uit hoofdstuk 4 volgt dat voor de ($T \rightarrow 0$) limiet frequentie verschuivingen alleen afkomstig zijn van verstrooiing in voorwaartse richting, dus van interferentie tussen verstrooide en onverstrooide golven. Deze interferentie treedt op over een groot gebied om het strooi centrum.

In [5] en [4] waarin de waterstof discrepanties experimenteel aan het licht gekomen zijn wordt gesproken over een grote gevoeligheid t.a.v. het grote afstand gedrag bij waterstof botsingen. Hier wordt geopperd dat er daarom mogelijk fouten zitten in de potentialen voor grote afstanden.

Bovendien, zoals blijkt uit hoofdstuk 3, tredt de discrepantie met name op bij de frequentie verschuivings werkzame doorsnede $\frac{1}{2}\bar{\lambda}_1 + \bar{\lambda}_2$, die echter ongeveer een factor 10^3 kleiner is dan $\bar{\lambda}_0$, zodat de dipool interactie zeker geen vergelijkbare bijdrage tot de frequentie verschuiving hoeft te hebben als de exchange interactie, maar wel een vergelijkbaar effect (2 keer zo groot en tegengesteld teken) op $\frac{1}{2}\bar{\lambda}_1 + \bar{\lambda}_2$ moet hebben.

Met een eenvoudige afschatting kunnen we de lange afstand invloed van de dipool interactie illustreren, aannemend (foutief uiteraard), dat deze de vorm c/r^3 zou hebben. Indien we gebruik maken van de Born-benadering [12], die geldt voor grote l waarden, vinden we voor de fase verschuiving δ_l [12]:

$$\delta_l = -\frac{2m}{\hbar^2}k \int_0^\infty j_l^2(kr)V(r)r^2 dr = -\frac{2m}{\hbar^2}k \int_0^\infty j_l^2(kr)\frac{c}{r} dr = -\frac{2m}{\hbar^2} \frac{ck}{2l(l+1)}. \quad (6.39)$$

Hier zijn $j_l(kr)$ de sferische Bessel functies. Voor voldoende grote l is δ_l klein genoeg voor de benadering $\sin \delta_l = \delta_l$ en $\cos \delta_l = 1$. Indien we nu gebruik maken van de uitdrukking voor de verstrooiingsamplitude

$$f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l P_l(\cos \theta), \quad (6.40)$$

dan volgt voor het reële deel van deze amplitude, waarin we geïnteresseerd zijn als het gaat om frequentie verschuivingen :

$$\text{Re}[f(\theta)] \approx -\frac{2mc}{\hbar^2} \sum_l \frac{2l+1}{2l(l+1)} P_l(\cos \theta). \quad (6.41)$$

We zien dat bij voorwaartse verstrooiing, waarbij $\theta = 0$, en dus $P_l(1) = 1$, de verstrooiingsamplitude divergeert. We zien dus dat een lange dracht gepaard gaat met een grote voorwaartse verstrooiingsamplitude. Natuurlijk hoeft $f(0)$ voor een niet-isotrope interactie als de dipool interactie niet echt ∞ te zijn, maar er is voldoende aanleiding om de magnetische dipool

interactie nader te onderzoeken, gezien de bovengenoemde belangrijke rol van voorwaartse verstrooiing bij de frequentie verschuiving t.g.v. koude botsingen.

We doen nu een poging de voorwaartse verstrooiingsamplitude te berekenen voor de magnetische dipool interactie, rekening houdend met de hoekafhankelijkheid daarvan. De sterkste van de betrokken magnetische dipool-interacties is die tussen de twee electron spins:

$$V_{ee}^{dip} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \mu_e^2 \frac{3(\underline{\sigma}_1 \cdot \underline{r}_{12})(\underline{\sigma}_2 \cdot \underline{r}_{12}) - r_{12}^2(\underline{\sigma}_1 \cdot \underline{\sigma}_2)}{r_{12}^5}. \quad (6.42)$$

Een soortgelijke uitdrukking is geldig voor de vier mogelijke electron-proton magnetische interacties :

$$V_{ep}^{dip} = +\frac{\mu_0}{4\pi} \mu_e \mu_p \sum_{i=1,2; J=A,B} \frac{3(\underline{\sigma}_i, \underline{r}_{iJ})(\underline{\sigma}_J, \underline{r}_{iJ}) - r_{iJ}^2(\underline{\sigma}_i, \underline{\sigma}_J)}{r_{iJ}^5}. \quad (6.43)$$

De dipool operator is uit te drukken in een som van sferische harmonischen, en luidt dan:

$$V_{kl}^{dip} = (\pm)_{kl} \frac{\mu_0 \mu_k \mu_l}{4\pi r_{kl}^3} (4\pi/5)^{1/2} \sum_{\mu=-2}^2 (-)^\mu \Sigma_{2,-\mu}(kl) Y_{2\mu}(\hat{r}_{kl}), \quad (6.44)$$

waarbij k en l staan voor zowel electronen als protonen. Hier zijn $\Sigma_{2,-\mu}(kl)$ de sferische componenten van een irreducibele tensoroperator van rang 2 [10], opgebouwd uit een tweetal spinvectoren.

Door over te gaan op een quantisatie-as voor μ langs de internucleaire as, geldt dat op grond van axiale symmetrie van de Heitler-London toestanden alleen de Y_{20} term een bijdrage heeft. Dan volgt dus:

$$V_{kl}^{dip} = (\pm)_{kl} \frac{\mu_0 \mu_k \mu_l}{4\pi r_{kl}^3} (4\pi/5)^{1/2} \Sigma_{2,0} Y_{20}(kl)(\hat{r}_{kl}). \quad (6.45)$$

Zoals blijkt uit hoofdstuk 3 kunnen we de spintoestanden van de grondtoestand van het waterstof atoom voor lage magneetvelden in goede benadering geven door

$$\begin{aligned} |a\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} |\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow\rangle, \\ |b\rangle &= |\uparrow\uparrow\rangle, \\ |c\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} |\uparrow\uparrow + \downarrow\downarrow\rangle, \\ |d\rangle &= |\uparrow\downarrow\rangle. \end{aligned} \quad (6.46)$$

We zullen nu de dipool overgangen selecteren die op grond van de quantum Boltzmann vergelijking kunnen bijdragen aan frequentie verschuivingen. Hierbij passen we allereerst de gecombineerde eis van energiebehoud en diagonaliteit in de impuls toe (door Koelman [3] 'elasticiteits'-voorwaarde genoemd). Bij voorwaartse verstrooiing resulteert dat voor het f -deel in $\epsilon_\kappa + \epsilon_\lambda - \epsilon_\mu - \epsilon_\nu = 0$, en voor het f^* deel in $\epsilon_{\kappa'} + \epsilon_\lambda - \epsilon_\mu - \epsilon_\nu = 0$. We stellen $\kappa = c$ en $\kappa = a$. Dit levert voor het f -deel de overgangen op in tabel (6.1), en voor het f^* -deel

<i>f</i> -deel	dichtheidsmatrices
cc ← cc	$\rho_{ca}\rho_{cc}$
ca ← ac	$\rho_{aa}\rho_{ca}$
ca ← ca	$\rho_{ca}\rho_{aa}$
cb ← bc	$\rho_{ba}\rho_{cb}$
cb ← cb	$\rho_{ca}\rho_{bb}$
cd ← dc	$\rho_{da}\rho_{cd}$
cd ← cd	$\rho_{ca}\rho_{dd}$

Tabel 6.1: Overgangen die kunnen bijdragen aan frequentie verschuivingen in voorwaartse richting voor het deel lineair in *f*.

<i>f</i> *-deel	dichtheidsmatrices
ac ← ac	$\rho_{ca}\rho_{cc}$
aa ← aa	$\rho_{ca}\rho_{aa}$
ac ← ca	$\rho_{cc}\rho_{ca}$
ab ← ab	$\rho_{ca}\rho_{bb}$
ab ← ba	$\rho_{ab}\rho_{ba}$
ad ← ad	$\rho_{ca}\rho_{dd}$
ad ← da	$\rho_{cd}\rho_{da}$

Tabel 6.2: Overgangen die kunnen bijdragen aan frequentie verschuivingen in voorwaartse richting voor het deel lineair in *f**.

de overgangen in tabel (6.2). In beide gevallen staan ook de bijbehorende producten van dichtheids matrix elementen in het rechter lid vermeld.

Vervolgens brengen we in rekening dat

$$\Sigma_{2,0}(kl) = 2\sigma_k^{z'}\sigma_l^{z'} - \sigma_k^{x'}\sigma_l^{x'} - \sigma_k^{y'}\sigma_l^{y'} = 2\sigma_k^{z'}\sigma_l^{z'} - \frac{1}{2}(\sigma_k^{+'}\sigma_l^{-'} + \sigma_k^{-'}\sigma_l^{+'}), \quad (6.47)$$

waarin de accenten componenten aanduiden t.o.v. een met de internucleaire as ($=z'$) meedraaiend assenstelsel. De matrix elementen van V^{dip} bevatten dientengevolge producten van 1-deeltjes spin matrix elementen. Van deze laatste zijn echter op grond van de structuur van de toestanden (6.46) sommige gelijk aan 0 bij $B = 0$ (en verwaarloosbaar bij de feitelijke kleine B):

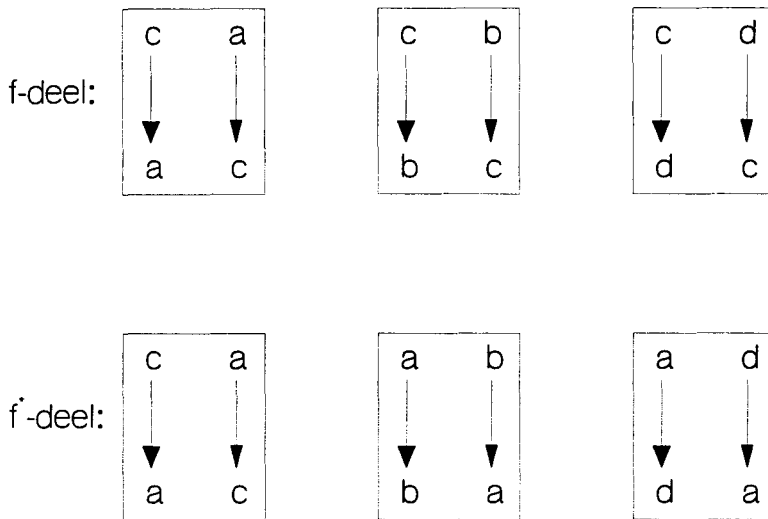
$$\langle a|\underline{\sigma}|a\rangle = \langle c|\underline{\sigma}|c\rangle = 0. \quad (6.48)$$

Tevens verwaarlozen we alle coherenties anders dan c-a, omdat alleen deze resonant is in de cavity. Daardoor houden we voor de voorwaartse richting de overgangen over die in figuur (6.16) zijn weergegeven. Essentieel voor de verdere overwegingen is dat alleen elastische botsingen overblijven.

We maken nu gebruik van de Vlakke Golf Born Benadering (Plane Wave Born Approximation, PWBA). Dit houdt in dat de dipool overgangsamplitude met 1^e orde storingsrekening wordt bepaald, waarbij voor de ongestoorde ruimtelijke golffuncties vlakke golven worden genomen. Deze benadering is alleen geldig op grote afstand van het strooicentrum, en dus geldig in het gebied waar een eventuele grote bijdrage van de dipool interactie aan de frequentie verschuiving te verwachten is. Als magnetische bijdrage aan de T-matrix volgt dan:

$$T_{\alpha\beta}^{PWBA}(\underline{k}_a, \underline{k}_b) = \langle e^{i\underline{k}_a \cdot \underline{r}}, \alpha | H_{ij} | e^{i\underline{k}_b \cdot \underline{r}}, \beta \rangle. \quad (6.49)$$

α en β staan hier voor interne twee-deeltjes toestanden. Echter voor voorwaartse verstrooiing geldt exact $\underline{k}_a = \underline{k}_b$ waardoor het hoekafhankelijke deel van de integraal (6.49) in de integrand slechts sferische harmonischen van de orde 2 heeft, zodat deze de waarde 0 oplevert. Er is dus geen bijdrage van de dipool interactie aan verstrooiing in voorwaartse richting t.g.v. het grote bereik van deze interactie, in tegenstelling tot wat je op grond van de overwegingen in het eerste deel van deze paragraaf zou verwachten. De oplossing voor de discrepantie lijkt dus niet in het grote bereik van de magnetische dipool interactie gelegen te zijn.



Figuur 6.16: Schematische weergave van de dipool overgangen die op grond van de quantum Boltzmann vergelijking t.g.v. voorwaartse verstrooiing frequentie verschuivingen kunnen opleveren.

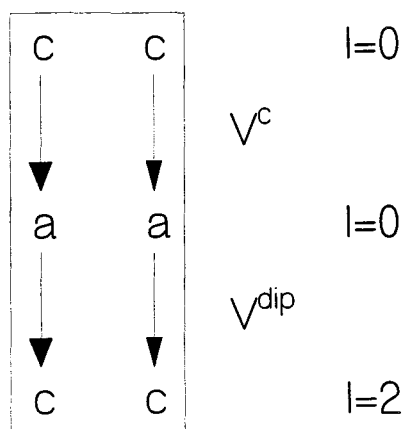
6.9.2 Bijdragen van magnetische dipool interactie bij kleine l

In de vorige paragraaf hebben we gekeken naar de invloed op botsingen van de dipool interactie op grote afstanden, waar de centrale (exchange) interactie geen rol speelt, d.w.z. voor grote l . We hebben gezien dat, tegen de verwachtingen in, geen grote bijdrage resulteert in de voorwaartse richting en zeker geen divergerende bijdrage. In deze paragraaf wordt nagegaan of misschien een significante bijdrage te verwachten is van de magnetische dipool interactie bij kleine l waarden, in dit geval niet noodzakelijk in de voorwaartse richting. Twee overwegingen brengen ons ertoe dit te onderzoeken.

In [16] zijn de overgangsrates voor de belangrijkste dipool en exchange overgangen voor

S -deel	S^* -deel	dichtheidsmatrices
ai ← aa	ci ← ca	$\rho_{ca}\rho_{aa}$
ai ← ab	ci ← cb	$\rho_{ca}\rho_{bb}$
ai ← ac	ci ← cc	$\rho_{ca}\rho_{cc}$
ai ← ad	ci ← cd	$\rho_{ca}\rho_{dd}$
ai ← aa	ci ← ac	$\rho_{aa}\rho_{ca}$
ai ← ba	ci ← bc	$\rho_{bb}\rho_{ca}$
ai ← ca	ci ← cc	$\rho_{cc}\rho_{ca}$
ai ← da	ci ← dc	$\rho_{dd}\rho_{ca}$

Tabel 6.3: Overgangen die kunnen bijdragen aan frequentie verschuivingen in termen van S -matrix elementen. De index i staat voor een willekeurige toestand $|a\rangle$, $|b\rangle$, $|c\rangle$ of $|d\rangle$.



Figuur 6.17: Schematische weergave van een twee-staps proces dat kan optreden door samenwerking van de centrale en dipool interactie

waterstof berekend, in de limiet $T \rightarrow 0$. Hieruit blijkt dat de sterkste dipool rates ongeveer een factor 10^3 kleiner zijn dan de sterkste exchange rates. De discrepantie bij de frequentie verschuivings werkzame doorsnede $\frac{1}{2}\bar{\lambda}_1 + \bar{\lambda}_2$ is echter ook een factor 10^3 kleiner dan $\bar{\lambda}_0$, waardoor de mogelijkheid bestaat dat de dipool interactie op deze manier toch nog voor een verklaring van de $\frac{1}{2}\bar{\lambda}_1 + \bar{\lambda}_2$ discrepantie zou kunnen zorgen.

Een tweede overweging heeft betrekking op de verbodsregel $\langle a|\underline{\sigma}|a\rangle = \langle c|\underline{\sigma}|c\rangle = 0$ in de vorige paragraaf waardoor geen zuivere dipoolbijdrage mogelijk was aan de frequentie verschuivingen. Bij kleine l waarden kan nu ook de centrale interactie meedoen. Dit zou het mogelijk maken dat in een twee-stapsproces toch in totaal van bijv. a naar a gegaan wordt via een centrale interactie stap van a naar c en /'e/'en dipool stap van c naar a . In figuur (6.17) is schematisch zo'n proces weergegeven.

In de vorige paragraaf hebben we de frequentie verschuivingsbijdragen in de voorwaartse richting t.g.v. overgangen die alleen met de dipool interactie mogelijk zijn, geselecteerd m.b.v. de quantum Boltzmann vergelijking in de impuls basis. We zullen dit nu doen met de vergelijking in de impulsmoment basis.

In tabel (6.3) staan alle overgangen die resulteren na toepassing van de elasticiteitsvoorwaarde en de verwaarlozing van alle coherenties anders dan c-a. Na toepassing van (6.48) en de selectieregels voor de centrale interactie komen we uit op de volgende drie λ_ν werkzame doorsneden, waar alle interferentie processen tussen dipool interactie en centrale interactie mee beschreven worden:

$$\lambda_a = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l'm'} \sum_{lm} \left[S_{\{aa\},\{aa\}}^{lm,l'm'} S_{\{ac\},\{ac\}}^{*lm,l'm'} - 1 \right], \quad (6.50)$$

$$\lambda_c = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l'm'} \sum_{lm} \left[S_{\{ac\},\{ac\}}^{lm,l'm'} S_{\{cc\},\{cc\}}^{*lm,l'm'} - 1 \right],$$

$$\lambda_d = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l'm'} \sum_{lm} 2S_{\{ab\},\{ad\}}^{lm,l'm'} S_{\{cb\},\{cd\}}^{*lm,l'm'} + [S_{\{ad\},\{ad\}}^{lm,l'm'} S_{\{cd\},\{cd\}}^{*lm,l'm'} - 1].$$

In vergelijking met de frequentie verschuivings werkzame doorsneden waarbij alleen de centrale interactie is inbegrepen, zie (3.13), zijn er enkele verschillen. Hier dragen ook inelastische S-matrix elementen bij aan de frequentie verschuiving. De baan impulsmoment quantum getallen l' en l voor en na de botsing zijn niet meer noodzakelijk hetzelfde, en vanwege selectie regels van de dipool interactie geldt

$$l' = l - 2, \quad l' = l \quad \text{of} \quad l' = l + 2. \quad (6.51)$$

Gezien de lage temperatuur $T=0.5\text{K}$ in de maser hebben we ons beperkt tot $l=0$ en $l=2$.

Van de S-matrix elementen $S_{\{aa\},\{aa\}}^{00,20}$ en $S_{\{aa\},\{aa\}}^{20,00}$ kunnen we op voorhand al zeggen dat deze 0 zijn. Zo geldt:

$$S_{\{aa\},\{aa\}}^{*20,00} \sim \sum_{\{\alpha,\beta\}} \langle \{a, a\} | V_d | \{\alpha, \beta\} \rangle \langle \{\alpha, \beta\} | V_c | \{a, a\} \rangle, \quad (6.52)$$

waarbij gesommeerd wordt over alle andere toestanden $\{\alpha, \beta\}$. Dat deze uitdrukking gelijk aan 0 is kunnen we inzien door gebuik te maken van de notatie $((f_1, f_2)FM_F; lm)$ en van het Wigner-Eckart theorema. In termen van de bekende Wigner representaties $D^{(l)}$ voor 3-dim. draaigroepen kunnen we zeggen dat de centrale interactie transformeert volgens $D^{(0)}$ zowel onder draaiingen van de baan vrijheidsgraden als onder draaiingen van de spin vrijheidsgraden. De magnetische dipool operator bestaat uit twee tensor operatoren, een werkend op de baan- en een werkend op de spinruimte, beide van rang twee. Beide transformeren volgens de $D^{(2)}$ representatie. Het Wigner-Eckart theorema stelt dat matrix-elementen alleen ongelijk 0 kunnen zijn indien de representatie van de eind toestand bevat is in het directe product van de representaties van de operator en begin toestand. De toestanden gekarakteriseerd met spin quantum getallen (F, M_F) en baan quantum getallen (l, m) transformeren voor de spinruimte als $D^{(F)}$ en voor de baanruimte als $D^{(l)}$. De meest rechtse toestand $\{a, a\}$ in (6.52) heeft een impulsmoment structuur $((00)00; 00)$, waardoor $\{\alpha, \beta\}$ noodzakelijk een structuur $((11)00; 00)$ moet hebben (er geldt noodzakelijk $f_1 = f_2 = 1$ voor $\{\alpha, \beta\}$, omdat dipool overgangen waarbij α of β gelijk is aan a niet mogelijk zijn). Het directe product $(D^{(2)} \times D^{(0)})$ van de spin-representaties van $\{\alpha, \beta\}$ en de dipool operator bevat na uitreduceren niet de spin representatie $D^{(0)}$ van de linkse $\{a, a\}$ toestand, waardoor op grond van het Wigner-eckart theorema dit S-matrix element gelijk is aan 0.

We kunnen alle extra bijdragen in de frequentie verschuivings werkzame doorsneden (6.50) t.o.v. de oude uitdrukkingen (3.13) in drie categorieën verdelen:

- Dipool bijdrage aan λ_d t.g.v. $\{a, d\} \rightarrow \{a, b\}$ en $\{c, d\} \rightarrow \{c, b\}$ botsingen,
- Twee-staps bijdrage aan λ_d t.g.v. $\{a, d\} \rightarrow \{a, d\}$ en $\{c, d\} \rightarrow \{c, d\}$ botsingen,
- Twee-staps bijdrage aan λ_c t.g.v. $\{c, a\} \rightarrow \{c, a\}$ en $\{c, c\} \rightarrow \{c, c\}$ botsingen.

De eerste twee bijdragen geven een frequentie verschuiving evenredig met n_d , en de laatste met n_c .

λ_0	$\lambda_1 + \lambda_2$	$\Delta\text{Im}(\lambda_c)$ (2-st.)	$\Delta\text{Im}(\lambda_d)$ (2-st.)	$\Delta\text{Im}(\lambda_d)$ (dip)
$-1.41 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$	$-2.21 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$	$-1.03 \times 10^{-23} \text{ cm}^2$	$-1.19 \times 10^{-25} \text{ cm}^2$	$-1.03 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$

Tabel 6.4: *Frequentie verschuivingswerkzame doorsneden t.g.v. de centrale interactie en de extra bijdragen veroorzaakt door de dipool interactie (onderverdeeld in twee-staps en directe dipoolbijdragen).*

We hebben bij een relatieve kinetische energie van 0.5K ($E_{kin}/k_B=0.5\text{K}$) met behulp van een gekoppeld kanalen programma voor waterstof alle relevante S-matrix elementen berekend, om een indicatie te krijgen van de extra verandering in de frequentie verschuivingen. De frequentie verschuivings werkzame doorsneden λ_ν zijn dus niet gemiddeld over een temperatuur verdeling. In tabel (6.4) zijn deze bijdragen vergeleken met de frequentie verschuivings werkzame doorsneden λ_0 en $\lambda_1 + \lambda_2$ t.g.v. de centrale interactie bij dezelfde energie.

We zien op grond van deze gegevens dat we met deze bijdragen zeker niet in staat zijn om de discrepanties te verklaren. Zelfs de grootste van deze drie, de bijdrage aan $\text{Im}(\lambda_c)$, is een factor 10^5 kleiner dan $\lambda_1 + \lambda_2$. Bovendien hebben ze het verkeerde teken. Zoals we aanvankelijk dachten dat de dipool interactie voor een niet te verwaarlozen bijdrage zou kunnen zorgen, zo blijkt nu dat zelfs een veel kleinere correctie De extra bijdrage blijkt dus zelfs nog kleiner te zijn dan we op grond van de verhouding exchange rates / dipool rates verwachtten. Uit de analyse van de numerieke gegevens blijkt dat dit komt doordat de bijdragen van de twee overgangen $\{c\alpha\} \rightarrow \{c\beta\}$ en $\{a\alpha\} \rightarrow \{a\beta\}$ in één product van S-matrix elementen elkaar voor een groot deel compenseren.

Tot slot vermelden we hier nog een mogelijke verklaring voor de discrepanties die in het voorgaande niet aan de orde is geweest. Het zou kunnen zijn dat de invloed van de magnetische dipool interactie aanzienlijk sterker wordt doordat via een resonantie in het botsingsproces de atomen heel lang bij elkaar blijven. Dan heeft elk van de spins voldoende tijd om rond het momentane \underline{B} -veld van de andere spin te precederen. In het voorafgaande zijn resonanties al eerder genoemd, zowel voor Cs als voor H, maar nog niet in verband met de dipool interactie.

In het geval van het H+H systeem is de ligging van resonanties zeer nauwkeurig bekend [25]. De enige resonantie die in de buurt van het gebied van lage botsings energie bestaat, is de $(v,l)=(14,4)$ $S=0$ resonantie, maar omdat $l=4$ botsingen erg onwaarschijnlijk zijn, heeft deze resonantie een verwaarloosbaar effect [3]. Dit geldt indien we alleen de centrale interactie beschouwen. Via de dipool interactie ontstaan extra mogelijkheden. De atomen zouden elkaar kunnen naderen in een $l=2$ kanaal met een lagere centrifugaal barrière. Eenmaal binnen de barrière zouden de atomen een overgang naar $l=4$ kunnen ondergaan, Geïnduceerd door V^{dip} . Dit zou de $(14,4)$ resonanties met $S=0$ direct kunnen aanslaan via de elektron-proton termen van V^{dip} , of indirect via de sterkere elektron-elektron term van V^{dip} (selectieregel: $S=1 \rightarrow S=1$) in combinatie met een V_{hf}^- overgang van $S=1$ naar $S=0$.

Uit gekoppelde-kanalen berekeningen waarbij $l=4$ kanalen worden meegenomen, zal moeten blijken of de resonantie op deze manier voldoende zal worden aangeslagen om de discrepanties te kunnen verklaren.

Hoofdstuk 7

Conclusies

Aanleiding voor dit afstudeerwerk waren (vermoedelijke) discrepanties die aan het licht gekomen zijn bij experimenten met de cesium-fontein klok en bij experimenten met atomair waterstof. De belangrijkste resultaten zijn:

- We hebben nieuwe uitdrukkingen afgeleid voor de frequentie verschuivingen en voor de longitudinale relaxatie tijd, gebaseerd op de quantum Boltzmann vergelijking:
 - Duidelijk komt hier naar voren de verschillende invloed van voor- en zijwaartse verstrooiing op de frequentie verschuivingen. Voor heel lage temperaturen zijn de frequentie verschuivingen alleen een gevolg van verstrooiing in voorwaartse richting.
 - Met behulp van een golfpakketten beschrijving is een fysisch inzichtelijke afleiding van deze frequentie verschuivingen gegeven, gebaseerd op het fictieve spin- $\frac{1}{2}$ formalisme. Hiermee is met name de interferentie van doorgaande vlakke golf en verstrooide bolgolf in de voorwaartse richting te begrijpen. Het resultaat bevestigt de frequentie verschuivingen volgens de quantum Boltzmann vergelijking.
 - Voor de longitudinale relaxatietijd hebben we een meer rigoreuze uitdrukking afgeleid dan gehanteerd door Hayden en Hardy.
- De discrepanties bij atomair waterstof kunnen niet verklaard worden met verbeterde singlet en triplet potentialen.
- We hebben de mogelijkheid tot verbetering van de niet-diagonale potentiaal onderzocht:
 - De magnetische dipool interactie tussen de valentie elektronen van de botsende atomen.
 - Correcties op de tot nu toe gebruikte vorm van de hyperfijn interactie in het H+H systeem: De som van de atomaire hf interacties.

Het is tot nu toe niet mogelijk gebleken om via wijzigingen van deze interacties die voor koppeling zorgen de discrepanties te elimineren.

- Het is niet mogelijk gebleken een verklaring te vinden op basis van botsingen aan de wand van de H-maser.
- Er zijn enkele suggesties geformuleerd voor verder werk gericht op het verklaren van de discrepanties.

Bibliografie

- [1] K. Gibble and S. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1771 (1993)
- [2] S.B. Crampton, W.D. Phillips and F.M. Pipkin, *Bull. Am. Soc.* **23**, 86 (1978)
- [3] J.M.V.A. Koelman, *New directions in the theory of spin-polarized atomic hydrogen and deuterium*,
- [4] M.E. Hayden, M.D. Hürlimann and W.N. Hardy, *Phys. Rev.* **53**, 1589 (1996)
- [5] M.E. Hayden and W.N. Hardy, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2041 (1996)
- [6] Boudewijn Verhaar, Kurt Gibble and Steven Chu, *Phys. Rev. A* **48**, R3429 (1993)
- [7] C. Audoin and J. Vanier, *The quantum physics of atomic frequency standards*, Hilger, 1989
- [8] M.D. Hürlimann, *Cryogenic hydrogen maser*, PhD Thesis University of British Columbia, 1989
- [9] D.D.B. van Bragt, *Frequentie verschuiving en verbreding door spin-exchange botsingen in een atomaire cesium fontein*, Afstudeerwerk, TUE Eindhoven, 1991
- [10] J. v. d. Eijnde, *Theoretical aspects of the stabilisation of atomic hydrogen*, proefschrift TUE Eindhoven, 1984
- [11] H.B.G. Casimir, *Haphazard reality*, Harper and Row, New York, 1983
- [12] A. Messiah, *Quantum mechanics*, North Holland Publishing Company Amsterdam, 1961
- [13] H. Beijerinck, P. van der Straten, H. Rudolph, *Laserkoeling in theorie en praktijk*, Diktaat TUE Eindhoven, 1992
- [14] S. Gasiorowicz, *Quantum physics*, Wiley, 1974
- [15] Ard-Jan Moerdijk, *Properties of cold collisions in relation to Bose-Einstein condensation*, Proefschrift TUE Eindhoven, 1996
- [16] H.T.C. Stoof, *Few-body collisions in a weakly interacting bose gas*, Proefschrift TUE Eindhoven, 1989
- [17] A. Lagendijk, I.F. Silvera and B.J. Verhaar, *Phys. Rev. A* **33**, 626 (1986)
H.T.C. Stoof, J.M.V.A. Koelman and B.J. Verhaar, *Phys. Rev. B* **38**, 4688 (1988)

- [18] M. E. Hayden, *Studies of atomic hydrogen spin-exchange collisions at 1K and below*, PhD Thesis University of British Columbia, 1991
- [19] T. Trommelen, *De quantummechanische Boltzmannvergelijking*, Stageverslag, THE Eindhoven, 1983
- [20] H.T.C. Stoof, *De theorie van twee- en drie-deeltjes botsingen in atomair waterstof*, Afstudeerwerk, THE Eindhoven, 1986
- [21] J. R. Taylor, *Scattering theory*, Wiley, 1972
- [22] H.J.M.F. Noteborn, *Spingolven in verdunde niet-gedegeneerde spin-gepolariseerde gasen*, Stage verslag THE Eindhoven, 1985
- [23] H. Beijerinck, *Molecuulbotsingen*, diktaat TUE eindhoven, 1977
- [24] W.J.G. Thijssen, *Collective motion in nuclei and its excitation in scattering*, Proefschrift THE Eindhoven (1981)
- [25] I.F. Silvera and J.T.M. Walraven, *Prog. Low Temp. Phys.* **10**, 139 (1986), Overzichtsartikel
- [26] W. Heitler und F. London, *Z. f. Phys.* **44**, 455 (1927)
- [27] L. Pauling and E. Wilson, *Introduction to quantummechanics*, McGraw-Hill, 1935
- [28] N. Rosen, *Phys. Rev.* **38**, 2099 (1931)
- [29] C. Schwartz and R.J. le Roy, *J. Mol. Spect.* **121**, 420 (1987)
- [30] W. Kolos and K. Szalewicz, and H.J. Monkhorst, *J. Chem. Phys.* **84**, 3278 (1986)
- [31] H. M. James and A. S. Coolidge, *J. Chem. Phys.* **1**, 825 (1933)