Laserspektroskopische Untersuchungen zur Lebensdauer und Hyperfeinstruktur angeregter Zustände des Palladiumatoms

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Physik
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Eberhard Kümmel
aus Tübingen

1993

Tag der mündlichen Prüfung:	26.August 1993
Dekan:	Professor Dr. H. Clement
1. Berichterstatter	Professor Dr. M. Baumann
2. Berichterstatter	Professor Dr. W.-D. Hartmann

Zusammenfassung

Palladium mit der Ordnungszahl Z=46 gehört zur sogenannten Platingruppe und liegt in der Reihe des Periodensystems, in der die 4d-Schale aufgefüllt wird. Das natürliche Isotopengemisch besteht aus fünf geraden Isotopen 102 (1.02 %), 104 (11.14 %), 106 (27.33 %), 108 (26.46 %), 110 (11.72 %) und einem ungeraden Isotop 105 (22.33 %) mit einem Kernspin I=5/2. In dieser Arbeit wurden die Konfigurationen $4d^9 5s$ und $4d^9 5p$ mit laserspektroskopischen Methoden untersucht. Dabei wurden mit gepulster Laseranregung Lebensdauern in der $4d^9 5p$ Konfiguration bestimmt, sowie mittels dopplerfreier Sättigungsspektroskopie nach dem Summenfrequenzverfahren die Hyperfeinstrukturkonstanten A und B der Zustände $4d^9 5s\ {}^1D_2, {}^3D_1$ und $4d^9 5p\ {}^3P_2, {}^3F_3$. Bei diesen Messungen wurden auch die Isotopieverschiebungen in den Übergängen $4d^9 5s\ {}^3D_1 - 4d^9 5p\ {}^3P_2$, $4d^9 5s\ {}^1D_2 - 4d^9 5p\ {}^3F_3$ und $4d^9 5s\ {}^1D_2 - 4d^9 5p\ {}^3P_2$ vermessen.
Mit einer Feinstrukturanalyse wurden die beiden Konfigurationen beschrieben und Energiewerte, Mischungskoeffizienten ,g_J-Faktoren und Hyperfeinstrukturkonstanten theoretisch berechnet und mit experimentellen Werten, soweit vorhanden, verglichen. Dabei wurde festgestellt, daß in der $4d^9 5p$ Konfiguration bei Vertauschung der Termzuordnungen von ${}^1D_2, {}^3D_2$ und ${}^3F_2$ die theoretische Beschreibung eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Werten liefert. Aus den gemessenen Isotopieverschiebungen wurden relative $\lambda_{rel.}^{AA'}$ Werte bestimmt.
Insgesamt konnte in den untersuchten Konfigurationen eine verbesserte Konsistenz aus theoretischer Vorhersage und Meßwerten erzielt werden.
Alle Meßwerte dieser Arbeit sind in Kapitel 5 tabellarisch zusammengestellt.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **5**

2 Signalformen **9**
2.1 Ratengleichungen 9
2.1.1 Lebensdauermessungen 12
2.1.2 Hyperfeinstrukturmessungen 12
2.2 Fitmodelle 21
2.2.1 Lebensdauer Messungen 21
2.2.2 Hyperfeinstruktur Messungen 22

3 Experiment **25**
3.1 Versuchsaufbau 25
3.1.1 Atomstrahlquelle 25
3.1.2 Messungen mit Impulsanregung 26
3.1.3 Hyperfeinstrukturmessungen 32

4 Theorie **41**
4.1 Feinstruktur 41
4.1.1 Berechnung der Energiematrix 42
4.1.2 Anpassung 44
4.2 Hyperfeinstruktur 52
4.2.1 Magnetische Hyperfeinstruktur 52
4.2.2 Elektrische Hyperfeinstruktur 57
4.2.3 Theoretische Werte 61
4.3 Isotopieverschiebung 65

5 Resultate **69**

A Software **75**
A.1 Datenerfassung 75
A.1.1 Das Programm TEKTRO 75
A.1.2 Das Programm HFS 76
A.2 Datenauswertung 78
A.2.1 Das Programm WHFSFIT 78

A.3 Verzeichnis der Abbildungen 84
A.4 Verzeichnis der Tabellen 85

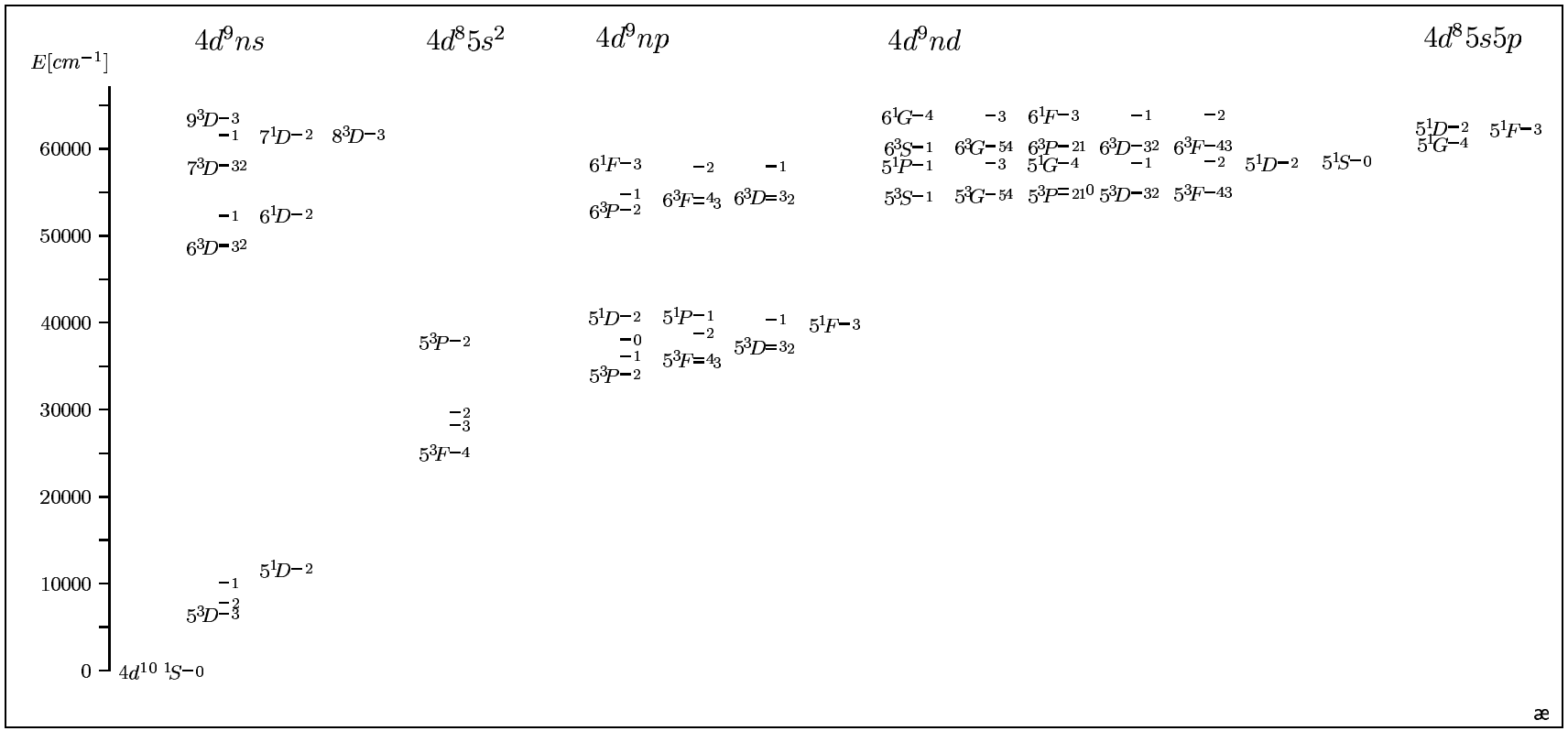
Kapitel 1

Einleitung

Die Entwicklung[1] des durchstimmbaren Farbstofflasers, zuerst des gepulsten Lasers ab 1964 durch Stockmann et. al. und dann von 1970 an die des Dauerstrichlasers durch Peterson at. al., brachte der Atomspektroskopie einen enormen Aufschwung. Verband doch diese neue Lichtquelle Eigenschaften, die sonst mit konventionellen Beleuchtungsanordnungen immer nur komplementär zu erzielen waren: Spektrale Reinheit und hohe Intensität. So war es mit Farbstofflasern erstmals möglich, die feinen Energieverschiebungen, die durch die Wechselwirkung der elektromagnetischen Momente des Atomkerns mit den Hüllenelektronen entstehen, auch in hoch angeregten Energieniveaus direkt abzutasten. Bei einer solchen Messung werden freie Atome mit kontinuierlicher Laserstrahlung beleuchtet und dabei langsam die Laserfrequenz geändert. Immer wenn die Laserfrequenz der Energiedifferenz zweier atomarer Niveaus entspricht und Atome vorhanden sind, die sich im energetisch tieferen der beiden Niveaus befinden, geraten die Atome in den energetisch höheren Zustand. Da dieses angeregte Niveau nur eine endliche Lebensdauer besitzt, springt das Atom wieder zurück in den Ausgangszustand unter Aussendung eines Lichtquants, welches von einem Detektor registriert wird. Da die Frequenzbreite des Lasers in den meisten Fällen nur Bruchteile der natürlichen Breite des angeregten atomaren Niveaus beträgt, lassen sich so die hochaufgelösten Spektren gewinnen, die zur Bestimmung der Größe der Hyperfeinaufspaltung notwendig sind. Ein Problem, welches bei diesen Messungen auftaucht, ist die Eliminierung des Dopplereffekts. Dieser Effekt dürfte auch dem in physikalischen Dingen weniger bewanderten Leser von einem vorbeifahrenden Einsatzfahrzeug bekannt sein, dessen Sirene im Näherkommen scheinbar einen höheren Ton hat, als im Entfernen. Auf die Atome übertragen, da diese sich im gasförmigen Zustand mit unterschiedlicher Richtung und Geschwindigkeit (typisch einige hundert Meter pro Sekunde) bewegen, hat dies zur Folge, daß jedes Atom ei-

[1] Die genauen Angaben zu den Zitaten finden sich in der Zusammenstellung: Dye Lasers, Topics in Applied Physics Vol.1, Springer Verlag 1973

ne andere Lichtfrequenz sieht, als der Laser tatsächlich emittiert. Somit kann es eventuell auch mit einer, von außen betrachtet, zu kleinen oder zu großen Frequenz angeregt werden. Wenn das Fluoreszenzlicht von allen Atomen registriert wird, so wird aus einem aufgelösten Spektrum ein breites Signal, in welchem unter Umständen die ganze Struktur des Übergangs verloren geht. Die einfachste Möglichkeit dies zu vermeiden besteht in der Messung an einem scharf gebündelten Atomstrahl, wobei der Laserstrahl senkrecht zur Flugbahn der Atome eingestrahlt wird. In diesem Fall haben die Atome praktisch keine Geschwindigkeitskomponente in Laserstrahlrichtung und der Dopplereffekt verschwindet. Ein solcher Atomstrahl ist jedoch nicht immer zu realisieren, und um auch in einem atomaren Dampf dopplerfrei messen zu können, war die Entwicklung dopplerfreier Verfahren notwendig (Übersichtsartikel z.B. [Hae77]). Die meisten davon beruhen darauf, daß mit speziellen Anordnungen nur die Atome, die keine Geschwindigkeitskomponente in Richtung des Laserstrahls besitzen, zur Signalgebung zugelassen werden.
Die vorliegende Arbeit handelt zum Teil auch von solchen dopplerfreien Messungen an angeregten Zuständen des Palladiumatoms. Aus der Sicht des Spektoskopikers handelt es sich bei Palladium noch um Neuland, da das Atom nur Gegenstand einer relativ geringen Anzahl von Untersuchungen war; bei der vorliegenden Arbeit handelt es sich vermutlich um die erste laserspektroskopische Arbeit an Palladium überhaupt.
Palladium, benannt nach dem zur selben Zeit (1893) entdeckten Asteroiden Pallas, ist ein Metall der Platingruppe mit der Ordnungszahl 46. Äußerlich ist es ähnlich matt glänzend wie Stahl, jedoch an Luft sehr beständig. Außer seiner Verwendung im Schmuckbereich (Weißgold) wird es als Katalysator verwendet, zur Speicherung von Wasserstoff, bei der es Eigenschaften wie das bekanntere Platin aufweist und in Legierungen in der Werkzeugtechnik. Sein hoher Schmelzpunkt von 1554° C, der allerdings der niedrigste seiner Gruppe ist, mag mit ein Grund sein, warum bisher nicht soviele Arbeiten an Palladium gemacht wurden, da es entsprechend aufwendiger ist, eine hinreichend große Dampfdichte von Palladiumatomen herzustellen, wie sie für die Spektroskopie benötigt wird. Auf der anderen Seite hingegen dürfte sein relativ einfaches Spektrum den Spektroskopiker reizen, seine Theorien daran zu erproben. Die folgende kurze Auflistung, die allerdings keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt, soll den bisherigen Stand der Forschung am Palladiumatom schildern. Ein sehr genaues Termschema der Feinstrukturterme von Palladium (s. Abb.1.1) wurde bereits 1925-1930 aus Flammenspektren bestimmt ([Bea25, Len26, Bec26] und schließlich von A.G. Shenstone [She30] in der Form zusammengestellt wie es heute in den Tabellenwerken des National Bureau of Standards [Moo58] veröffentlicht ist.



Ab. 1.1 *Termspektrum von Palladium nach [Moo58]. Eingezeichnet sind alle Energieniveaus, denen ein LS-Term zugeordnet wurde.*

Bei der Zuordnung der spektroskopischen Terme zu den gemessenen Energieniveaus gab es an einigen Stellen Differenzen bei den verschiedenen Autoren, was sich in der vorliegenden Arbeit insofern wiederholt, als auch hier die theoretischen Werte besser mit dem Experiment in Einklang zu bringen sind, wenn die Termzuordnung in der $4d^9 5p$ Konfiguration an ein paar Stellen geändert wird. Untersuchungen zur Hyperfeinstruktur wurden zuerst von A. Steudel [Ste52] vorgenommen, der 1952 eine ausführliche Arbeit über die magnetische Hyperfeinstruktur aller Terme der $4d^9 5s$ und $4d^9 5p$ Konfigurationen vorlegte. Die Messungen wurden mit einer Palladium Hohlkathodenlampe und einem Fabry-Perot-Interferometer mit Palladium im natürlichen Isotopengemisch gemacht.
Sehr genaue Messungen der magnetischen und elektrischen Hyperfeinstruktur von drei der vier Terme in der relativ tiefliegenden metastabilen $4d^9 5s$ Konfiguration wurden 1965 von K.H.Channappa [Cha65] mit der Atomstrahl-Resonanzmethode vorgenommen, wobei die Werte von Steudel nur teilweise bestätigt wurden. Diese sehr genaue Art von Messung läßt sich jedoch nur an langlebigen Zuständen durchführen, so daß für die kurzlebigen Zustände der $4d^9 5p$ Konfiguration andere weniger genaue Verfahren wie z.B. die Level-Crossing Methode bleiben. 1976 wandte B. Budick [Bud68] diese Methode auf den $^3P_1$ Zustand an, in den Jahren 1974 bis 1981 wurde die Messung durch H.Liening [Lie74] und M. Lauenstein [Bau81] in der Arbeitsgruppe von M. Baumann an der Universität Tübingen bestätigt und vier weitere der zwölf Zustände vermessen. Bei den Arbeiten zur $4d^9 5p$ Konfiguration verwendeten die Autoren zur theoretischen Vorhersage ihrer Meßwerte jeweils die Feinstrukturanalyse, wie sie bereits 1936 durch T. Yamanouchi [Yam37] berechnet wurde.
In der vorliegenden Arbeit wurde die Hyperfeinstruktur von jeweils zwei der vier $4d^9 5s$ und zwölf $4d^9 5p$ Zustände vermessen. Die Frage liegt nahe, warum nicht alle Zustände der $4d^9 5p$ Konfiguration vermessen wurden, was rein meßtechnisch keinen höheren Aufwand bedeutet hätte. Der Grund liegt in den dafür notwendigen Laserwellenlängen (< 400 nm), die mit kontinuierlichen Lasern mit der benötigten Intensität nur über Intra-Cavity-Frequenzverdopplung zu erzeugen sind, und ein so ausgerüstetes Lasersystem leider (noch) nicht zur Verfügung stand. Dennoch machten vor allem die Messungen in der $4d^9 5p$ Konfiguration eine genauere Analyse dieser Konfiguration möglich, wobei es sich zeigte, daß mit einer Feinstrukturanalyse, bei der die Terme $^1D_2$,$^3D_2$ und $^3F_2$ vertauscht wurden, die Meßwerte dieser Arbeit und auch die früherer Autoren besser reproduziert werden konnten. Die Verbesserung war erheblich bei den g_J-Werten sowie den Termenergien, nicht ganz so deutlich ersichtlich, jedoch signifikant, bei den Lebensdauern und Hyperfeinkopplungsparametern. Teile dieser Arbeit wurden 1990 und 1992 bei Tagungen präsentiert [Bau90, Bau92] und 1993 in einer Fachzeitschrift [Kum93] veröffentlicht.

Kapitel 2

Signalformen

Das folgende Kapitel beschreibt das Ratenmodell, mit dem die bei den Experimenten zu dieser Arbeit gemessenen Signale erklärt werden sollen, sowie die Fitmodelle, mit denen die gewünschten physikalischen Parameter aus den Meßkurven extrahiert werden.

2.1 Ratengleichungen

Die gemessenen Signale dieser Arbeit sind bei den Lebensdauermessungen Intensitätsverteilungen über der Zeit $I(t)$ und bei Hyperfeinstrukturmessungen über der Frequenz $I(\nu)$. Bei Lebensdauermessungen ist der relative Amplitudenverlauf wichtig für die Auswertung, bei Hyperfeinstrukturen sind es in erster Linie nur Frequenzwerte, jeweils bestimmt in Form eines Schwerpunkts einer in Y-Richtung aufgetragenen symmetrischen Linienform. Diese ist zumeist eine Gauß- oder Lorentzverteilung, eventuell auch eine Summe aus beidem. Die relativen Amplituden der einzelnen Linien einer Messung werden dabei lediglich zur Identifikation der zugehörigen Übergänge benutzt. Problematisch wird es hier, wenn die einzelnen Signale so eng beieinander liegen, daß sich die Signalspitzen nicht mehr trennen lassen. Um in diesem Fall noch die Position für jedes Signal festlegen zu können, ist sowohl die Kenntnis der genauen Linienform als auch der relativen Amplitudenverhältnisse notwendig.
Um für beide beschriebenen Meßarten Vorhersagen über die Linienform machen zu können, soll im folgenden Abschnitt ein Modell beschrieben werden, dessen Erweiterung auf die Signalformen bei dopplerfreien Messungen nach einem Vorschlag von I.Loa, H.-D. Kronfeldt u.a. [Loa92] erfolgt.

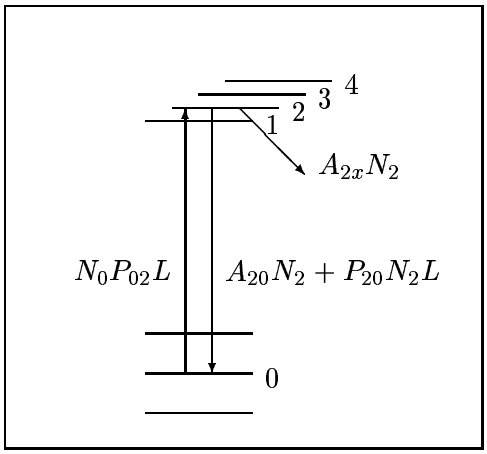


Abb. 2.1 *Niveausystem mit m=3, n=4. Weitere Erläuterungen im Text.*

Das Modell basiert auf der Verwendung von Ratengleichungen unter Berücksichtigung der endlichen Linienbreite eines Niveaus. Das gesamte Niveausystem des betrachteten atomaren Übergangs besteht aus m unteren und n oberen Termen (s.Abb 2.1), wobei die unteren Niveaus ohne Einstrahlung von Licht gleichbesetzt sein sollen[1]. Insgesamt seien N_{Total} Atome vorhanden, die mit dem Laserlicht in Wechselwirkung treten können.

Wenn v die Geschwindigkeitskomponente der Atome in Richtung des Laserstrahls ist, so ergibt sich die Anzahl der Atome $N(v)dv$ mit einer Geschwindigkeit innerhalb des Intervalls zwischen v und $v + dv$ durch die Gaußverteilung:

$$N(v)dv = N_{Total}\sqrt{\frac{M}{2\pi kT}}exp\left[-\left(\frac{Mv^2}{2kT}\right)\right]dv \qquad (2.1)$$

Hierbei ist M die Masse des Atoms, k die Boltzmannkonstante und T die absolute Temperatur. Da die Atome mit Geschwindigkeit v eine Laserfrequenz ν um den Dopplereffekt $\delta\nu = \pm\nu\frac{v}{c}$ verschoben sehen, kann die Geschwindigkeitsverteilung auch durch eine Verteilung $F(\delta\nu)$ ersetzt werden, die angibt, mit welchem Faktor eine Linienintensität eines Übergangs noch auftritt, wenn die Laserfrequenz um $\delta\nu$ zur atomaren Übergangsfrequenz verschoben ist.

$$F(\delta\nu) = exp\left[-4\ln 2 \cdot \left(\frac{\delta\nu}{\Gamma_{Doppler}}\right)^2\right] \qquad (2.2)$$

[1]Das Wort Übergang wird i.a. mehrdeutig verwendet. Zum einen bezeichnet es global den Wechsel von irgendeinem der unteren zu einem der oberen Niveaus, zum anderen aber auch einen bestimmten Übergang zwischen ausgewählten Niveaus.

Hier ist $\Gamma_{Doppler}$ die charakteristische Größe, die ohne Verwendung einer dopplerfreien Methode die Auflösung bestimmt, d.h. wie groß in etwa der Frequenzunterschied zweier Linien sein muß, um sie noch im Spektrum trennen zu können. Welcher Bruchteil von $\Gamma_{Doppler}$ dies ist, hängt allerdings stark vom Signal zu Rausch-Verhältnis ab. Der Wert von $\Gamma_{Doppler}$ ist bei Verwendung eines Atomstrahls u.a. eine Frage seines Öffungswinkels. Wird andererseits nur ein kleiner Bereich des Wechselwirkungsvolumens auf den Photonen-Detektor abgebildet, so wird die Dopplerbreite ebenfalls reduziert, die Signalform entspricht dann allerdings nur noch näherungsweise einer Gaußkurve, da die Dopplerbreite dann in die Größenordnung der natürlichen Linienbreite kommt.

Die Besetzung der oberen Niveaus $|j\rangle$ des betrachteten Systems erfolgt durch die Einstrahlung von Licht in Form eines Lasersstrahls, der anschließende Zerfall kann sowohl in das Ausgangsniveau als auch in ein Niveau außerhalb des Sytems erfolgen. Die unteren Niveaus sollen energetisch soweit auseinanderliegen, daß für eine feste Laserfrequenz auch unter Berücksichtigung der Dopplerverschiebung im wesentlichen immer nur ein Niveau $|0\rangle$ als Ausgangsniveau zur Verfügung steht, dessen Besetzungsdichte, bezogen auf das Wechselwirkungsvolumen, mit N_0 bezeichnet wird. Dieser Fall ist auch bei den Messungen zu dieser Arbeit gegeben. Damit können die Berechnungen jeweils auf ein unteres und n obere Niveaus eingeschränkt werden. Das gesamte Signal setzt sich dann aus der additiven Überlagerung der Signale für die einzelnen unteren Niveaus zusammen.
Die Besetzungsdichten der oberen Niveaus werden durch $N_{j=1..n}$ gekennzeichnet. Alle Zerfälle von $|j\rangle$ in andere Niveaus als $|0\rangle$ sollen zusammengefaßt werden und in ein Niveau $|x\rangle$ mit der Besetzungszahl N_x erfolgen. Da das Niveau $|x\rangle$ nicht in das Niveau $|0\rangle$ zerfallen kann, würden sich nach endlicher Zeit alle Atome in $|x\rangle$ befinden, und der Laser könnte nicht mehr mit ihnen wechselwirken. Dies ist jedoch nicht der Fall, da das Ganze im Atomstrahl stattfindet und somit ständig Atome im Zustand $|x\rangle$ aus dem Wechselwirkungsvolumen verschwinden und neue Atome im Zustand $|0\rangle$ hinzukommen. Im stationären Zustand, und unter der Voraussetzung, daß der Zustand $|j\rangle$ schnell zerfällt, ist die Zahl der im Zustand $|0\rangle$ pro Zeiteinheit hinzukommenden Atome genau gleich der Summe der in den Zuständen $|0\rangle$ und $|x\rangle$ verschwindenden Atome. Wenn lediglich Übergänge durch elektrische Dipolstrahlung betrachtet werden, Stoßprozesse also vernachlässigt werden, so läßt sich folgende Ratengleichung für die Änderung der Besetzung N_j eines oberen Niveaus aufstellen.

$$\frac{dN_j}{dt} = P_{0j}N_0L(\nu,\nu_{0j},v,\Gamma) - P_{j0}N_jL(\nu,\nu_{0j},v,\Gamma) - (A_{j0}+A_{jx})N_j \qquad (2.3)$$

Hierbei ist P_{0j} die Übergangsrate von 0 nach j durch Absorption, die sich aus dem Produkt von Laserenergie pro Volumen und Frequenzintervall und

dem Einsteinkoeffizient B_{0j} berechnet. P_{j0} ist die entsprechende Größe für die induzierte Emission zurück zum Niveau 0, die spontane Emision in die Niveaus $|0\rangle$ und $|x\rangle$ wird durch A_{j0} bzw. A_{jx} beschrieben. Die Lorentzfunktion

$$L(\nu, \nu_{0j}, v, \Gamma) = \frac{1}{1 + \left(\frac{2(\nu(1-v/c)-\nu_{0j})}{\Gamma}\right)^2} \tag{2.4}$$

berücksichtigt die endliche Linienbreite Γ eines Übergangs der Frequenz ν_{0j} für ein Atom der Geschwindigkeit v bei einer Laserfrequenz ν. Dabei ist c die Lichtgeschwindigkeit, ν_{0j} die Übergangsfrequenz vom Niveau $|0\rangle$ nach $|j\rangle$ und Γ die natürliche Linienbreite der oberen Niveaus.

2.1.1 Lebensdauermessungen

Bei Lebensdauermessungen wird ein gepulster Laser verwendet, der zeitliche Verlauf der Besetzungen N_j soll bestimmt werden. Die Differentialgleichung 2.3 kann nach N_j aufgelöst werden [Bra79]

$$N_j(t) \sim \mathcal{X}(t)^{-1} \int_0^t \mathcal{X}(t') P_{oj}(t') exp[-(A_{j0} + A_{jx})(t - t')] dt' \tag{2.5}$$

mit der Funktion $\mathcal{X}(t) = exp(\int_0^t 2P(t'')dt'')$. Unter der Annahme, daß die spontanen Zerfälle dominieren, kann $\mathcal{X} = const$ gesetzt werden, und 2.5 wird zu

$$N_j(t) \sim \int_0^t P_{oj}(t') exp[-(A_{j0} + A_{jx})(t - t')] dt' \tag{2.6}$$

Da das im Experiment beobachtete Fluoreszenzlicht den Zerfällen aus dem Niveau j proportional ist und diese wiederum entsprechend Gleichung 2.3 proportional zur Besetzung N_j sind, entspricht 2.6 der gemessenen Signalform.

2.1.2 Hyperfeinstrukturmessungen

Für die Hyperfeinstrukturmessungen (Hfs-Messungen) wird ein Dauerstrichlaser (cw-Laser) verwendet, es stellt sich in den beteiligten Niveaus unter Berücksichtigung der erwähnten Transportvorgänge im Atomstrahl ein Gleichgewicht der Besetzungszahlen ein, der stationäre Zustand. In diesem Zustand ist $\frac{dN_j}{dt} = 0$ und Gleichung 2.3 kann nach N_j aufgelöst werden

$$N_j = \frac{P_{j0} N_0 L(\nu, \nu_{0j}, v, \Gamma)}{P_{j0} L(\nu, \nu_{0j}, v, \Gamma) + A_{j0} + A_{jx}} \tag{2.7}$$

Da die Gesamtzahl der Besetzung $N = N(v)$ (vgl. 2.1) für eine bestimmte Geschwindigkeitsgruppe erhalten bleiben muß

$$N = N_0 + N_x + \sum_{i=1}^{n} N_i$$

und auch die von $N' = N'(v) = N(v) - N_x(v)$ folgt

$$N_0 = N' - \sum_{i=1}^{n} N_i$$

und mit 2.7

$$N_0 = N' \left[1 + \sum_{i=1}^{n} \frac{P_{0i} L(\nu, \nu_{0i}, v, \Gamma)}{P_{i0} L(\nu, \nu_{0i}, v, \Gamma) + A_{i0} + A_{ix}} \right]^{-1}$$

Etwas umgeformt mit zwei neuen Parametern $\alpha = \frac{A_{i0}+Aix}{P_{i0}}$ und $\Gamma_h = \sqrt{\frac{1+\alpha}{\alpha}}\Gamma$ gilt

$$N_0 = N' \left[1 + \sum_{i=1}^{n} \frac{P_{0i}}{P_{i0}} \frac{1}{1+\alpha} L(\nu, \nu_{0i}, v, \Gamma_h) \right]^{-1} \tag{2.8}$$

Diese Gleichung beschreibt für eine feste Laserfrequenz, wie bei der Besetzung $N_0(v)$ durch die Einwirkung des Lasers in die ursprüngliche Geschwindigkeitsverteilung $N'(v)$ ein Loch "gebrannt" wird (Abb.2.2). Die Breite des Loches wird durch Γ_h bestimmt und wird mit zunehmender Laserleistung (kleinerem α) größer. Nach 2.7 kann auch N_j angegeben werden

$$N_j = \frac{P_{0j}}{P_{j0}} \frac{1}{1+\alpha} L(\nu, \nu_{0j}, v, \Gamma_h) N_0 \tag{2.9}$$

wodurch ersichtlich wird, daß für den Fall $P_{j0} = P_{0j}$ gilt $\lim_{\alpha \to 0} N_j = N_0$, also eine Gleichbesetzung der Niveaus für große Laserleistungen. Die Größe $S = \alpha^{-1}$, der Kehrwert des Parameter α, soll als Maß für die Sättigung eines Übergangs eingeführt werden. Der Name Sättigung kommt daher, daß bei großem S (Gleichbesetzung) durch zusätzliche Laserleistung keine weitere Erhöhung der Absorption bewirkt werden kann.
Bei Entartung der Niveaus gilt $g_j P_{j0} = g_0 P_{0j}$, wobei g die Zahl der energetisch entarteten Zustände des Niveaus angibt.

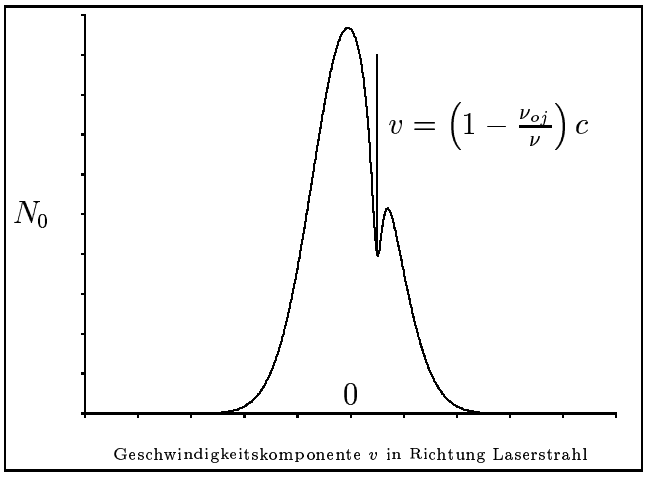


Abb. 2.2 *Durch die Einwirkung eines Lasers wird in die Geschwindigkeitsverteilung $N_0(v)$ ein Loch "gebrannt".*

2.1.2.1 Dopplerfreie Verfahren

Die bisher besprochene Auswirkung des Laserlichts auf die Besetzungszahlen N, insbesondere das "Lochbrennen" (engl. Holeburning) wird für dopplerfreie Verfahren wie die Sättigungsabsorptions-Spektroskopie (z.B. [Hae77]) oder das in dieser Arbeit verwendete Summenfrequenzverfahren IMFS (Intermodulated Fluorescence Spectroscopy, siehe auch Kapitel 3) ausgenützt. Beide Verfahren beruhen darauf, daß der Laserstrahl aufgespalten und in gegenläufiger Richtung durch die Wechselwirkungszone geführt wird. Die Wirkung eines Laserstrahls hängt nun davon ab, ob der andere Strahl vorhanden ist und somit die Besetzungsverhältnisse der Niveaus ändert, oder nicht. Wie weiter unten noch deutlicher wird, kann ein dopplerfreies Signal durch Beobachtung der Differenz der Absorption eines Strahls, mit und ohne den anderen Strahl, erhalten werden. Für eine Laserfrequenz ν und eine Geschwindigkeitsgruppe v berechnet sich diese zu

$$\begin{aligned} I_{abs}(\nu,-v) &\sim \sigma_{0j} L(\nu,\nu_{0j},-v,\Gamma_L)\left(N_0^{(1)}P_{0j} - N_j^{(1)}P_{j0} - N_0^{(0)}P_{0j} + N_j^{(0)}P_{j0}\right) \\ &\sim \sigma_{0j} L(\nu,\nu_{0j},-v,\Gamma_L)\left(N_0^{(1)} - N_j^{(1)}\frac{g_0}{g_j} - N_0^{(0)} + N_j^{(0)}\frac{g_0}{g_j}\right) \end{aligned} \quad (2.10)$$

wobei durch das negative Vorzeichen von v in der Lorentzfunktion, im Gegensatz zu v wie es in die Besetzungszahlen eingeht, die gegenläufige Einstrahlrichtung berücksichtigt wird. Der Index (1) zeigt die Anwesenheit, (0) die Abwesenheit des jeweils anderen Strahls an. Der Vorfaktor σ_{0j} stellt die relative Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Niveaus 0 und j dar (s.u.),

die Größe Γ_L hängt von der Art des Meßverfahrens ab, wie im folgenden beschrieben wird.
Bei der Sättigungsabsorptions-Spektroskopie werden die beiden Strahlen unterschiedlich stark gewählt, der starke Strahl (engl. pumpbeam) wird durch einen Chopper mit einer Frequenz ω_1 an- und ausgeschaltet. Dadurch erfährt der schwache Strahl (engl. probebeam), von dem angenommen wird, daß er die Besetzungsverhältnisse nicht merklich beeinflußt, eine mit der Frequenz ω_1 sich ändernde Absorption nach 2.10, die mit einem Detektor, verbunden mit einem auf diese Frequenz eingestellten phasenempfindlichen Verstärker (Lock-In Verstärker), nachgewiesen werden kann. Bei diesem Verfahren ist $\Gamma_L = \Gamma$.
Im Fall des Summenfrequenzverfahrens werden beide Strahlen gleich stark gewählt und mit unterschiedlichen Frequenzen ω_1 und ω_2 moduliert. Für jeden Strahl gilt das gleiche wie bei der Sättigungsabsorptions-Spektroskopie mit dem Unterschied, daß jetzt beide Strahlen die Besetzungsverhältnisse ändern ($\Gamma_L = \Gamma_h$). Da in 2.10 implizit das Produkt der Intensitäten der beiden Laserstrahlen steckt, läßt sich I_{abs} auch durch die mit der Absorption verbundene Fluoreszenz messen. Diese ist somit proportional zu $\cos(\omega_1 t) \cdot \cos(\omega_2 t) \stackrel{\text{Additionstheorem}}{=} \frac{1}{2}(\cos((\omega_1-\omega_2)t)+\cos((\omega_1+\omega_2)t))$. Durch Verwendung eines Lock-In Verstärkers kann aus dem gesamten Fluoreszenzlicht der Anteil auf der Summenfrequenz $\omega_1 + \omega_2$ herausgefiltert werden, der das dopplerfreie Signal liefert (s.u.).
Im hier vorliegenden Fall sollen Übergänge zwischen Niveaus betrachtet werden, die durch die Hyperfeinwechselwirkung aufgespalten sind. Auf das betrachtete Niveausystem übertragen wird den unteren Niveaus der Gesamtdrehimpuls J_l zugeordnet, den oberen Niveaus J_u. Zusammen mit dem Kernspin I kommt es zur Aufspaltung in $m = \mathbf{min}(2J_l + 1, 2I + 1)$ untere und $n = \mathbf{min}(2J_u + 1, 2I + 1)$ obere Niveaus, die mit der Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl $F_l = |J_l - I|..|J_l + I|$ und $F_u = |J_u - I|..|J_u + I|$ gekennzeichnet werden. Für ein unteres Niveau, dessen F-Wert mit F_0 bezeichnet werden soll, kann die relative Übergangsstärke σ_{0j} zum oberen Niveau j mit $F_u = F_j$ wie folgt berechnet werden [Sob79]

$$\sigma_{0j} = (2F_j + 1)(2F_0 + 1) \left\{ \begin{array}{ccc} F_0 & J_l & I \\ J_u & F_j & 1 \end{array} \right\}^2 \tag{2.11}$$

Da die Entartung durch die magnetische Quantenzahl m_F gegeben ist, gilt $g_j = 2F_j + 1$ und $g_0 = 2F_0 + 1$. Die Besetzungszahlen in 2.10 können durch 2.8 und 2.9 ersetzt werden. Damit folgt

$$\begin{aligned} N_0^{(1)} &= N' X^{-1} \\ N_j^{(1)} &= N' \frac{g_j}{g_0} \frac{1}{1+\alpha} L(\nu, \nu_{0j}, v, \Gamma_h) X^{-1} \\ N_0^{(0)} &= N' \\ N_j^{(0)} &= 0 \end{aligned}$$

$$X := 1 + \sum_{i=1}^{n} \frac{g_i}{g_0} \frac{1}{1+\alpha} L(\nu, \nu_{0i}, v, \Gamma_h) \tag{2.12}$$

womit sich die Signalintensität für den Übergang $j \to 0$ zu

$$I_{j0}(\nu, v) \sim \sigma_{0j} N' L(\nu, \nu_{0j}, -v, \Gamma_L) \frac{1}{(\alpha+1) + \sum_{i=1}^{n} \frac{g_i}{g_0} L(\nu, \nu_{0i}, v, \Gamma_h)} \cdot \left[L(\nu, \nu_{0j}, v, \Gamma_h) + \sum_{i=1}^{n} \frac{g_i}{g_0} L(\nu, \nu_{0i}, v, \Gamma_h) \right] \tag{2.13}$$

ergibt. Diese Intensitätsfunktion muß noch über alle Geschwindigkeiten integriert werden

$$\mathcal{I}_{j0}(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I_{j0}(\nu, v) dv$$

um die endgültige Signalform zu erhalten

$$\mathcal{I}_{j0}(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} \sigma_{0j} N' L(\nu, \nu_{0j}, -v, \Gamma_L) \frac{L(\nu, \nu_{0j}, v, \Gamma_h) + \sum_{i=1}^{n} \frac{g_i}{g_0} L(\nu, \nu_{0i}, v, \Gamma_h)}{(\alpha+1) + \sum_{i=1}^{n} \frac{g_i}{g_0} L(\nu, \nu_{0i}, v, \Gamma_h)} dv \tag{2.14}$$

Es muß beachtet werden, daß $N' = N'(v)$ nach Gleichung 2.2 mit $\delta\nu = \nu\frac{v}{c}$ ebenfalls eine Funktion von ν und v ist.
Gleichung 2.14 soll zunächst einmal für den Fall $n = 1$ mit $g_0 = g_j = g_n$ betrachtet werden. Für diesen Fall reduziert sich 2.14 auf

$$\mathcal{I}_{j0}(\nu) \sim \int_{-\infty}^{\infty} \sigma_{0j} N' L(\nu, \nu_{01}, -v, \Gamma_L) \frac{2L(\nu, \nu_{01}, v, \Gamma_h)}{\alpha + 1 + L(\nu, \nu_{01}, v, \Gamma_h)} dv \tag{2.15}$$

Wird von 2.15 nur der Teil vor dem Bruchstrich betrachtet, so entsteht das Signal aus einer Faltung einer Gauß- mit einer Lorentzverteilung. Für den Fall, daß dabei $\Gamma_{Doppler} \gg \Gamma$ gilt, ist die Signalform in guter Näherung eine Gaußverteilung mit der Halbwertsbreite $\Gamma_{Doppler}$, wie sie auch bei der einfachen linearen Spektroskopie beobachtet wird. Durch die zweite Lorentzkurve in 2.15 jedoch (vom Nenner sei einmal abgesehen) ändert sich dies. Das Signal besteht nun im wesentlichen aus einer Faltung zweier Lorentzfunktionen, welche nur für $v \approx 0$ wiederum eine Lorentzverteilung mit der Breite

$$\Gamma_{sat} = \frac{1}{2}(\Gamma_L + \Gamma_h) \tag{2.16}$$

$$\overset{\text{Sättigungsabsorptions-Spektroskopie}}{=} \frac{1}{2}\Gamma(1+\sqrt{S+1})$$

$$\overset{\text{Summenfrequenzverfahren}}{=} \Gamma\sqrt{S+1}$$

ergibt[2] und für andere v verschwindet (Durch das unterschiedliche Vorzeichen von v in den beteiligten Lorentzfunktionen haben die Linien bei größerem v keinen Überlapp mehr).
Das Verfahren liefert somit ein dopplerfreies Signal, da die gemessene Linienbreite nun nicht mehr durch $\Gamma_{Doppler}$ bestimmt wird, sondern durch Γ_{sat}, welches in der Größenordung der natürlichen Linienbreite Γ liegt. Dieser Vorteil wird allerdings auf Kosten der Signalstärke erkauft, da nur die Atome mit Geschwindigkeiten $v \approx 0$ zum Signal beitragen.
Durch die Anwesenheit des Nenners wird die Funktion komplexer, das Integral 2.15 läßt sich jedoch mit algebraischen Mitteln lösen. Das Programm MAPLE V, installiert z.B. auf der CONVEX des Rechenzentrums Tübingen, eignet sich für solche Aufgaben. Der resultierende Ausdruck ist jedoch zu groß, um ihn hier geschlossen anzugeben Abb. 2.3 zeigt stattdessen den Ausdruck als optimierte Rechenvorschrift, wie er auch zur Programmierung verwendet werden kann.
Trotz des komplexen Ausdrucks ergibt sich interessanterweise als Signalform wieder eine Lorentzverteilung, die resultierende Halbwertsbreite für einen bestimmten Wert von Γ abhängig vom Sättigungsparameter S entpricht aber nicht mehr der Formel 2.16, sondern ist größer (s.u.).

Bei der Berechnung, die zu dem Ausdruck in Abb.2.3 führte, wurde nicht berücksichtigt, daß die Dopplerverschiebung nicht nur von der Geschwindigkeit v, sondern auch von der Laserfrequenz ν abhängt. Die Änderung derselben über den Bereich einer typischen Hyperfeinstruktur von einigen GHz liegt aber relativ zum Absolutwert der Frequenz im Bereich 10^{-7} und kann deshalb vernachlässigt werden. Die Lorentzkurve schreibt sich dann (vgl.2.4)

$$L(\nu, \nu_{j0}, v, \Gamma) = \frac{1}{1 + \left(\frac{2(\nu - \nu_{0j} - \nu_{oj} v/c)}{\Gamma}\right)^2}$$

Weiter wurde die Gaußverteilung $N'(v)$ über den Bereich des von Null verschiedenen Integrals als konstant angenommen ($\Gamma_{Doppler} \gg \Gamma$).

[2]Der Faktor $1/2$ entsteht durch die Tatsache, daß es sich genaugenommen nicht um eine Faltung der Art $g \otimes f = \int g(x-u) f(u) du$ handelt, da hierbei im Gegensatz zum vorliegenden Fall das Funktional nur in einer der beiden Funktionen auftaucht. Anschaulich gesehen wird nicht eine Funktion über die andere geschoben, sondern beide Funktionen gegeneinander.

$$
\begin{aligned}
I(\nu) &= S \cdot t2 \cdot \pi \cdot (8 \cdot \Gamma \cdot t3 - t6 + 8 \cdot t11 \\
&\quad \cdot t3 + S * t1 * t11) \cdot t41/8 \\
&\quad -S \cdot t2 \cdot (-4 \cdot \Gamma \cdot t50 + \pi \cdot t6/2 - 4 \cdot \\
&\quad t11 \cdot t50 - t11 \cdot \pi \cdot t8/2) \cdot t41/4
\end{aligned}
$$

mit

$$
\begin{aligned}
t1 &:= \Gamma^2 \\
t2 &:= t1 \cdot \Gamma \\
t3 &:= (\nu - \nu_{0j})^2 \\
t6 &:= S \cdot t2; \\
t8 &:= t1 \cdot S; \\
t10 &:= 2 \cdot t8 + t1 \\
t11 &:= \sqrt{t10} \\
t30 &:= t3^2 \\
t35 &:= t1^2 \\
t36 &:= S^2 \\
t40 &:= 1/t11 \\
t41 &:= 1/(16 \cdot t1 \cdot t3 + 64 \cdot t30 + 16 \cdot t1 \cdot S \cdot \\
&\quad t3 + t35 \cdot t36) \cdot t40 \\
t50 &:= \pi \cdot t3
\end{aligned}
$$

Abb. 2.3 *Linienformfunktion berechnet mit MAPLE V aus 2.15 ($\Gamma_L = \Gamma$). Der Ausdruck wurde auf diese Weise dargestellt, da dies der optimierten Rechenvorschrift entspricht und der geschlossene Ausdruck den Rahmen dieser Seite sprengen dürfte. Für $\Gamma_L = \Gamma_h$ ergibt sich ein ähnlicher Ausdruck*

In Abb.2.4 ist ein für $\Gamma = 10$ MHz und $S = 20$ nach Abb.2.3 berechnetes Signal zusammen mit einer angepaßten Lorentzfunktion gezeigt. Abb.2.5 zeigt die numerisch bestimmte Verbreiterung als Funktion des Sättigungsparameters S aufgetragen. Die einzelnen Punkte wurden errechnet, indem für jeden S-Wert nach Abb.2.3 ein Signal berechnet und dessen Halbwertsbreite durch Anpassung einer Lorentzfunktion bestimmt wurde.

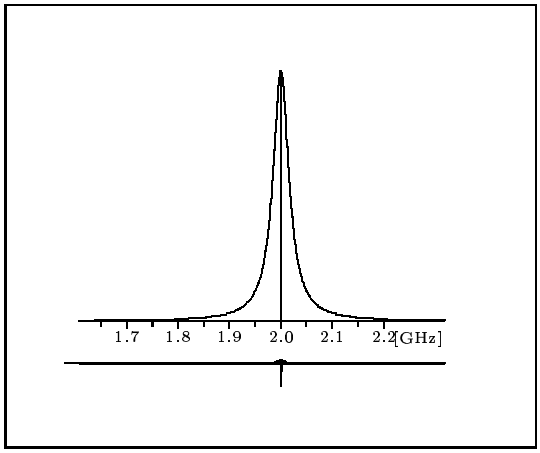


Abb. 2.4 *Linienform nach Abb.2.3 berechnet mit* $\Gamma = 10$ *MHz und* $S = 20$ *und die Anpassung durch eine Lorentzfunktion*
Die angepaßte Halbwertsbreite ergibt sich dabei zu $\Gamma_{sat} = 37$ *MHz (Unterhalb der X-Achse ist die 72-fach verstärkte Abweichung von der Lorentzform aufgetragen)*

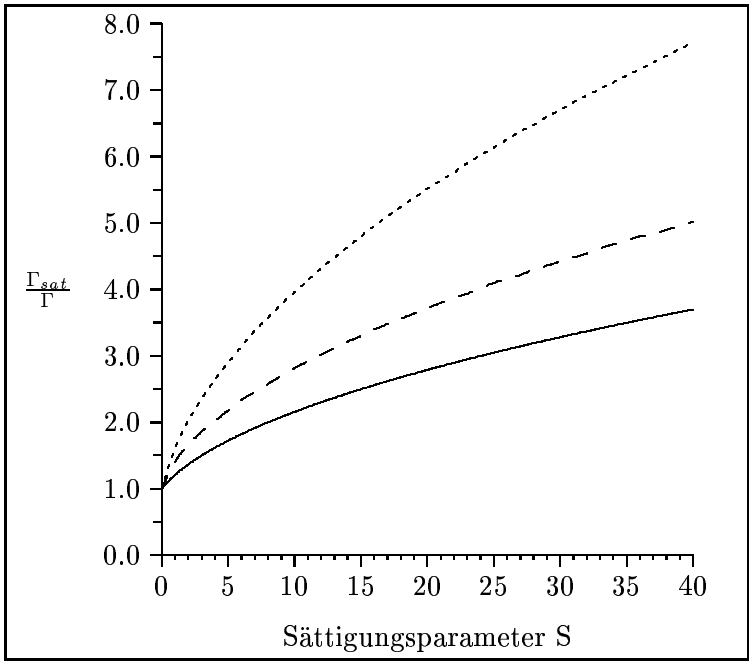


Abb. 2.5 *Linienverbreiterung durch Sättigung:* $\frac{\Gamma_{sat}}{\Gamma}(S)$ *als Funktion des Sättigungsparameter* $S = \alpha^{-1}$. *Die durchgezogene Kurve entspricht* $\frac{1}{2}\Gamma(1 + \sqrt{S+1})$, *die anderen beiden Kurven wurden numerisch mit Hilfe von Abb.2.3 berechnet,* $(\cdots)$ *für* $\Gamma_L = \Gamma_h$ *und* $(- - -)$ *für* $\Gamma_L = \Gamma$.

Die Verbreiterung für ($\Gamma_L = \Gamma$) läßt sich rein analytisch durch die Funktion

$$\frac{\Gamma_{sat}}{\Gamma} = 0.3087(1 + 2.5701(S+1)^{0.4795}) \tag{2.17}$$

beschreiben, ein anschaulicher Sinn ist hinter dieser Funktion allerdings nicht zu erkennen.

2.1.2.2 Crossover-Signale

Für den Fall von zwei Niveaus (n=2) ist aus 2.14 zu erkennen, daß zunächst einmal zwei Linien in der Intensitätsverteilung bei den Frequenzen ν_{01} und ν_{02} erscheinen, entstanden jeweils durch die Faltung der linken Lorentzkurve bei $\nu \approx \nu_{01}$ mit dem ersten, respektive der bei $\nu \approx \nu_{02}$ mit dem zweiten Glied in der Summe.
Neu erscheint jedoch zusätzlich eine Linie auf der Mittenfrequenz $\nu_{co} = \frac{1}{2}(\nu_{01} + \nu_{02})$ durch die Faltung der linken Lorentzkurve bei $\nu \approx \nu_{01}$ mit dem zweiten Glied der Summe , einer Lorentzfunktion bei ν_{02}, und dem entsprechend umgekehrten Fall. Für den Überlapp bei dieser Faltung sorgen jeweils die Geschwindigkeiten $|v| \approx |c(\nu_{01} - \nu_{02})/(\nu_{01} + \nu_{02})|$. Diese zusätzliche Linie, ein sogenanntes "Crossover" erscheint allerdings nur im Spektrum, wenn bei der dafür benötigten Geschwindigkeitsgruppe auch noch genügend Atome $N(v)$ vorhanden sind, was durch die Dopplerbreite $\Gamma_{Doppler}$ in 2.2 bzw. 2.1 bedingt wird.
Prinzipiell tauchen Crossover-Signale auf, sobald der Abstand zweier oberer (unterer) Niveaus im Bereich der vorhandenen Dopplerbreite liegt und von beiden Niveaus ein Übergang in ein gemeinsames unteres (oberes) Niveau möglich ist. Durch die anfangs erwähnte Einschränkung auf nur ein verfügbares unteres Niveau innerhalb einiger Dopplerbreiten tritt hier nur der erste Fall auf.
Die Berechnung ganzer Spektren mit 2.14 kann nur numerisch erfolgen und ist sehr zeitaufwendig. Für den Fall daß das theoretische Spektrum an eine Meßkurve angepasst werden soll, ist es jedoch notwendig, diese Berechnung sehr oft durchzuführen, was einem sehr hohen Bedarf an Rechenzeit (Größenordnung Stunden pro Iteration) gleichkommt. Es sollen jedoch im folgenden Näherungen beschrieben werden, die die Rechenzeit extrem verkürzen und dennoch die theoretische Linienform sehr gut beschreiben.

2.1.2.3 Vereinfachtes Fitmodell

Beim vereinfachten Fitmodell wird das Signal nicht nach 2.14 durch Integration berechnet, sondern für das Signal $\mathcal{I}_{j0}(\nu)$ wird eine einfache Lorentzfunktion angesetzt, deren Amplitude wie folgt berechnet wird:

1. Für den Fall einer "normalen" HFS-Linie, verursacht durch die Geschwindigkeitsgruppen $v \approx 0$, wird das Integral durch den Integranden an der

Stelle $\nu = \nu_{0j}$ ersetzt, und von der Summe im Zähler wird lediglich der Term j betrachtet. Es folgt für die Intensität

$$\mathcal{I}_0^j \sim \sigma_{0j} \frac{1 + \frac{g_j}{g_0}}{(\alpha + 1) + \sum_{i=1}^{n} \frac{g_i}{g_0} L(\nu, \nu_{0i}, v, \Gamma_h)} \tag{2.18}$$

2. Für den Fall einer "Crossover" Intensität $v \neq 0$ entstehen zwei Terme durch die beiden beteiligten Übergänge i und k, wobei beachtet werden muß, daß aufgrund $v \neq 0$ die Faltung von $L(\nu, \nu_{0i}, -v, \Gamma_L)$ mit $L(\nu, \nu_{0i}, v, \Gamma_h)$ keinen Beitrag leistet, jedoch die Faltung $L(\nu, \nu_{0i}, -v, \Gamma_L)$ mit $L(\nu, \nu_{0k}, v, \Gamma_h)$. Es ergibt sich

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_0^{jk} \sim D(\frac{\nu_{0j} - \nu_{0k}}{2}) \Bigg[& \sigma_{0j} \frac{\beta + \frac{g_k}{g_0}}{(\alpha + 1) + \sum_{i=1}^{n} \frac{g_i}{g_0} L(\nu, \nu_{0i}, v, \Gamma_h)} \\ & + \sigma_{0k} \frac{\beta + \frac{g_j}{g_0}}{(\alpha + 1) + \sum_{i=1}^{n} \frac{g_i}{g_0} L(\nu, \nu_{0i}, v, \Gamma_h)} \Bigg] \end{aligned} \tag{2.19}$$

wobei mit $D(\nu)$ nach 2.2 die kleinere Anzahl von Atomen der betrachteten Geschwindigkeitsklasse berücksichtigt wird

$$D(\nu) = exp \left[-4ln(2) \left(\frac{\nu}{\Gamma_{Doppler}} \right)^2 \right]$$

Die Größe β ist in erster Näherung gleich Null, ein Wert mit dem auch das weiter unten beschriebene Fitmodell eine gute Anpassung liefert, wenn es auf theoretisch nach 2.14 berechnete Signale angewendet wird. Bei der Anpassung von gemessenen Signalen werden jedoch die Crossover-Signale teilweise zu niedrig berechnet, was vor allem Signale betrifft, deren erzeugende HFS-Linien im Abstand von typisch 2-5 Γ_{sat} liegen. Es erwies sich deshalb empirisch als vorteilhaft, β gleich dem Produkt der beteiligten Lorentzfunktionen auf der Mittenfrequenz der beiden HFS-Linien zu setzen.

$$\beta = L(|\frac{\nu_{0j} - \nu_{0k}}{2}|, 0, 0, \Gamma_h)^2 \tag{2.20}$$

2.2 Fitmodelle

2.2.1 Lebensdauer Messungen

Die gemessenen Fluoreszenzkurven werden durch die Funktion aus Gleichung 2.6 angepaßt. Ist die Lebensdauer $\tau = (A_{j0} + A_{jx})^{-1}$ groß gegen die Länge des Laserpulses $P_{oj}(t)$, so genügt es, den hinteren Teil der Funktion, der einer reinen abklingenden Exponentialfunktion entspricht, anzupassen. Im anderen

Fall, wie bei den Lebensdauern dieser Arbeit, muß die Laserpulsfunktion $P_{oj}(t)$ gemessen werden, um das gesamte Integral an die Messkurve anzupassen[3]. Die so ermittelten Lebensdauern sind in Kapitel 5 zusammengestellt.

2.2.2 Hyperfeinstruktur Messungen

Die Auswertung eines gemessenen IMFS-Spektrums erfolgt in zwei Schritten:

(1) Zuerst werden alle erkennbaren Linien durch eine Summe von Lorentzkurven angepaßt. Wenn mehrere Linien so zusammenfallen, daß sie nicht getrennt angepaßt werden können, wird der gesamte Komplex zunächst als eine Linie angesehen. Aus der Signalhöhe der Linien kann auf das zugehörige Isotop geschlossen werden, für ungerade Isotope müssen die F_l und F_u-Werte den beteiligten Niveaus zugeordnet werden. Dies wird manchmal dadurch erschwert, daß Linien mit anderen zusammenfallen und die zusätzlichen Crossover-Signale auftreten. Die Zuordnung der Linien ist dann richtig, wenn die Aufspaltungen der Linien mit den Gleichungen 4.14 und 4.24 aus Kapitel 4 ein konsistentes Bild ergeben. Bei diesem Schritt werden auch die vorläufigen Werte für die Hyperfeinkopplungskonstanten A_l,A_u,B_l und B_u sowie die Schwerpunkte der einzelnen Isotope gewonnen. Daß bei dieser Arbeit für die Zustände $4d^9 5s\ ^1D_2$ und $4d^9 5p\ ^3P_2$ jeweils zwei Übergänge vermessen wurden, erleichtert die Zuordnung, die sonst insbesondere für den Übergang $4d^9 5s\ ^3D_1 - 4d^9 5p\ ^3P_2$ nicht ganz einfach ist.

(2) Im zweiten Schritt werden mit dem vereinfachten Fitmodell unter Verwendung von 2.18 und 2.19 die theoretischen Amplituden der einzelnen Übergänge berechnet. Die Werte für die einzelnen Linien werden dabei noch mit den Tabellenwerten ihrer natürlichen Isotopenhäufigkeit gewichtet. Die zugehörigen Linienpositionen der ungeraden Isotope werden aus den im ersten Schritt erhaltenen Werten der Kopplungsparameter A,B berechnet, die der geraden Isotope werden direkt aus dem ersten Schritt übernommen. Mit der bei (1) ermittelten Linienbreite und der Kenntnis der natürlichen Breite Γ wird der für die Berechnung der Amplituden benötigte Sättigungsparameter S berechnet. Die gesamte Signalform wird nun als Summe von Lorentzkurven mit den so bestimmten Positionen und Amplituden zusammengesetzt und anschließend unter Variation der Parameter A_l,A_u,B_l,B_u,S sowie der Schwerpunkte der Linien aller Isotope iterativ an das gemessene Spektrum angepaßt. Weitere variierbare Parameter sind dabei der Untergrund, die Dopplerbreite (die in die Amplituden der "Crossings" eingeht) und ein allen Linien gemeinsame Amplitudenfaktor.

[3]Für die genaue Beschreibung des Verfahrens sei auf die dieser Arbeit vorangegangene Diplomarbeit [Kum88] verwiesen.

Zum Test des Fitmodells und vor allem der zugrundegelegten Vereinfachungen wurde nach Gleichung 2.14 durch numerische Integration ein theoretisches Linienspektrum für den Übergang $4d^9 5s\ ^1D_2$ - $4d^9 5p\ ^3P_2$ berechnet[4]. Die Parameter waren $\Gamma = 18\ MHz$ und $S = 20$ sowie die Dopplerbreite $\Gamma_{Doppler} = 1\ GHz$. Abb.2.6 zeigt das durch Integration erhaltene Spektrum mit der Anpassung durch das vereinfachte Fitmodell.

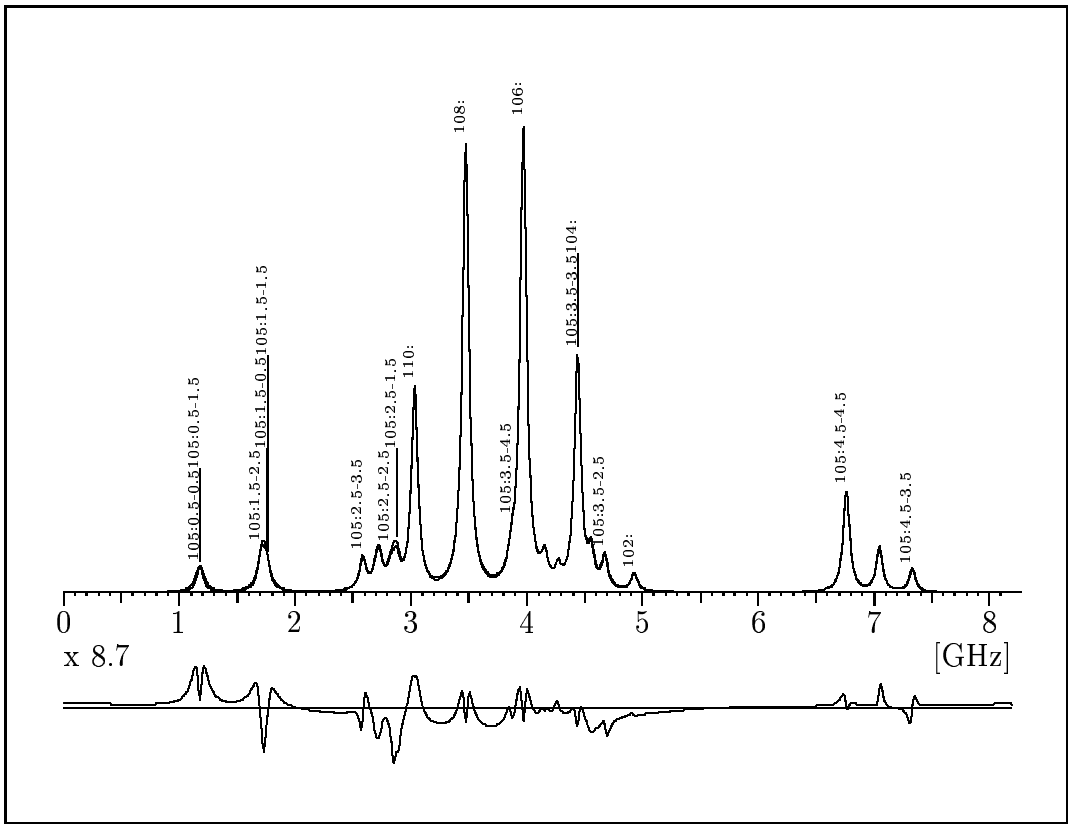


Abb. 2.6 *Theoretisches Spektrum für den Übergang* $4d^9 5s\ ^1D_2$ - $4d^9 5p\ ^3P_2$ *und Anpassung durch das Fitmodell. Die Beschriftung der Linien bedeutet Isotop* : $F_{unten} - F_{oben}$, *nicht bezeichnete Linien sind Crossover-Signale. Das Spektrum wurde mit* $\Gamma = 18\ MHz$, $S = 20$ *und einer Dopplerbreite* $\Gamma_{Doppler} = 1\ GHz$ *nach 2.14 berechnet.*

Die Anpassung kann als sehr gut bezeichnet werden, was bei den doch recht starken Vereinfachungen nicht unbedingt zu erwarten war.

[4]Die hierfür verwendeten Daten für die Positionen der einzelnen Linien wurden dabei einer bereits mit diesem Modell ausgewerteten Messung entnommen.

Kapitel 3

Experiment

In diesem Kapitel wird der Versuchsaufbau für das Experiment beschrieben.

3.1 Versuchsaufbau

3.1.1 Atomstrahlquelle

Um die für die Experimente benötigten freien Palladiumatome zu erzeugen, wurde eine Atomstrahlquelle verwendet, bei der die Atome durch Sputterprozesse in einer Gasentladungskammer aus dem Festkörperverband gelöst werden. Anschließend gelangen sie über eine Druckstufe in einen Hochvakuumbereich, in welchem die Wechselwirkung mit dem Laserlicht stattfindet. Die Quelle (Abb.3.1 und 3.7) wurde von M.Schmidt [Sch90] entwickelt und besteht aus einer etwa 18 cm langen Gasentladungsröhre aus Kupfer mit 5 cm Innendurchmesser. Der untere Teil wird von einer Aluminium-Kathode gebildet, deren Boden und Wände mit Palladiumblech ausgekleidet wurden. Der Rest der Rohrwand wurde zum Innenraum hin mit Keramik isoliert. Die ringförmige Anode befindet sich im Zentrum der Röhre und wird vom Glasdeckel her mit Spannung versorgt. Die erwähnte Druckstufe besteht aus einer kleinen Öffnung (Durchmesser 1 mm) im Boden der Röhre, welche in die Beobachtungskammer mündet. Das Druckgefälle beträgt etwa 4-5 Größenordnungen, da in der Röhre eine Gasentladung bei etwa 1-2 mbar Neon Gasdruck gezündet wird, und der Rezipient durch eine Vakuumpumpe etwa auf einigen 10^{-5} mbar gehalten werden kann. Das Neon muß bei dieser Anordnung natürlich ständig zugeführt werden, da es zusammen mit den Palladiumatomen in den Beobachtungsraum entweicht und abgepumpt wird.

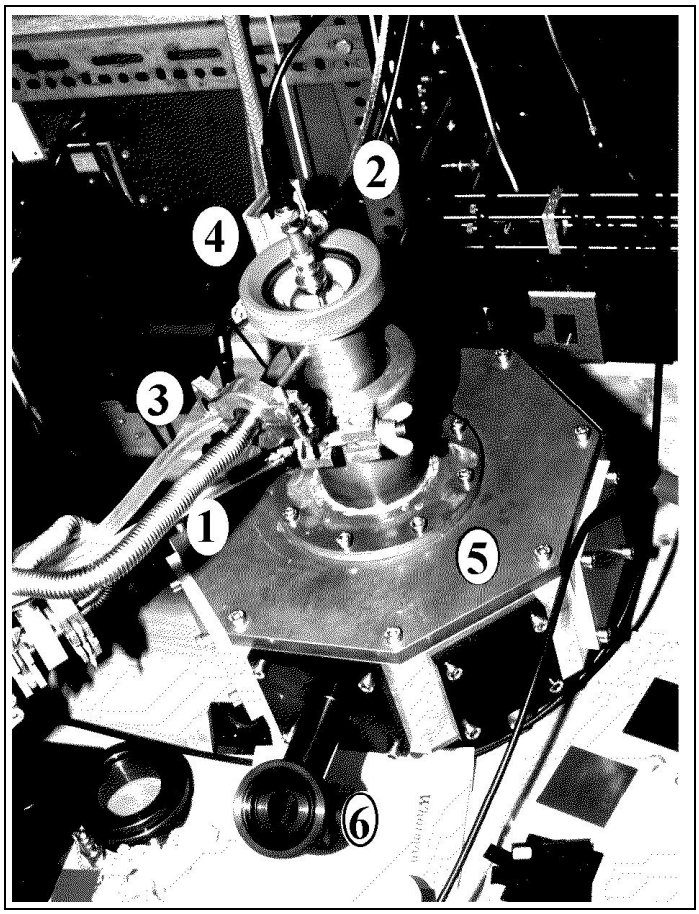


Abb. 3.1
Ansicht der Atomstrahlquelle: 1.Gaszufuhr, 2. Spannungszuführung, 3. Kühlwasser, 4. Sichtfenster in den Gasentladungsraum, 5. Rezipient (Vakuumpumpe befindet sich unter dem Tisch), 6.Brewsterfenster zum Ein- und Austritt für den Laserstrahl (Ein identisches Fenster befindet sich auf der gegenüberliegenden Seite)

Die konstante Gaszufuhr wird durch ein feines Nadelventil gewährleistet. Die Spannung zwischen Anode und Kathode stellt sich nach einiger Betriebszeit auf etwa 180 Volt ein und ist dann weitgehend unabhängig vom Strom durch die Entladung. Über den Strom kann nun die Atomausbeute geregelt werden, bei den Messungen dieser Arbeit betrug er zwischen 100-250 mA.

3.1.2 Messungen mit Impulsanregung

3.1.2.1 Lasersystem

Für die Messungen mit einer gepulsten Lichtquelle wurde ein Lasersystem (Lambda-Physik) bestehend aus einem Stickstoffpumplaser M2000 und einem nachfolgenden Farbstofflaser verwendet. Mit diesem System lassen sich kurze Lichtpulse mit einer Länge von 4-5 ns Pulsbreite (FWHM) und einer Spitzen-

leistung von einigen 10 kW bei einer Folgefrequenz von 30-40 Hz erzeugen. Im Farbstofflaser fand hauptsächlich der Farbstoff PBD (357-390 nm)[1] sowie für einen Übergang bei 390 nm der Farbstoff BiBuQ Verwendung.

3.1.2.2 Untersuchungen zur Atomstrahlquelle

Die Anregung der vermessenen Niveaus der $4d^9 5p$ Konfiguration (s. Termschema Abb.1.1 in der Einleitung) erfolgte von den metastabilen Niveaus der Konfiguration $4d^9 5s$, welche im Atomstrahl als Folge der Anregung in der Gasentladung besetzt sind. Um diese Besetzung noch zu erhöhen, können der DC-Gasentladung kurze elektrische Pulse von einigen kW Leistung überlagert werden. Dies führt zu einer kurzzeitigen kräftigen Erhöhung der Atomdichte. Die Zusatzpulse werden erzeugt, indem ein mit einigen hundert Volt geladener Kondensator durch einen Thyristor kurzgeschlossen wird und der enstehende Strom über einen 1:100 Transformator in den DC-Stromkreis eingekoppelt wird.
Abb.3.2 zeigt den Aufbau für die im folgenden beschriebenen Messungen. Das Laserlicht wird durch ein Brewsterfenster[2] in den Rezipienten geführt, in dessen Mitte, der Wechselwirkungszone, es mit den von oben kommenden Atomen zusammentrifft. Von dem dabei entstehenden Fluoreszenzlicht, welches in alle Raumrichtungen ausgesandt wird, wird ein kleiner Teil von einem unter 90 Grad zum Laserstrahl angebrachten photoempfindlichen Detektor aufgenommen. Dieser Detektor, ein schneller Photomultiplier (Hamamatsu H3164, Anstiegszeit <1 ns), registriert den zeitlichen Verlauf des Fluoreszenzlichtes. Der innerhalb des Photomultipliers etwa einmillionfach verstärkte Strom der Photokathode wird über einen 50 Ω Widerstand als Spannung wahlweise an ein Speicheroszilloskop (Tektronix 2440) zur genauen Vermessung des zeitlichen Spannungverlaufs oder an einen Integrator (Boxcar Modell 162 PAR) gegeben. Letzterer liefert eine Ausgangsspannung proportional zur integrierten Gesamtfluoreszenz (eingestellte Fensterbreite 50 ns), welche für die folgenden Messungen verwendet wurde.

Um den Einfluß der zusätzlichen Pulsspannung auf die Atomausbeute der Palladiumquelle zu untersuchen, wurde die gesamte Fluoreszenz eines Übergangs für unterschiedliche Zeitverzögerungen zwischen Hochstrompuls und Laserpuls gemessen. Wie Abb.3.3 zeigt, ergibt eine zeitliche Differenz von etwa 50 μs zwischen elektrischem und Laser-Puls die größte Besetzung des hier untersuchten $4d^9 5s\ ^3D_3$ Zustands. Hieraus läßt sich auch in etwa die Geschwindigkeit der Atome von etwa 300 m/s abschätzen, wenn davon ausgegangen wird, daß die Anregung der Atome in metastabile Niveaus unmittelbar über der Kathoden-

[1] Angaben von Ulrich Brackmann: LambdaChrome© Laser Dyes

[2] Ein Brewsterfenster ist ein Fenster, dessen Neigungswinkel zur Polarisationsrichtung des einfallenden Licht-Strahls so gewählt ist, daß der Verlust durch Reflexion minimal ist.

fläche in der Nähe der Kathodenöffnung stattfindet.

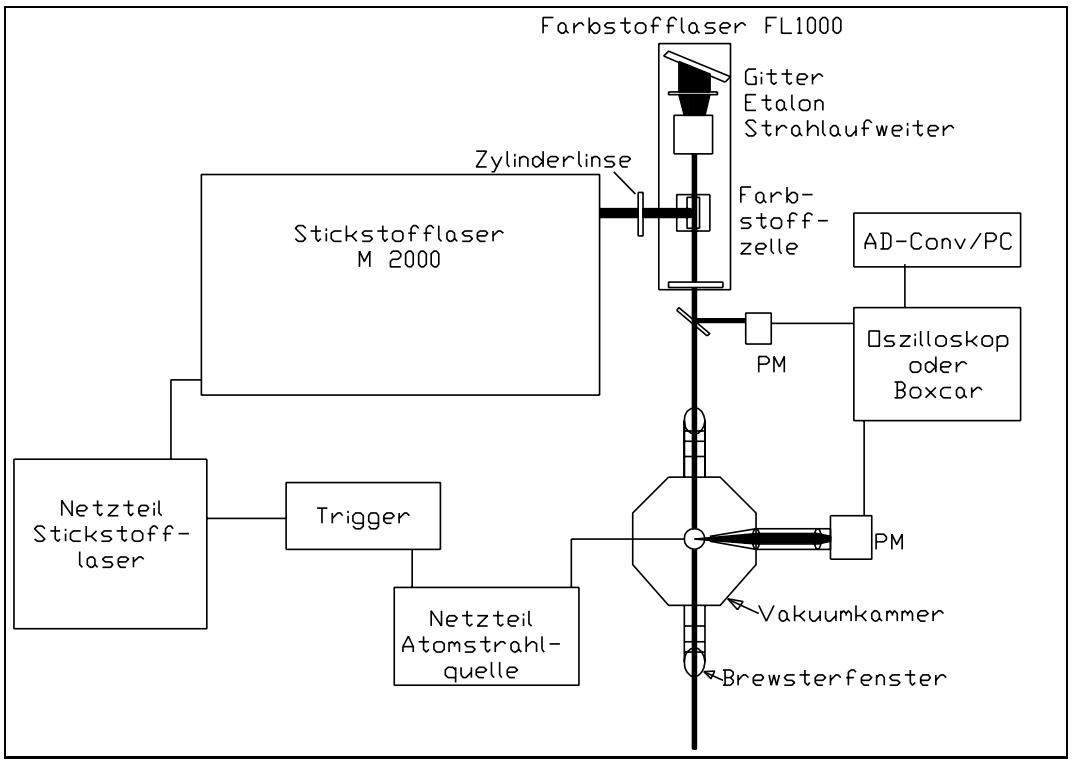


Abb. 3.2 *Aufbau für die Messungen mit dem gepulsten Laser*

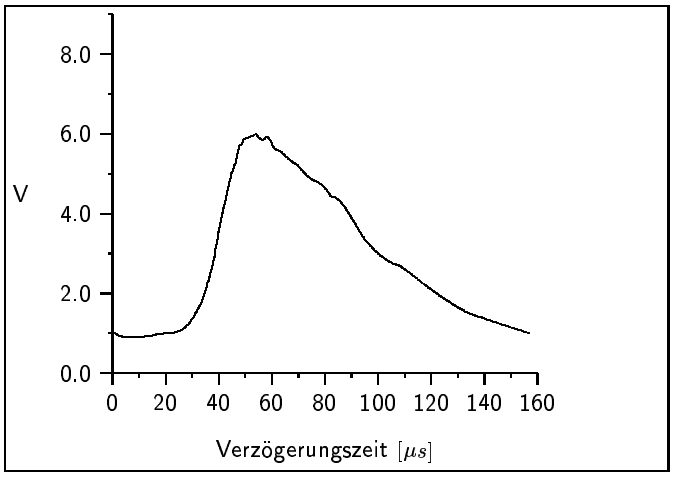


Abb. 3.3 *Verstärkung V der Besetzung des $4d^9 5s\ ^3D_3$ Niveaus in Abhängigkeit von der Zeitdifferenz zwischen Quellen- und Laserpuls. Die primäre Ladespannung des Pulsgenerators betrug dabei 150 Volt. (V=1 entspricht dem ungepulsten Betrieb)*

Für die optimale Zeitverzögerung von 50-60 ns wurde weiter untersucht, wie

sich die Stärke der zusätzlichen Strompulse auf die Besetzung der einzelnen Niveaus der $4d^9 5s$ Konfiguration auswirkt. Dazu wurde ebenfalls mit dem Integrator das Fluoreszenzlicht von geeignet gewählten Niveaus der $4d^9 5p$ Konfiguration beobachtet, deren Anregung aus dem jeweils untersuchten $4d^9 5s$-Zustand erfolgte. Abb.3.4 zeigt die Zunahme der Besetzung der metastabilen Niveaus der $4d^9 5s$ Konfiguration als Folge der zusätzlichen Strompulse.

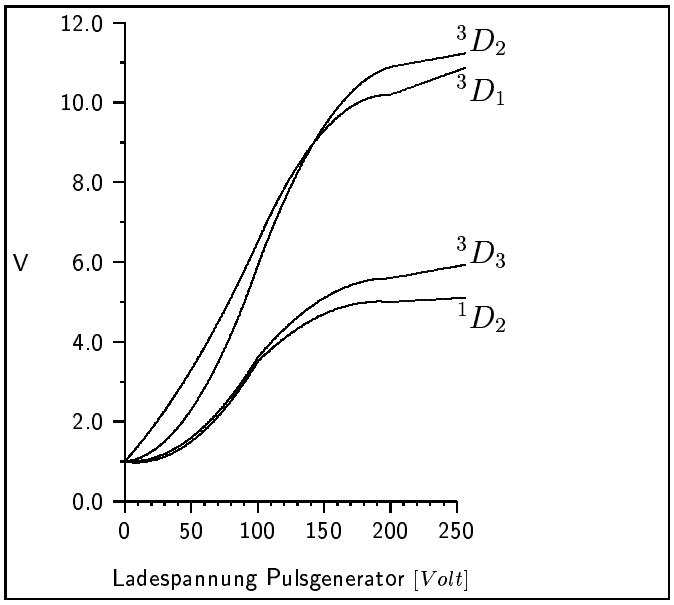


Abb. 3.4 *Verstärkung V der Besetzung in der $4d^9 5s$ Konfiguration als Funktion der zusätzlichen Strompulse.*
Angegeben ist die primäre Ladespannung der Pulsgenerators (V=1 entspricht dem ungepulsten Betrieb).

Abb.3.5 zeigt das gesamte Spektrum der Übergänge, die mit dem Farbstoff PBD angeregt werden können. Das Spektrum wurde erhalten, indem der Laser mit einem Schrittmotor über den gesamten Verstärkungsbereich durchgestimmt und dabei das Fluoreszenzlicht mit dem Integrator vermessen wurde. Die relative Stärke der einzelnen Übergänge läßt sich allerdings nur mit Vorsicht vergleichen, da die Ausgangsleistung des Lasers zu den Enden des Spektrums hin stark abfällt. Insbesondere die Anregung des Übergangs $4d^9 5s\ ^1D_2$ nach $4d^9 5p\ ^1F_3$ bei 355 nm ist hier nicht mehr zu erkennen, für diesen Übergang am Rand des Farbstoffbereichs muß der Laser gesondert optimiert werden.

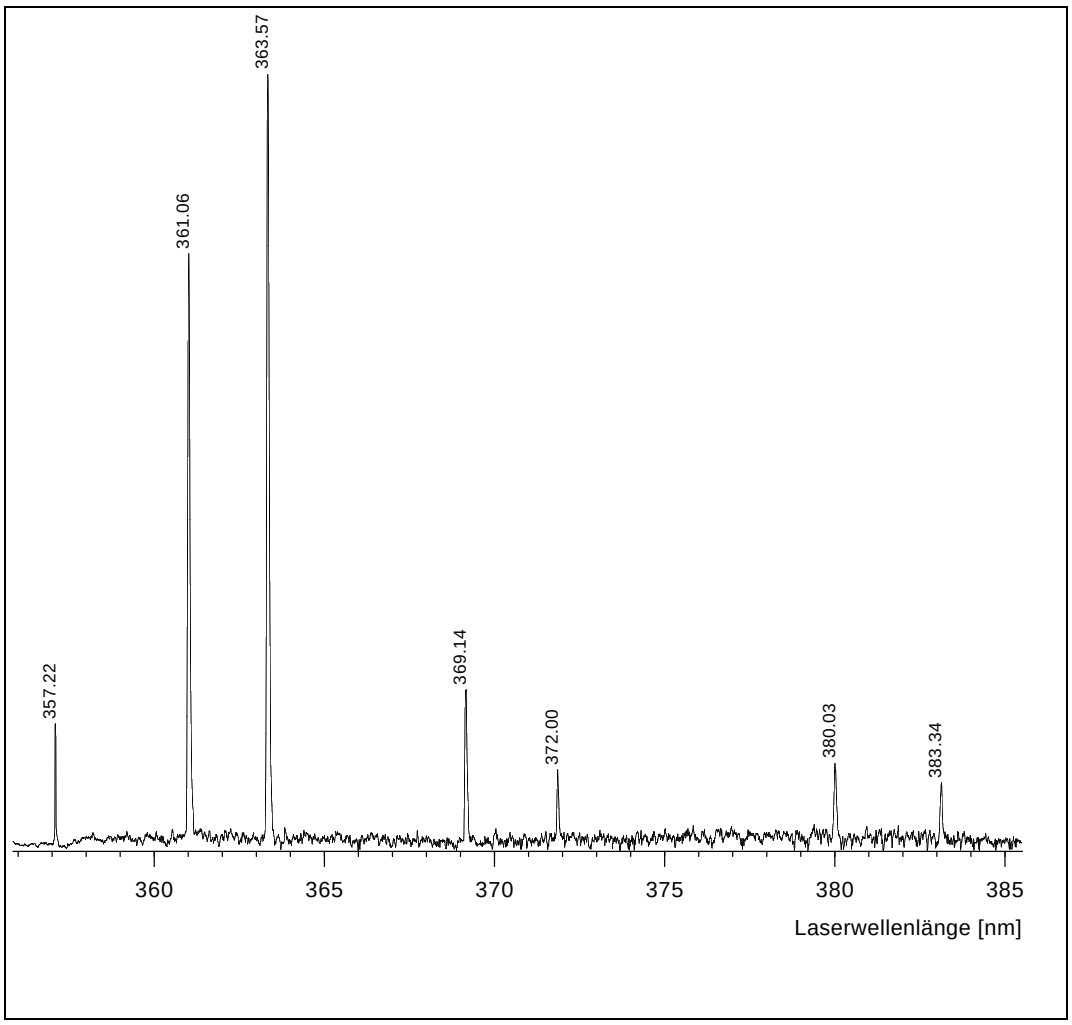


Abb. 3.5 *Spektrum aller Übergänge, die mit dem Laserfarbstoff PBD erreicht werden können. Die Parameter der Quelle waren: Strom 120 mA, Neondruck 1.5 torr, keine zusätzlichen Strompulse. Die Zuordnung der Wellenlängen zu den beteiligten Termen kann mit Tab.5.1 vorgenommen werden.*

3.1.2.3 Lebensdauermessungen

Für die Lebensdauermessungen wird das Ausgangssignal des Photomultipliers an das Speicheroszilloskop (Tektronix 2440) gegeben. Die Datenerfassung durch den angeschlossenen Computer erfolgt durch das Programm TEKTRO (s. Anhang). Die durchschnittliche Lebensdauermessung besteht aus der Vermessung und Addition des zeitlichen Verlaufs des Fluoreszenzlichts von etwa 10000 Anregungsvorgängen bei 1024 Stützstellen. Dazu wird eine Meßzeit von etwa 10

Minuten benötigt. Zusätzlich zu der Messung des Fluoreszenzlichts erfolgt anschließend, mit leicht frequenzverstimmtem Laser, eine Messung des Untergrunds. Dieser wird im wesentlichen durch das Streulicht des Anregungspulses verursacht. Die beiden Messungen werden vor der Auswertung subtrahiert.

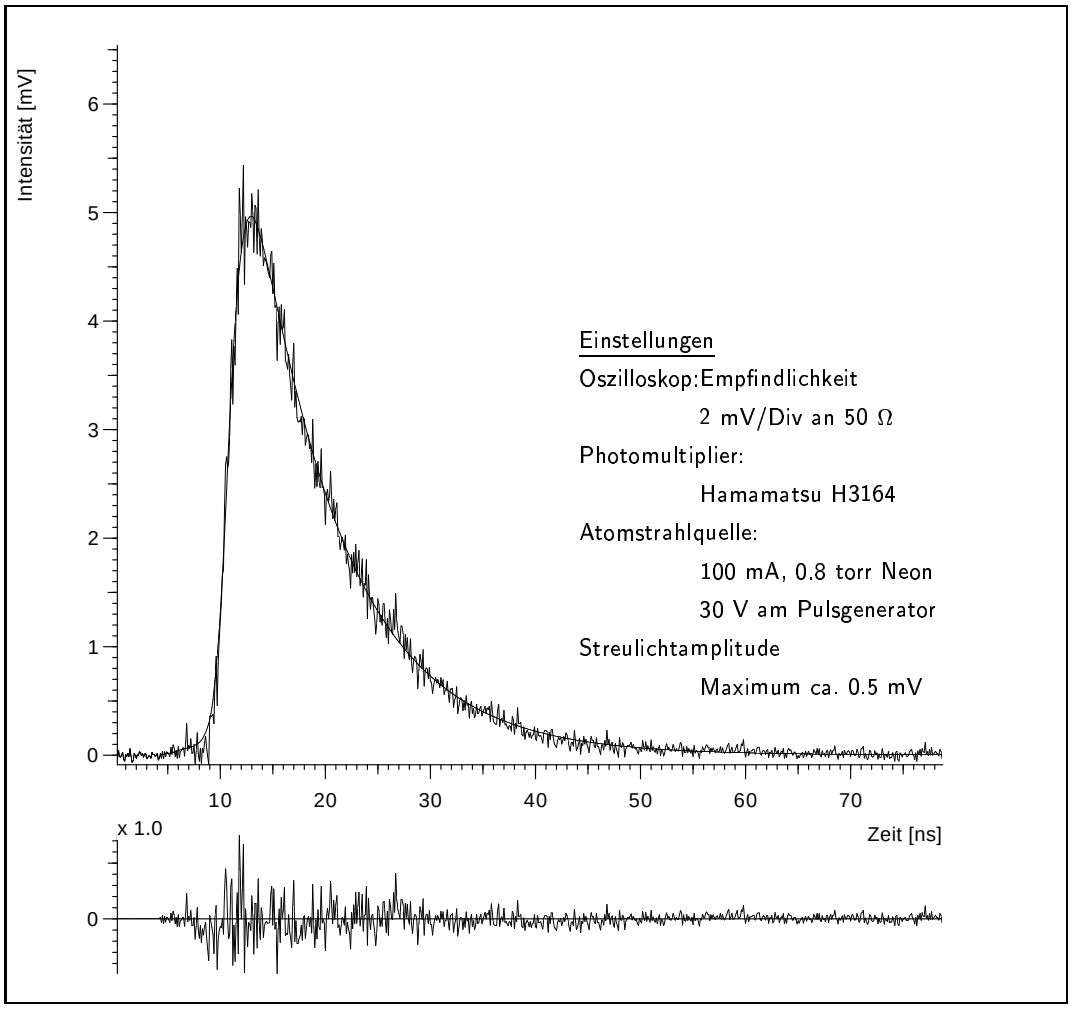


Abb. 3.6 *Fluoreszenzkurve Zustand* $4d^9 5p\ {}^3P_0$ *angeregt von* $4d^9 5s\ {}^3D_1$ *mit Anpassung durch das theoretische Modell (s. Kapitel 2)*

Da die Flugstrecke eines angeregten Atoms bei den untersuchten Zuständen im Mittel etwa 15 μm beträgt, bis es wieder unter Aussendung eines Photons zerfällt, kann der Verlust von angeregten Atomen durch Verlassen des Beobachtungsbereichs vor ihrem Zerfall vernachlässigt werden.

In Kapitel 5 sind alle gemessenen Lebensdauern aufgeführt. Abb.3.6 zeigt exemplarisch eine Lebensdauermessung zusammen mit der in Kapitel 2 beschriebenen Anpassung.

3.1.3 Hyperfeinstrukturmessungen

Für die Hyperfeinstrukturmessungen muß der Aufbau etwas modifiziert werden. Abb.3.7 zeigt den Aufbau für die dopplerfreien Messungen mit dem IMFS-Summenfrequenzverfahren (s. Kapitel 2).

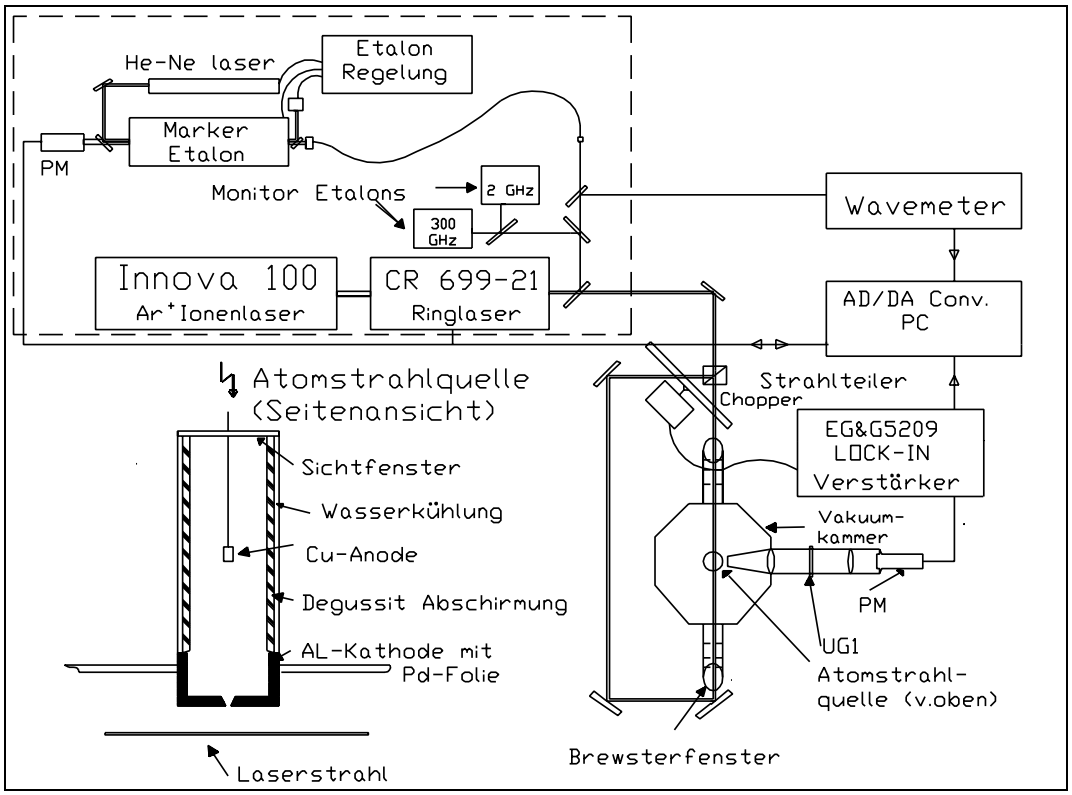


Abb. 3.7 *Aufbau Hyperfeinstrukturmessungen*

3.1.3.1 Lasersystem

Das Lasersystem besteht aus einem Argonionenlaser (Coherent Innova 100) zum Pumpen eines Farbstoff-Ringlasers (Coherent CR 699-21). Als Farbstoff für den Ringlaser wurde Stilben 3 verwendet mit einem aktiven Laserbereich[3] von etwa 415-465 nm. Der Pumplaser lieferte zuerst 2.5 Watt UV Lichtleistung

[3]Angaben von Ulrich Brackmann: LambdaChrome© Laser Dyes

und nach etwa der Hälfte der Messungen aufgrund eines Austauschs der Gasentladungsröhre 5 Watt. Erst diese 5 Watt Pumpleistung machten es möglich, die Anregung $4d^9 5s\ ^3D_1 - 4d^9 5p\ ^3F_3$ mit einer Wellenlänge von 417 nm zu untersuchen, da diese schon sehr am Rand des Farbstoffs Stilben 3 liegt. Die Ausgangsleistung des Farbstofflasers, im weiteren Text immer nur noch mit Laser bezeichnet, beträgt zwischen 100 und 300 mWatt im Single-Mode Betrieb. Dies hängt außer von der Pumpleistung von der Wellenlänge, dem Alter des Farbstoffs und der Justierung des Ringlasers ab. Single-Mode Betrieb bedeutet, die gesamte Ausgangsleistung des Lasers vereint sich in einer longitudinalen Mode mit einer Frequenzbreite von etwa 10 KHz. Als Oszillator betrachtet, entspricht das einer Güte von $7 \cdot 10^{10}$. Durch die aktive Stabilisierung des Lasers auf die Transmissionskurve eines Referenzetalons erhöht sich die effektive Linienbreite durch schnelle Regelverschiebungen der Ausgangsfrequenz auf etwa 1 MHz.
Durch Verschiebung der Transmissionskurve des Referenzetalons und geregeltes Nachführen des Lasers kann die Ausgangsfrequenz über etwa 30 GHz verschoben werden, was für die Aufspaltung der meisten Hyperfeinstrukturen ausreichend ist.
Die Durchstimmung der Laserfrequenz erfolgt durch eine Spannungsrampe, die von dem Steuerprogramm HFS (s. Anhang) über den Digital zu Analog-Wandler (DAC) des Meßrechners in die Steuereinheit des Lasers gegeben wird. Da der verwendete 12-Bit DAC 4096 diskrete Spannungswerte ausgeben kann, besteht eine Messung aus ebensovielen Stützstellen (Kanälen). Die Zuordnung der Kanäle zur Frequenz des Lichtes erfolgt durch die Registrierung der Transmission des Laserlichts durch ein 60 cm konfokales Markeretalon. Der Abstand der Transmissionsspitzen, auch 'Eichmarken' genannt, liegt hier bei 125 MHz, dem sogenannten freien Spektralbereich, so daß auf eine typische Messung mit 10 GHz Frequenzverschiebung etwa 80 Eichmarken kommen. Durch Anpassung einer Airy-Funktion kann der Kanal des Schwerpunktes jeweils einer Eichmarke bestimmt werden, wodurch soviele Wertepaare (Kanal/relative Frequenz) entstehen wie es Frequenzmarken gibt. Durch Interpolation über alle diese Stützstellen mittels eines Polynom maximal 7.Grades werden auch den übrigen Kanälen Frequenzen zugeordnet[4]. Es genügt nicht, diese Interpolation durch eine Gerade vorzunehmen, da der Frequenzvorschub nicht linear mit der angelegten Spannung erfolgt.

> Voraussetzung für die Genauigkeit der Eichung ist, daß die Absolutfrequenz der Transmissionsmaxima des Markeretalons konstant ist. Gemessen an der Größe des freien Spektralabstands ist die Änderung der Absolutfrequenz bei einer Änderung im Spiegelabstand um Bruchteile von μm bereits erheblich, so daß das Etalon dagegen stabilisiert werden muß. Eine passive Art der Stabilisierung kann durch

[4]Dieser beschriebene Vorgang läßt sich ebenfalls mit dem Datenerfassungsprogramm HFS ausführen.

Einbringen des Etalons in ein Vakuum und zusätzliche Isolation gegen thermische Einflüsse erfolgen, aktive Stabilisierung bedeutet die Regelung des Spiegelabstandes, so daß eine äußere unveränderliche Frequenz aus einem atomaren Standard immer an derselben Stelle an der Flanke eines Transmissionsmaximums gehalten wird. Das verwendete Eichmarkeninterferometer [Str91] benutzt als Bezugsfrequenz einen wiederum frequenzstabilisierten He-Ne Laser. Die aktive Regelung des Interferometers ist im Betrieb jedoch nicht unproblematisch, so daß nur wenige der Messungen mit einem geregelten Interferometer durchgeführt wurden. Es zeigte sich aber, daß bereits die passive Stabilisierung zusammen mit einer Statistik über viele Messungen aussreichend genaue Resultate liefert.

Da der Laser bei einer Messung typisch 10 GHz kontinuierlich durchgestimmt werden soll und dies im Wellenlängenbereich des verwendeten Farbstoffs nur etwa 0.007 nm entspricht, ist es nötig, die Ausgangswellenlänge des Lasers zumindest mit dieser Genauigkeit zu messen, um die gewünschte atomare Übergangsfrequenz einstellen zu können. Das verwendete Wavemeter [Mai87] liefert eine Absolutbestimmung der Wellenlänge besser als 0.001 nm, so daß eine sehr genaue Einstellung des Durchstimmbereiches möglich ist.

3.1.3.2 IMFS-Summenfrequenzverfahren

Für das IMFS-Summenfrequenzverfahren (s. Kapitel 2) wird der Laserstrahl mit einem Strahlteilerwürfel in zwei gleichstarke Teilstrahlen aufgespalten, die antiparallel durch den Atomstrahl geführt werden. Ein mechanischer Chopper mit drei Lochreihen (Lochzahlen 13:17:30) moduliert die beiden Strahlen mit den ersten beiden Lochreihen, die dritte Reihe mit 30=13+17 Löchern wird von einer Lichtschranke abgetastet. Die Frequenz der dritten Reihe entspricht der Summe der beiden Modulationsfrequenzen. Auf dieser Summenfrequenz kann, wie in Kapitel 2 beschrieben, ein dopplerfreies Signal beobachtet werden.
Die Modulationsfrequenz wird zusammen mit dem Signal des Beobachtungs-Photomultipliers (EMI 9635QB) auf einen Lock-In Verstärker (EG&G 5209 oder SR510) gegeben, dessen Ausgangswerte vom Meßrechner, der auch den Laser steuert, durch das Programm HFS verarbeitet werden.
Abb.3.8 zeigt den Unterschied zwischen Beobachtung auf einer der beiden Laserstrahl-Modulationsfrequenzen und der Signalform auf der Summenfrequenz. Im dopplerbreiten Signal auf einer einfachen Frequenz sind die "Löcher" zu erkennen, die durch die Anwesenheit des anderen Strahls in die Dopplerkurve "gebrannt" werden.
Das Signal auf der Summenfrequenz ist eine Größenordung kleiner als das dopplerbreite Signal, da auch nur eine kleine Auswahl der zur Verfügung stehenden Atome verwendet wird. Um auf dem dopplerfreien Signal noch Amplituden wie z.B. die des Isotops 102 (Anteil 1.02 % der Gesamtfluoreszenz) vom Rauschen

trennen zu können, ist somit ein Signal zu Rausch-Verhältnis größer 2000:1, bezogen auf das dopplerbreite Signal, erforderlich. Problematisch ist außerdem, daß der Photomultiplier unabhängig von der Beobachtungsfrequenz immer das gesamte Fluoreszenzlicht "sieht" und bei der Beobachtung auf der Summenfrequenz der Lock-In Verstärker ein kleines Signal von einem um vieles größeren Untergrund trennen muß, was zumindest vom Eingangsverstärker eine große dynamische Reserve fordert.
Von großem Vorteil war bei den Messungen, daß mittels eines Farbfilters UG1 das Streulicht des Lasers abgetrennt werden konnte. Dadurch wurde zwar auch der Anteil der beobachteten Zerfallskanäle auf diejenigen mit Wellenlängen etwa zwischen 300 - 400 nm beschränkt, der Gewinn im Signal zu Rausch-Verhältnis wog diesen Nachteil jedoch auf.
Die drei Abbildungen 3.9, 3.10 und 3.11 zeigen Beispiele für Meßkurven zu den drei untersuchten Übergängen, die im Bereich des Farbstoffs Stilben 3 zugänglich waren. Die Beschriftung der einzelnen Hyperfeinübergänge bedeutet $Isotop : F_{unten} - F_{oben}$. Die nicht beschrifteten Linien sind Crossover-Signale.

Die bei den Messungen angegebenen Parameter[5] sind jeweils die speziell bei der abgebildeten Messung verwendeten, entsprechen aber i.A. den Standardparametern. Insgesamt wurden etwa 400 Messungen über einen längeren Zeitraum unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Die große Zahl der Messungen und die damit mögliche Statistik gleicht das Problem der Frequenzeichung aus.

In Abb.3.11 zeigt sich deutlich, warum ein Fitmodell wie das in Kapitel 2 beschriebene notwendig ist. Unter dem Signal bei 3.6 GHz liegen insgesamt sechs Linien, drei Hyperfeinübergänge und drei zugehörige Crossover-Signale.

[5]Die angegebene Laserleistung wurde direkt am Ausgang des Farbstofflasers gemessen

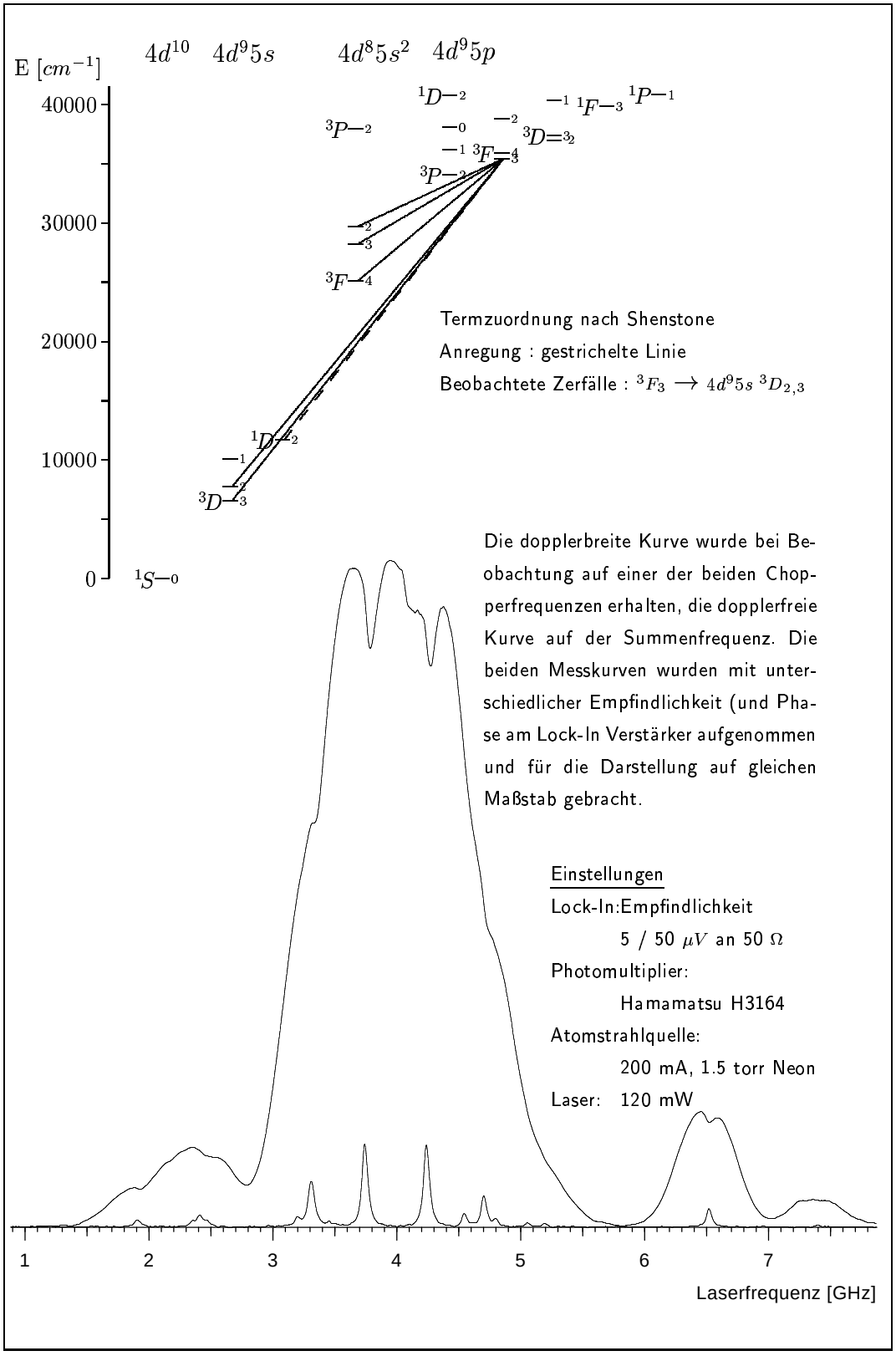


Abb. 3.8 *Fluoreszenz* $4d^9 5p\ ^3F_3$ *angeregt von* $4d^9 5s\ ^1D_2$

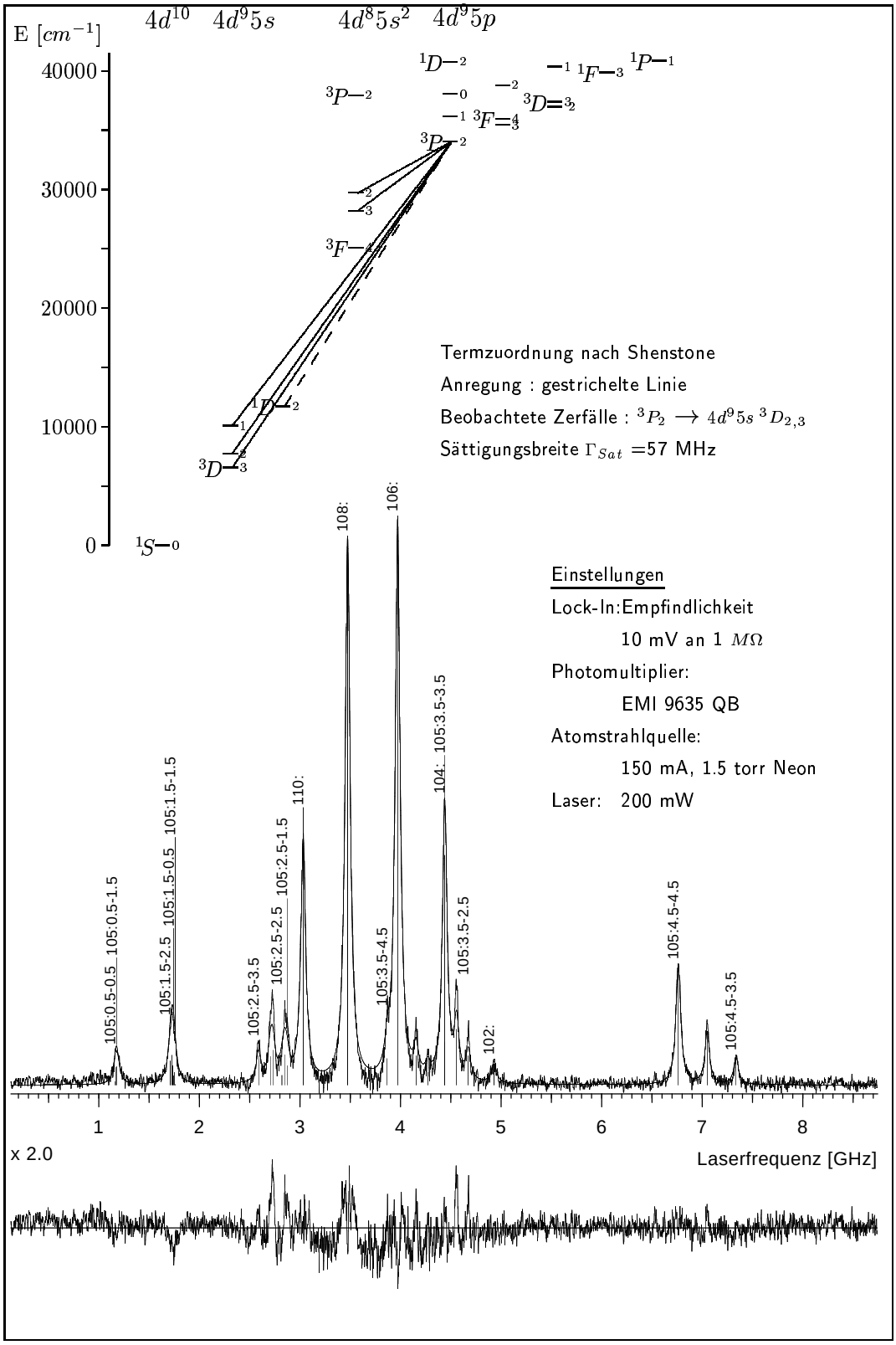


Abb. 3.9 *Fluoreszenz* $4d^9 5p\ ^3P_2$ *angeregt von* $4d^9 5s\ ^1D_2$

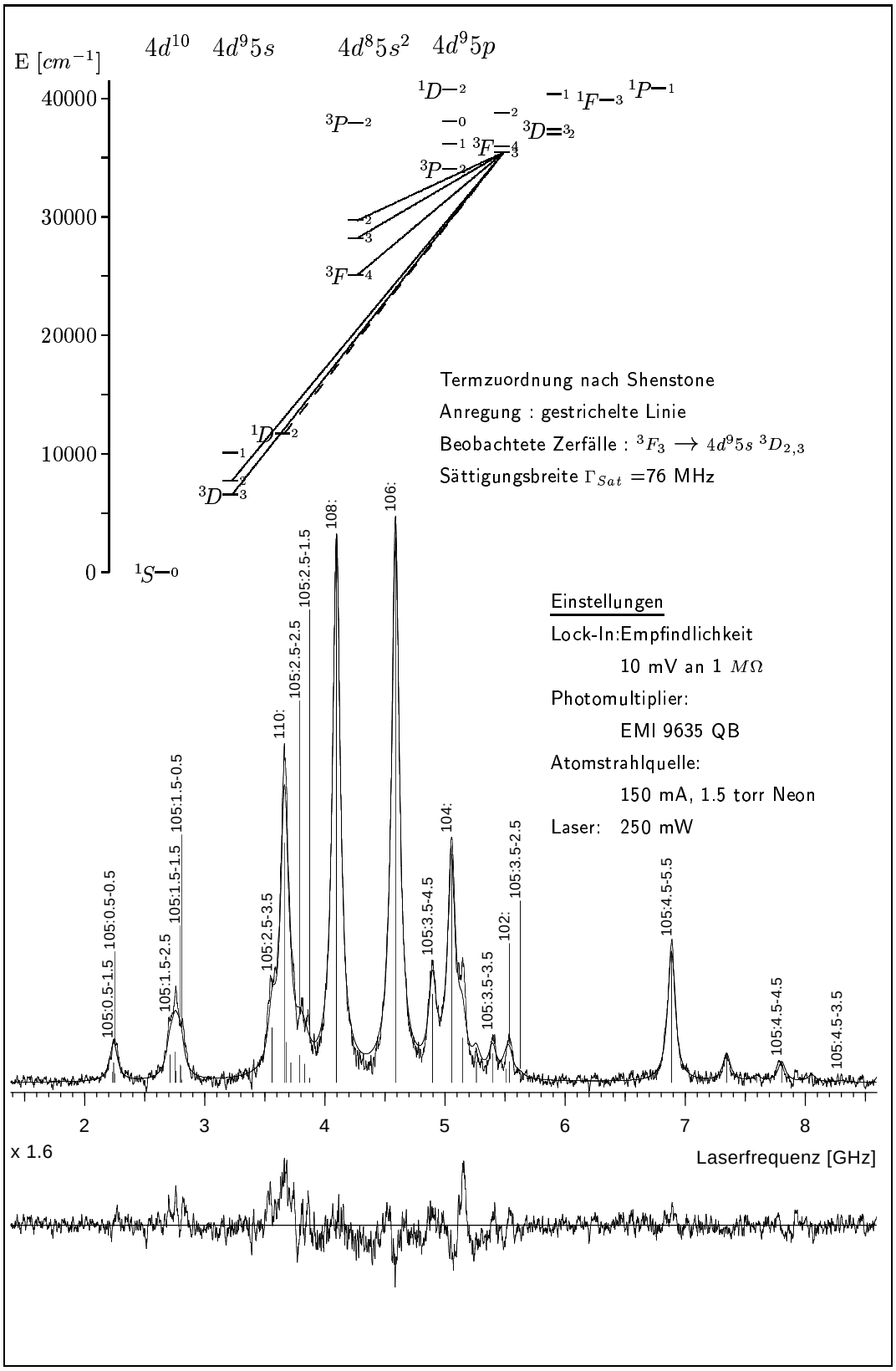


Abb. 3.10 *Fluoreszenz* $4d^9 5p\ ^3F_3$ *angeregt von* $4d^9 5s\ ^1D_2$

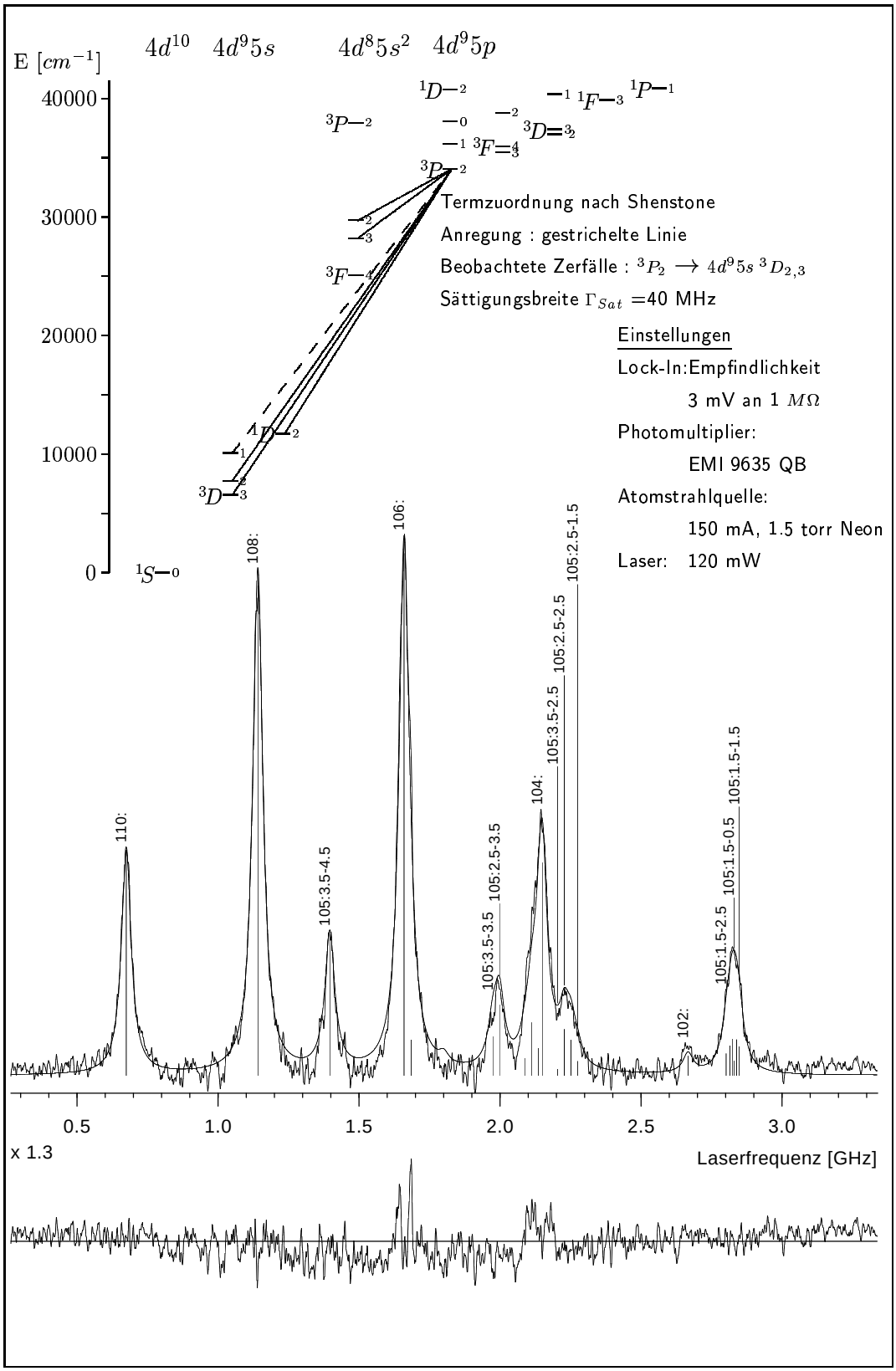


Abb. 3.11 *Fluoreszenz* $4d^9 5p\,^3P_2$ *angeregt von* $4d^9 5s\,^3D_1$

Kapitel 4

Theorie

Dieses Kapitel beschreibt die Theorie, die der Beschreibung der energetischen Aufspaltung der einzelnen Terme in atomaren Konfigurationen der Hüllenelektronen zugrunde liegt und ihre Anwendung auf die untersuchten Konfigurationen in Palladium. Weiter werden die relativ großen energetischen Aufspaltungen der Feinstruktur, sowie die kleinen Aufspaltungen der Hyperfeinstruktur durch Modelle angepaßt und deren Aussagekraft für den Fall zweier Konfigurationen des Palladiums geprüft.

4.1 Feinstruktur

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Konfigurationen des Palladiums, der $4d^9 5s$ und der $4d^9 5p$ Konfiguration, handelt es sich jeweils um Konfigurationen, bestehend aus einer aufgebrochenen $4d$-Schale und einem Außenelektron. Diese Konfigurationen können in vielen Fällen rechnerisch wie ein Zwei-Elektronensystem behandelt werden, da die neun d-Elektronen wie ein positives d-Loch wirken. Indem alle Kopplungsmöglichkeiten der Drehimpulse, Spin und Bahn, der beiden Elektronen für eine Konfiguration vorgenommen werden, lassen sich alle möglichen Terme bestimmen. Im Fall der $4d^9 5s$ Konfiguration sind das im LS-Schema ausgedrückt die Terme $^1D_2$ und $^3D_{1,2,3}$, bei $4d^9 5p$ die Terme $^1P_1$, $^3P_{0,1,2}$,$^1D_2$, $^3D_{1,2,3}$, $^1F_3$ und $^3F_{2,3,4}$. Diese Terme einer Konfiguration sind nicht energetisch entartet, vielmehr sind hauptsächlich zwei Wechselwirkungen zu berücksichtigen, um die Energieaufspaltung zu berechnen: die elektrostatische- und die Spin-Bahn-Wechselwirkung. Um die Wirkung dieser Wechselwirkungen auf jeden LS-Term zu bestimmen, muß berechnet werden, wie jeder Term mit den anderen Termen derselben Konfiguration über diese

Wechselwirkungen verbunden ist, oder anders ausgedrückt, es muß eine Energiematrix aufgestellt werden, die im Fall von $4d^9 5s$ eine 4x4 und im Fall von $4d^9 5p$ eine 12x12 Matrix ist. Diese Matrix ist nicht diagonal, da die Spin-Bahn Wechselwirkung nicht diagonal im Gesamtbahndrehimpuls L und Gesamtspin S ist und dem entsprechend Terme mit gleichem Gesamtdrehimpuls J aber unterschiedlichem L und S verbindet. Um nun die physikalischen Energiewerte der Konfiguration zu bekommen, muß die Matrix diagonalisiert werden. Dies entspricht einer Eigenwertbestimmung, die dabei ebenfalls gewonnenen Eigenvektoren sind die Entwicklung der zum jeweiligen Energie-Eigenwert gehörigen Wellenfunktion in der Basis der reinen LS-Terme. Da beim Aufstellen der Energiematrix bereits eine Zuordnung der LS-Terme zu den Energieniveaus vorgenommen werden muß, sollte diese Zuordnung anhand der Entwicklungen insofern bestätigt werden, als daß der einem Energiewert zugeordnete LS-Term auch den größten Anteil in der zugehörigen Entwicklung besitzt.

4.1.1 Berechnung der Energiematrix

Die Berechnung der elektrostatischen- und der Spin-Bahn Wechselwirkung im Zwei-Elektronensystem ist relativ einfach, wobei sich die folgende Beschreibung an [Con80, Zim76, Edm60] orientiert. Bei mehr Elektronen ist die größere Zahl der Kopplungsmöglichkeiten zu berücksichtigen, was die Angelegenheit wesentlich komplizierter macht.

4.1.1.1 Elektrostatische Wechselwirkung

Die Zusatzenergie durch die elektrostatische Wechselwirkung

$$H_{el} = \sum_{i>k} \frac{e^2}{r_{ik}}$$

bewirkt eine Energieaufspaltung für Terme in LS-Kopplung

$$\Delta E = \langle l_1 l_2 \; LSJM | \; \frac{e^2}{r_{12}} \; | l_1 l_2 \; L'S'J'M' \rangle \tag{4.1}$$

die diagonal in L,S und J sowie unabhängig von J ist. Berechnet werden können die einzelnen ΔE über die folgende Summe

$$\sum_{L \geq |M_L|, S \geq |M_S|} \Delta E(l, l', LSM_L M_S) = \sum_{m_l + m_l' = M_L, x + x' = M_S} (m_l^x, m_l^{\prime x'}) \tag{4.2}$$

Hierbei sind m_l, m_l' die magnetischen Quantenzahlen der Bahndrehimpulse l_1,l_2 und x,x' die des Spins ($+\frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$). Es gilt weiter

$$(m_l^x, m_l^{\prime x'}) = \sum_k \left(a_k F^k + (-)^S \delta(x, x') b_k G^k \right) \tag{4.3}$$

mit den Slaterintegralen F^k und G^k deren Berechnung die Radialanteile der Wellenfunktionen erfordern. Die Koeffizienten a_k und b_k wiederum werden aus folgenden Matrixelementen berechnet werden

$$a_k = \langle lm_l|C_0^k|lm_l\rangle\langle l'm_l'|C_0^k|l'm_l'\rangle \quad (4.4)$$

$$b_k = \left|\langle lm_l|C^k_{m_l-m_l'}|l'm_l'\rangle\right|^2 \quad (4.5)$$

wobei das Einzelelement $\langle lm_l|C_q^k|l'm_l'\rangle$ folgendermaßen zu berechnen ist

$$\langle lm_l|C_q^k|l'm_l'\rangle = (-)^{m_l}\begin{pmatrix} l & k & l' \\ -m_l & q & m_l' \end{pmatrix}\sqrt{(2l+1)(2l'+1)}\begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

Ein Loch statt einem Elektron wird nun dadurch berücksichtigt, daß nach Aufstellung der Summe 4.2 vor der Berechnung der Einzelelemente (4.6) alle magnetischen Quantenzahlen des "Lochs", also m_l und x, mit umgekehrtem Vorzeichen versehen werden müssen und alle F^k ihr Vorzeichen wechseln.
Um z.B die Energieverschiebung für den ^1D-Term in der $4d^95p$ Konfiguration zu berechnen, müssen folgende Elemente $(m_d^x, m_p^{lx'})$ mit $l = l_1 = 2$ und $l' = l_2 = 1$ berechnet werden

M_L	M_S	$\sum\Delta E(2,1,LS)$	=	$\sum(m_l^x, m_l^{lx'})$
3	1	^3F	=	$(-2^-, 1^+)$
3	0	$^1F + ^3F$	=	$(-2^-, 1^-) + (-2^+, 1^+)$
2	1	$^3D + ^3F$	=	$(-2^-, 0^+) + (-1^-, 1^+)$
2	0	$^1D + ^3D + ^1F + ^3F$	=	$(-1^-, 1^-) + (-2^-, 0^-) + (-1^+, 1^+) + (-2^+, 0^+)$

und somit

$$\begin{aligned}\Delta E(^1D) &= (-1^-, 1^-) + (-2^-, 0^-) + (-1^+, 1^+) + (-2^+, 0^+) - (-2^-, 0^+) \\ &\quad - (-1^-, 1^+) - (-2^-, 1^-) - (-2^+, 1^+) + (-2^-, 1^+) \\ &= -F^0 + \frac{1}{5}F^2\end{aligned}$$

Insgesamt ergibt sich für die gesamte Konfiguration die elektrostatische Aufspaltung

$$\begin{aligned}\Delta E(^3F) &= -F^0 - \tfrac{2}{35}F^2 \\ \Delta E(^1F) &= -F^0 - \tfrac{2}{35}F^2 + \tfrac{18}{49}G^3 \\ \Delta E(^3D) &= -F^0 + \tfrac{1}{5}F^2 \\ \Delta E(^1D) &= -F^0 + \tfrac{1}{5}F^2 \\ \Delta E(^3P) &= -F^0 - \tfrac{1}{5}F^2 \\ \Delta E(^1P) &= -F^0 - \tfrac{1}{5}F^2 + \tfrac{4}{3}G^1\end{aligned}$$

Diese Energien sind noch nicht auf den Schwerpunkt der Konfiguration bezogen, vielmehr müßte dazu noch ein für alle Terme gemeinsamer Term addiert

werden, der ebenfalls aus F^k und G^k Beiträgen besteht. Da aber, wie weiter unten im Text beschrieben, diese Größen als freie Parameter in einer Anpassung verwendet werden sollen, kann dieser Zusatzbeitrag bei der Anpassung vom Parameter F^0 übernommen werden. Beachtet werden muß allerdings, daß dadurch der Wert der dabei erhaltenen Slaterintegrale beeinflußt wird.

4.1.1.2 Spin-Bahn Wechselwirkung

Durch die Wechselwirkung des vom Spin des Elektrons verursachten magnetischen Moments mit dem Magnetfeld, welches der, aus der Sicht des Elektrons umlaufende, Atomrumpf am Ort des Elektrons erzeugt, kommt es zur sogenannten Spin-Bahn Wechselwirkung

$$H_{LS} = \sum_i \zeta_i(\mathbf{l}_i\mathbf{s}_i) \tag{4.7}$$

Der radiale Anteil der Wellenfunktionen der Elektronen steckt dabei in dem Parameter ζ_i, der im folgenden (s.u.) analog zu den F^k und G^k als freier Fitparameter verwendet wird. Die aus 4.7 resultierende Energiematrix berechnet sich zu

$$\begin{aligned}&\langle l_1, l_2 S L J \parallel \mathbf{l_i s_i} \parallel l_1, l_2 S' L' J' \rangle \zeta_i = \\ &\quad (-)^{l_1+l_2+L+S'+J}\delta(J,J')\frac{3}{2}\sqrt{(2S+1)(2S'+1)(2L+1)(2L'+1)}\cdot \\ &\quad \left\{ \begin{array}{ccc} S & L & J \\ L' & S' & 1 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} S & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & S' & 1 \end{array} \right\} \mathcal{X}_i\zeta_i\end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}\mathcal{X}_1 &= (-)^{S'+L'+1}\sqrt{l_1(l_1+1)(2l_1+1)} \left\{ \begin{array}{ccc} L & l_1 & l_2 \\ l_1 & L' & 1 \end{array} \right\} \\ \mathcal{X}_2 &= (-)^{S+L+1}\sqrt{l_2(l_2+1)(2l_2+1)} \left\{ \begin{array}{ccc} L & l_2 & l_1 \\ l_2 & L' & 1 \end{array} \right\}\end{aligned}$$

4.1.2 Anpassung

Die oben beschriebene Berechnung der elektrostatischen und der Spin-Bahn-Wechselwirkungsmatrizen erfordert die Kenntnis der Radialanteile der Wellenfunktionen der Elektronen, da diese in die F^k,G^k und ζ_i Werte eingehen. Oft ist aber nicht eine Ab-initio-Berechnung der Energiewerte das Ziel, vielmehr soll aus den experimentell bekannten Energiewerten die Berechnung der Entwicklungskoeffizienten der Wellenfunktion eines Energiewerts in der LS-Basis erfolgen, da diese z.B. zur Berechnung der Hyperfeinkopplungsparameter benötigt werden. Für diese Berechnung können die Radialanteile als freie Parameter verwendet werden, die so angepaßt werden müssen, daß sich aus den damit berechneten Energiewerten ein die experimentellen Energiewerte beschreibendes

konsistentes Bild ergibt. Bei dieser Anpassung kann somit festgestellt werden, ob die zugrundegelegten Wechselwirkungen genügen, oder ob höhere Effekte, wie Spin-Spin oder Spin-Other-Orbit Wechselwirkungen noch zu berücksichtigen sind.
Die Anpassung erfolgt, indem die Summe der elektrostatischen und Spin-Bahn Matrix berechnet wird, deren Matrixelemente lineare Kombinationen aus mit Vorfaktoren versehenen F^k,G^k und ζ_i Werten sind. Diese Parameter werden solange varriiert, bis die mittlere quadratische Fehlersumme, gebildet aus der Abweichung der Eigenwerte der diagonalisierten Matrix von den experimentellen Energiewerten, ein Minimum erreicht. Dieser Fit ist nichtlinear, da die Matrix zwar linear in den Parametern ist, bei der Berechnung der Energiewerte jedoch diagonalisiert wird. Die für die Anpassung notwendige Berechnung der Ableitungen der Diagonalelemente nach den Parametern erfolgte deshalb numerisch.
Die Anpassung der Summenmatrix besitzt im Falle der $4d^9 5s$ Konfiguration drei freie Parameter F^0,G^2 und ζ_d. Bei der Anpassung ergibt sich eine gute Beschreibung der Energiewerte und auch der berechneten Landé Faktoren (s. Tab.4.1).

Konfiguration $4d^9 5s$

	$^1D_2$	$^3D_2$	$^3D_1$	$^3D_3$
$^3D_3$	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
$^3D_2$	0.4910	0.8712	0.0000	0.0000
$^3D_1$	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
$^1D_2$	0.8712	-0.4910	0.0000	0.0000
E cm^{-1}	11731.75	7723.56	10089.45	6590.04
ΔE cm^{-1}	(-9.98)	(31.43)	(4.49)	(-25.93)
g_J	1.04027	1.12679	0.49881	1.33413
Δg_J	(-0.00171)	(0.00068)	(-0.00072)	(-0.00045)

Tab. 4.1 *Mischungskoeffizienten für die $4d^9 5s$ Konfiguration Die oberste Zeile gibt die Zuordung der LS-Terme an, darunter die Mischungskoeffizienten, gefolgt von den berechneten Energien in cm^{-1} sowie den g_J-Faktoren jeweils zusammen mit der Abweichung von den experimentellen Werten in Klammern (Die Werte in Klammern müssen addiert werden, um die experimentellen Werte zu erhalten)*

Die $4d^9 5p$ Konfiguration, bei der sechs Parameter F^0,F^2,G^1,G^3,ζ_d und ζ_p anzupassen sind, läßt sich so zunächst nicht befriedigend beschreiben. Die erste Anpassung dieser Konfiguration durch Variation der Radialparameter wurde

von Yamanouchi [Yam37] vorgenommen. Er reduzierte allerdings die Zahl der freien Parameter durch die Aufstellung weiterer Gleichungen unter Ausnutzung der Invarianz der Spur auf einen freien Parameter. Yamanouchis Anpassung (s. Abb.4.1 und Tab.4.3) zeigt eine ordentliche Übereinstimmung bei allen Termen mit $J \neq 2$, jedoch bei den Termen $^3F_2$, $^1D_2$ und besonders bei $^3D_2$ ergibt sich eine große Abweichung. Die für diese Arbeit durchgeführte Anpassung durch 6 freie Parameter lieferte zwar insgesamt eine kleinere Fehlerquadratsumme, jedoch auch eine Umverteilung der schlechten Übereinstimmung auf alle Terme. Eine versuchsweise durchgeführte Anpassung ohne die J=2-Terme lieferte interessanterweise ein ähnliches Resultat wie bei Yamanouchi. Yamanouchi und später andere Autoren (z.B. [Bud68, Lie74, Bau81]) verwendeten dieselbe Zuordnung der LS-Terme zu den Energiewerten, wie sie von Shenstone [She30] angegeben wurde.

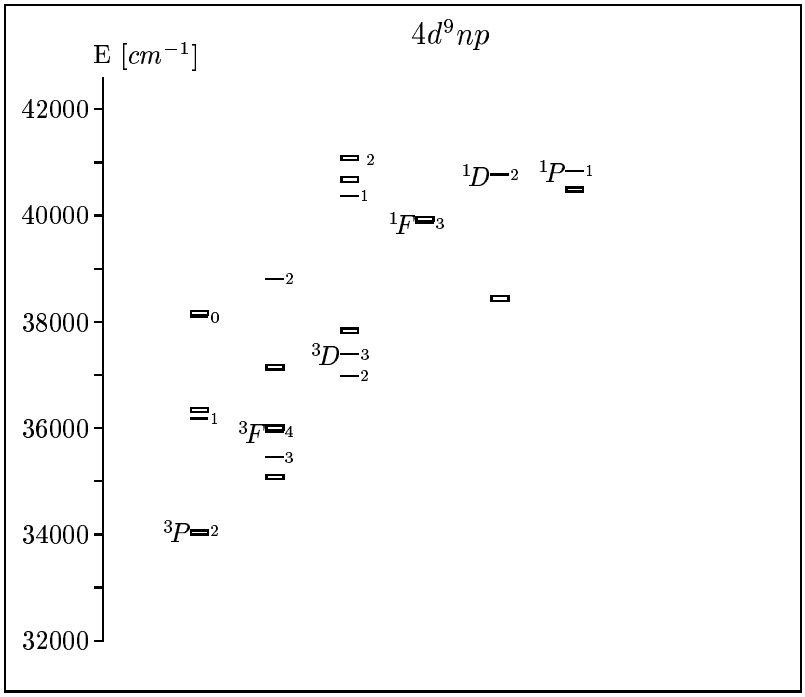


Abb. 4.1 *Anpassung der $4d^9 5p$ Konfiguration in der Notation von Shenstone [She30] nach Yamanouchi. Die dünn gezeichneten Energieniveaus sind die experimentellen Werte, die breit gezeichneten Niveaus sind die gerechneten Energien, die mit Ausnahme der stark abweichenden Energien keine J Bezeichnung haben, da sie immer zum vertikal nächstliegenden experimentellen Wert zuzuordnen sind.*

Diese Zuordnung und auch die für andere Konfigurationen des Palladiums war jedoch in früheren Arbeiten, siehe Bechert und Catalan [Bec26] oder Mc Lennan und Smith [Len26], durchaus nicht unumstritten[1], wobei jedoch immer nur L und S unterschiedlich zugeordnet wurden, da diese Größen im Gegensatz zu J nicht ohne weiteres aus experimentellen Untersuchungen folgen. Dies beruht darauf, daß die Terme mit gleichem J innerhalb einer Konfiguration in der Regel mischen, so daß aus Regeln wie z.B. dem Interkombinationsverbot keine eindeutigen Folgerungen mehr gezogen werden können. Die unterschiedliche L,S Zuordnung wirkt sich jedoch auf die Berechnung der Energiematrizen für die elektrostatische- und Spin-Bahn Wechselwirkung aus, so daß eine geänderte Zuordnung zu völlig unterschiedlichen Resultaten für die oben beschriebene Energieanpassung führt. Abgesehen von der Güte der Anpassung der Energiewerte bilden die Mischungskoeffizienten, die sich dabei ergeben, eine Möglichkeit, die Zuordnung zu überprüfen. Eine Zuordnung, die nach der Anpassung nicht durch die Mischungskoeffizienten bestätigt wird, bleibt unbefriedigend.
In dieser Arbeit wurde versucht, die Zuordnung so vorzunehmen, daß mit den verwendeten Wechselwirkungen eine befriedigende Anpassung der Energien erzielt werden konnte, da die Berücksichtigung weiterer Wechselwirkungen in erster Linie weitere Parameter liefert, so daß eine gute Übereinstimmung irgendwann fast zwangsläufig erreicht wird.

> Für Interkonfigurations-Wechselwirkungen, oft eine Ursache für Abweichungen in Termlagen einer Konfiguration, muß es eine benachbarte Konfiguration gleicher Parität geben, deren Energiewerte nahe denen der untersuchten Konfiguration liegen. Bei Palladium gibt es zur $4d^9 5p$ zwar die $4d^8 5s^2$ Konfiguration, deren Terme[2] teilweise inmitten der $4d^9 5p$ Konfiguration liegen, allerdings ist hier die Parität unterschiedlich, woraus folgt, daß Interkonfigurationsmischungen keinen wesentlichen Beitrag liefern können.

Die in dieser Arbeit gewählte Zuordnung ist in Tab.4.2 angegeben, die zugehörigen Mischungkoeffizienten, Energiewerte (s. auch Abb.4.2) und Landé-Faktoren sind in Tab.4.4 aufgeführt.

[1] Shenstone verwendete für die $4d^9 5p$ Konfiguration dieselbe Zuordnung wie Bechert und Catalan [Bec26].

[2] Von den Termen der $4d^8 5s^2$ Konfiguration sind die meisten Energiewerte noch nicht bekannt.

Energie $[cm^{-1}]$	McL. [Len26]	Shenstone [She30]	diese Arbeit
35451.3	$^1F_3$	$^3F_3$	$^3F_3$
37393.5	$^3F_3$	$^3D_3$	$^3D_3$
36975.8	$^1D_2$	$^3D_2$	$^3F_2$
40368.6	$^1P_1$	$^3D_1$	$^3D_1$
39858.1	$^3D_3$	$^1F_3$	$^1F_3$
40771.3	$^3D_2$	$^1D_2$	$^3D_2$
40838.7	$^3D_1$	$^1P_1$	$^1P_1$
38811.7	$^3F_2$	$^3F_2$	$^1D_2$

Tab. 4.2 *Die verschiedenen Zuordnungen der LS-Terme für die $4d^9 5p$ Konfiguration seit 1926. Angegeben sind nur die Terme, für die Änderungen auftraten.*

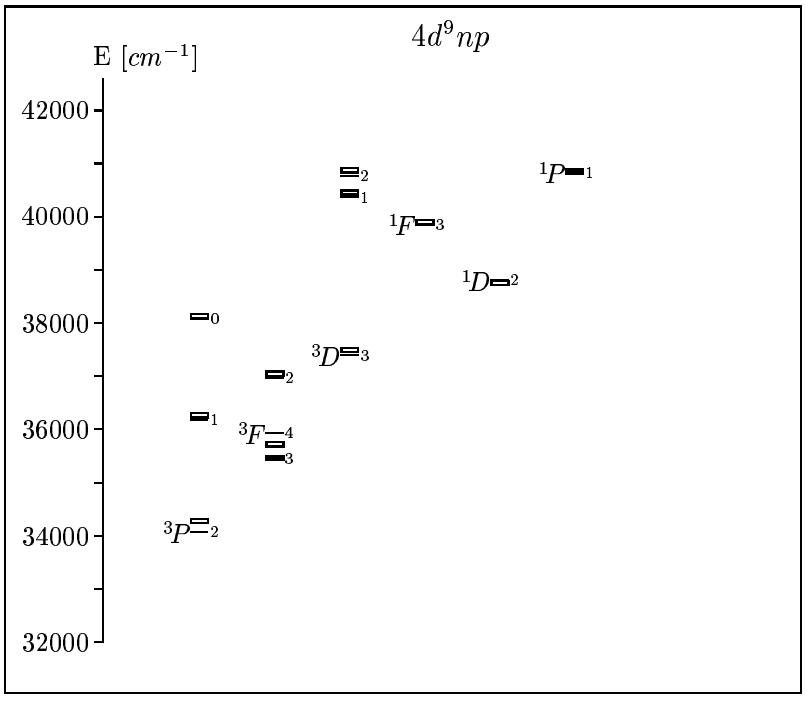


Abb. 4.2 *Anpassung der $4d^9 5p$ Konfiguration in der geänderten Zuordnung. Die dünn gezeichneten Energieniveaus sind die experimentellen Werte, die breit gezeichneten Niveaus sind die gerechneten Energien.*

Konfiguration $4d^9 5p$

	$^3P_2$	$^3P_1$	$^3P_0$	$^3F_4$	$^3F_3$	$^3F_2$
$^3P_2$	0.9586	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-0.2168
$^3P_1$	0.0000	0.9316	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$^3P_0$	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$^3F_4$	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000
$^3F_3$	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.7610	0.0000
$^3F_2$	0.0664	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.6722
$^3D_3$	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.2603	0.0000
$^3D_2$	0.2708	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.4936
$^3D_1$	0.0000	0.2484	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$^1F_3$	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-0.5943	0.0000
$^1D_2$	-0.0583	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-0.5075
$^1P_1$	0.0000	-0.2652	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$E\ [cm^{-1}]$	34001.26	36305.61	38127.00	35967.00	35040.83	37105.32
$\Delta E\ [cm^{-1}]$	(67.67)	(-124.97)	(-38.89)	(-39.11)	(410.57)	(1706.54)
g_J	1.47131	1.40408	0.00000	1.25059	1.07101	0.91330
Δg_J	(0.01069)	(-0.00808)	(0.00000)	(-0.00059)	(-0.00801)	(-0.16130)

	$^3D_3$	$^3D_2$	$^3D_1$	$^1F_3$	$^1D_2$	$^1P_1$
$^3P_2$	0.0000	-0.1720	0.0000	0.0000	0.0672	0.0000
$^3P_1$	0.0000	0.0000	-0.3523	0.0000	0.0000	0.0891
$^3P_0$	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$^3F_4$	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$^3F_3$	0.0763	0.0000	0.0000	0.6442	0.0000	0.0000
$^3F_2$	0.0000	-0.2004	0.0000	0.0000	0.7097	0.0000
$^3D_3$	0.8738	0.0000	0.0000	-0.4109	0.0000	0.0000
$^3D_2$	0.0000	0.7802	0.0000	0.0000	-0.2726	0.0000
$^3D_1$	0.0000	0.0000	0.7963	0.0000	0.0000	0.5515
$^1F_3$	0.4803	0.0000	0.0000	0.6451	0.0000	0.0000
$^1D_2$	0.0000	0.5670	0.0000	0.0000	0.6462	0.0000
$^1P_1$	0.0000	0.0000	-0.4917	0.0000	0.0000	0.8294
$E\ [cm^{-1}]$	37790.31	41046.56	40640.14	39896.86	38398.87	40452.25
$\Delta E\ [cm^{-1}]$	(-396.60)	(-4070.63)	(-271.41)	(-38.53)	(2372.59)	(386.55)
g_J	1.25558	1.10312	0.74440	1.09107	0.84640	0.85153
Δg_J	(0.02042)	(-0.11512)	(0.08660)	(-0.01007)	(0.26760)	(-0.08353)

Tab. 4.3 *Anpassung für die $4d^9 5p$ Konfiguration nach Yamanouchi [Yam37] mit der Termzuordung nach Shenstone [She30]. Die oberste Zeile gibt die Zuordnung der LS-Terme an, darunter die Mischungskoeffizienten, die angepaßte Energie in cm^{-1} zusammen mit der Abweichung vom experimentellen Wert in Klammern und dasselbe für die Landé Faktoren (die Werte in Klammern müssen addiert werden, um die experimentellen Werte zu erhalten).*

Konfiguration $4d^9 5p$

	$^3P_2$	$^3P_1$	$^3P_0$	$^3F_4$	$^3F_3$	$^3F_2$
$^3P_2$	0.9726	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-0.1495
$^3P_1$	0.0000	0.9177	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$^3P_0$	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$^3F_4$	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000
$^3F_3$	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.7793	0.0000
$^3F_2$	0.0440	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.5324
$^3D_3$	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.2368	0.0000
$^3D_2$	0.2282	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.5394
$^3D_1$	0.0000	0.2306	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$^1F_3$	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-0.5802	0.0000
$^1D_2$	0.0017	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-0.6350
$^1P_1$	0.0000	-0.3236	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$E\ [cm^{-1}]$	34237.91	36229.75	38089.55	35677.81	35421.50	37002.90
$\Delta E\ [cm^{-1}]$	(-168.98)	(-49.11)	(-1.44)	(250.08)	(29.90)	(-26.97)
g_J	1.48217	1.39543	0.00000	1.25059	1.06946	0.96512
Δg_J	(-0.00017)	(0.00057)	(0.00000)	(-0.00059)	(-0.00646)	(0.02288)

	$^3D_3$	$^3D_2$	$^3D_1$	$^1F_3$	$^1D_2$	$^1P_1$
$^3P_2$	0.0000	-0.1775	0.0000	0.0000	0.0127	0.0000
$^3P_1$	0.0000	0.0000	-0.3793	0.0000	0.0000	0.1182
$^3P_0$	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$^3F_4$	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$^3F_3$	0.0529	0.0000	0.0000	0.6245	0.0000	0.0000
$^3F_2$	0.0000	-0.1475	0.0000	0.0000	0.8324	0.0000
$^3D_3$	0.8977	0.0000	0.0000	-0.3716	0.0000	0.0000
$^3D_2$	0.0000	0.7804	0.0000	0.0000	-0.2188	0.0000
$^3D_1$	0.0000	0.0000	0.7506	0.0000	0.0000	0.6192
$^1F_3$	0.4374	0.0000	0.0000	0.6870	0.0000	0.0000
$^1D_2$	0.0000	0.5811	0.0000	0.0000	0.5090	0.0000
$^1P_1$	0.0000	0.0000	-0.5410	0.0000	0.0000	0.7763
$E\ [cm^{-1}]$	37452.43	40833.44	40413.96	39855.86	38712.39	40808.30
$\Delta E\ [cm^{-1}]$	(-58.72)	(-61.98)	(-45.23)	(2.47)	(99.47)	(30.50)
g_J	1.26950	1.11027	0.78973	1.07870	0.77657	0.81484
Δg_J	(0.00650)	(0.00373)	(0.04127)	(0.00230)	(-0.02457)	(-0.04684)

Tab. 4.4 *Anpassung für die $4d^9 5p$ Konfiguration mit der Termzuordnung dieser Arbeit. Die oberste Zeile gibt die Zuordnung der LS-Terme an, darunter die Mischungskoeffizienten, die angepaßte Energie in cm^{-1} zusammen mit der Abweichung vom experimentellen Wert in Klammern und dasselbe für die Landé-Faktoren (die Werte in Klammern müssen addiert werden, um die experimentellen Werte zu erhalten).*

Die Bestätigung der Zuordnung durch die Mischungkoeffizienten selbst stimmt nicht für den $^3F_2$ und den $^1D_2$-Term, wogegen sich bei der Zuordnung von Shenstone mit der Anpassung nach Yamanouchi[3] lediglich eine Abweichung für den $^1D_2$ ergibt. Bei den berechneten Energiewerten und den Landé-Faktoren allerdings ist die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten bei Yamanouchi wesentlich schlechter.
Der "Beweis" für die Richtigkeit der gewählten Zuordnung kann nur durch die richtige Vorhersage experimenteller Größen erfolgen. Die Landé Faktoren konnten mit der Zuordnung dieser Arbeit schon zufriedenstellend berechnet werden. Die Berechnung weiterer Größen wie Lebensdauern und Hyperfeinaufspaltungsparameter ist allerdings kritisch, da hier außer den Mischungskoeffizienten vor allem die Radialanteile der Wellenfunktionen eingehen. Mit Hilfe der Berechnung von relativen Lebensdauern τ_{rel}, wie sie im folgenden beschrieben werden soll, kann dennoch eine begrenzte Aussage über die Zuordnung gemacht werden.
Die Übergangswahrscheinlichkeit $A = \tau^{-1}$ für einen Übergang zwischen reinen LS-Termen der $4d^9 5p$ zur $4d^9 5s$ Konfiguration ist

$$A \sim \frac{1}{2J+1}\frac{1}{\lambda^3}|\langle 4d^9 5s, S'L'J' \parallel \mathbf{D} \parallel 4d^9 5p, SLJ\rangle|^2 \tag{4.8}$$

wobei das Matrixelement des Dipoloperators $\mathbf{D}$ über

$$\begin{aligned}&\langle 4d^9 5s, S'L'J' \parallel \mathbf{D} \parallel 4d^9 5p, SLJ\rangle = \\ &\quad \delta(S,S')(-)^{L+L'+S+J'+1}\sqrt{(2J+1)(2J'+1)(2L+1)(2L'+1)} \\ &\quad \left\{ \begin{array}{ccc} J' & L' & S \\ L & J & 1 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} L' & 0 & 2 \\ 1 & L & 1 \end{array} \right\} |M|\end{aligned}$$

berechnet wird. Dabei ist $M = \langle 5s|\mathbf{D}|5p\rangle$ das Dipolmatrixelement für das "springende" Elektron, in ihm sind die Radialanteile der Wellenfunktionen enthalten. Liegt für eines oder beide beteiligten Energieniveaus keine reine LS-Kopplung vor, so berechnet sich die Übergangswahrscheinlichkeit aus der Summe (kohärente Addition) aller möglichen, nach 4.8 berechneten Übergänge zwischen den Basistermen des oberen und unteren Niveaus. Hierbei sind die Mischungskoeffizienten zu berücksichtigen. Im Normalfall besitzt ein Energieniveau mehrere Zerfallskanäle, deren A-Werte zum endgültigen Wert addiert werden.
Da die Berechnung von M die Kenntnis der Radialanteile der Wellenfunktionen erfordert, ist es im Hinblick auf einen Test der Mischungskoeffizienten besser,

[3]Yamanouchi gibt in seiner Arbeit die Mischungkoeffizienten nicht an, sie wurden für diese Arbeit aus den Angaben seiner Slaterintegrale und ζ-Werte berechnet.

nicht die absoluten Lebensdauern der einzelnen Terme der $4d^9 5p$ Konfiguration zu berechnen und zu vergleichen, sondern vielmehr die relativen Lebensdauern, bezogen auf die Lebensdauer eines geeignet gewählten Bezugsniveaus. Voraussetzung ist, daß die betrachteten Niveaus der $4d^9 5p$ Konfiguration nur in die $4d^9 5s$ Konfiguration zerfallen können und somit für alle Übergänge dasselbe M verwendet werden kann. Dies trifft für alle Terme mit $J \neq 1$ zu[4], da diese nicht direkt in den Grundzustand $^1S_0$ zerfallen können.
Als Bezugspunkt eignet sich die Lebensdauer des $^3P_0$ Niveaus, da dieser Term ungemischt vorliegt und es nur einen Zerfallskanal in den ebenfalls reinen $4d^9 5s$ $^3D_1$ Term gibt.
Die Resultate der berechneten relativen Lebensdauern für die verschiedenen LS-Zuordnungen sind in Tab.5.2 in Kapitel 5 den experimentellen Werten gegenübergestellt, die Zuordnung dieser Arbeit resultiert wiederum in einer etwas besseren Übereinstimmung zwischen Theorie und Messung.

4.2 Hyperfeinstruktur

Die bisher betrachteten J-Zustände einer Konfiguration werden noch durch die sogenannte Hyperfeinwechselwirkung aufgespalten. Diese ist eine Ein-Teilchen Wechselwirkung und entsteht nur bei Anwesenheit eines Kernspins I durch die Wechselwirkung der Elektronenhülle mit dem Kern. Entsprechend ihrer Herkunft läßt sie sich in einen magnetischen und einen elektrischen Anteil trennen. Berechnet werden kann die Aufspaltung durch Kopplung des Gesamtdrehimpulses der Hülle J und des Kernspins I zum Gesamtdrehimpuls F und Anwendung des Hyperfeinoperators $\mathcal{H}_{Hfs}$ auf diese gekoppelte Funktion ([Zim76, Ols82]). Die Matrixelemente von $\mathcal{H}_{Hfs}$ berechnen sich zu

$$\begin{aligned} \langle IJFM_F|\mathcal{H}_{Hfs}|IJ'F'M'_F\rangle = & \\ \delta(M_F, M'_F)\delta(F, F')\frac{1}{\sqrt{2F+1}}\langle IJF \parallel \mathcal{H}_{Hfs} \parallel IJ'F'\rangle & \\ = \frac{1}{\sqrt{2F+1}}\langle IJF \parallel \mathcal{H}_{Hfs} \parallel IJ'F\rangle & \end{aligned} \tag{4.9}$$

4.2.1 Magnetische Hyperfeinstruktur

Der magnetische Teil $\mathcal{H}_{magn}$ von $\mathcal{H}_{Hfs}$ wird klassisch durch die Wechselwirkung des Magnetfeldes der Hülle am Ort des Kerns mit dem magnetischen Moment

[4]Eine Vereinfachung, die gemacht werden muß, ist die Vernachlässigung des Zerfalls in die $4d^8 5s^2$ Konfiguration, da nur dann alle Übergänge mit einem Radialparameter berechnet werden können. Diese Vernachlässigung wird allerdings dadurch gerechtfertigt, daß die zu erwartenden Beiträge zu der Übergangsrate aufgrund des λ^3-Terms um den Faktor 20 kleiner sein dürften.

des Kerns beschrieben.

$$\mathcal{H}_{magn} = \mathbf{T}^{(1)}(e)\mathbf{T}^{(1)}(n) \tag{4.10}$$

mit

$$\begin{aligned} \mathbf{T}^{(1)}(n) &= \mathbf{I} \\ \mathbf{T}^{(1)}(e) &= 2\mu_B^2 g_I' \sum_i \frac{1}{r_i^3}\left(l_i - \sqrt{10}\left[\mathbf{s}_i \times \mathbf{C}_i^{(2)}\right]^{(1)}\right) \end{aligned} \tag{4.11}$$

sowie $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$ dem Bohrschen Magneton und g_I' dem reduzierten g_I-Faktor $g_I' = g_I \frac{m_{Elektron}}{m_{Proton}}$. Die Indizes $^{(1)}$ oder $^{(2)}$ geben die Stufe des Tensors an, bei Größen wie $\mathbf{l_i}$, dem Bahndrehimpuls des Elektrons i, ist die (1) nicht explizit angeführt, da es sich bei Drehimpulsen immer um Tensoren 1.Stufe handelt. Der Tensor $\mathbf{C}_q^{(k)}$ entspricht bis auf einen Vorfaktor $\sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}}$ der Kugelflächenfunktion Y_{kq} (tritt hier nur in reduzierten Matrixelementen $\langle l \parallel \mathbf{C}^{(k)} \parallel l' \rangle$ auf). Die Summation erfolgt über alle Elektronen i der betrachteten Konfiguration.

> Von der Gleichung 4.11 ist zumindest der erste Teil der Klammer direkt anschaulich, da das Magnetfeld H_{Bahn}, entstanden durch die klassische Bahnbewegung eines Elektrons (Gesetz von Biot-Savart), berechnet am Kernort, folgende Größe hat:
>
> $$\begin{aligned} H_{Bahn} &= -\frac{e}{c}\frac{\vec{r}\times\vec{v}}{r^3} \\ &= -2\mu_B \frac{1}{r^3}\vec{l} \end{aligned}$$
>
> Wird dies mit dem magnetischen Moment des Kerns $\vec{\mu}_I = g_I \mu_K \vec{I} = g_I' \mu_B \vec{I}$ multipliziert, so ergibt sich die obige Formel.
> (Der zweite Teil beschreibt das Magnetfeld, welches durch das magnetische Moment des Spins des Elektrons verursacht wird.)

Für s-Elektronen muß ein getrennter Ansatz gemacht werden. Hier ist kein Bahndrehimpuls vorhanden, aber eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort, die nach Fermi zu folgender Kontaktwechselwirkung führt:

$$\mathbf{T}^{(1)}(e) = \frac{16\pi}{3}\mu_B^2 g_I' |\Psi_{ns}(0)|^2$$

Wird Gleichung 4.11 in 4.9 eingesetzt so läßt sich der Teil des Integrals, der die Radialanteile der $|IJF\rangle$ Wellenfunktion und die Radialfunktion r_i^{-3} des Operators enthält, abtrennen. Dieser Anteil, der Erwartungswert $\langle r^{-3}\rangle_i$, oft auch einfach mit Radialintegral der Hyperfeinstruktur bezeichnet, kann nur bei Kenntnis der Radialanteile der Wellenfunktionen berechnet werden. Der

restliche Teil des Integrals 4.9 enthält nur noch Winkelanteile und kann mit den Methoden des Tensorformalismus (s. z.B. [Zim76]) angegangen werden. Da die $\langle r^{-3}\rangle_i$ Werte für alle Terme innerhalb einer Konfiguration gleich sein sollten, werden sie deshalb oft als Parameter verwendet, um die Hyperfeinstruktur mehrerer LS-Terme einer Konfiguration anzupassen.
Bevor die explizite Berechnung von 4.9 für eine Zwei-Elektronen-Konfiguration durchgeführt wird, soll die Erweiterung von 4.11 durch die relativistische Berechnung der Hyperfeinstruktur nach dem von Sanders und Beck [San65] entwickelten Formalismus beschrieben werden.
Bei relativistischen Berechnungen gibt es keine LS-Kopplung, da für jedes Elektron zuerst getrennt die Kopplung mit seinem Spin behandelt wird. Sandars und Beck [San65] berechneten die Hyperfeinstruktur zwar relativistisch, entwickelten aber einen Formalismus, der es ermöglicht, mit Operatoren analog den nichtrelativistischen aus 4.11 zu arbeiten. Sie führten einen zu 4.10 vergleichbaren effektiven Hyperfeinoperator ein, der auf nichtrelativistische LS-Wellenfunktionen angewendet wird. Die Radialanteile werden dabei ebenfalls auf Erwartungswerte für $\langle r^{-3}\rangle_i$ transformiert und mit $\langle r^{-3}\rangle_i^{(\kappa k)Q}$ bezeichnet. Dabei ist κ der Rang des Tensors im Spin-Raum, k der Rang im Bahn-Raum und Q die Stufe des gekoppelten Tensors. Der Index i bezeichnet wieder das Elektron, das dem Operator und damit dem Erwartungswert zugeordnet ist. Der gesamte Operator $\mathcal{H}_{magn}$ (s. 4.10) bekommt im sogenannten effektiven Operatorformalismus der relativistischen Rechnung dadurch eine in diesem Fall zu 4.11 identische Form, wobei lediglich $\mathbf{T}^{(1)}(e)$ auch für nicht s-Elektronen ein weiteres, rein relativistisches, Glied erhält.

$$\mathbf{T}^{(1)}(n) = \mathbf{I} \tag{4.12}$$
$$\mathbf{T}^{(1)}_{eff}(e) =$$
$$2\mu_B^2 g_I' \sum_i \left(\mathbf{l}_i \langle r^{-3}\rangle_i^{(01)1} - \sqrt{10}\left[\mathbf{s}_i \times \mathbf{C}_i^{(2)}\right]^{(1)} \langle r^{-3}\rangle_i^{(12)1} + \mathbf{s}_i \langle r^{-3}\rangle_i^{(10)1} \right)$$

Wie ein Vergleich von 4.12 mit 4.11 zeigt, gilt im nichtrelativistischen Grenzfall für Elektronen mit $l > 0$, daß $\langle r^{-3}\rangle^{(01)1} = \langle r^{-3}\rangle^{(12)1}$ und $\langle r^{-3}\rangle^{(10)1} = 0$ ist. Für s-Elektronen enthält $\langle r^{-3}\rangle^{(10)1}$ die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort, analog zum Kontaktterm von Fermi.
Um die Hyperfeinaufspaltung zu berechnen, wird 4.12 in 4.9 eingesetzt. Da $\mathbf{T}^{eff}(e)$ nur auf die Hülle und $\mathbf{T}^{eff}(n)$ nur auf den Kern wirkt, kann die Wirkung des Operators auf die Funktion $|IJF\rangle$ entkoppelt betrachtet werden

$$\langle IJF \parallel \mathcal{H}_{magn} \parallel IJ'F\rangle = \tag{4.13}$$
$$(-)^{I+J+F}\sqrt{2F+1} \left\{ \begin{array}{ccc} F & J & I \\ 1 & I & J' \end{array} \right\} \langle I \parallel \mathbf{I} \parallel I\rangle \langle J \parallel \mathbf{T}^{(1)}_{eff}(e) \parallel J'\rangle$$

Die Hyperfeinstruktur ist nicht diagonal in J, d.h verschiedene Terme einer Konfiguration beeinflussen sich gegenseitig. Wenn die HFS-Wechselwirkung klein gegen die Feinstrukturaufspaltung ist, ein Fall der hier gegeben ist, kann die Wirkung der Nichtdiagonalelemente vernachlässigt werden, und somit folgt unter Auflösung des Sechs-J-Symbols und Ausnutzung von

$$\langle I \parallel \mathbf{I} \parallel I \rangle = \sqrt{I(I+1)(2I+1)}$$

die Gleichung

$$\begin{aligned} \Delta E(H_{magn}) &= \langle IJFM_F|\mathcal{H}_{magn}|IJFM_F\rangle \qquad (4.14)\\ &= \frac{1}{2}(F(F+1)-I(I+1)-J(J+1))\frac{\langle J \parallel \mathbf{T}^{(1)}_{eff}(e) \parallel J\rangle}{\sqrt{J(J+1)(2J+1)}}\\ &= \frac{1}{2}(F(F+1)-I(I+1)-J(J+1))\cdot A \end{aligned}$$

Dieser sogenannte A-Faktor ist die experimentell bestimmbare Größe, die die Größe der Aufspaltung eines LS-Terms durch die magnetische Hyperfeinwechselwirkung bestimmt. Um die Größe A zu berechnen, müssen die Matrixelemente $\langle J \parallel \mathbf{T}^{(1)}_{eff} \parallel J\rangle$ berechnet werden, was im folgenden für ein Zwei-Elektronensystem explizit durchgeführt werden soll[5].

4.2.1.1 Berechnung des A-Faktors

Die Berechnung des A-Faktors für ein Zwei-Elektronensystem, wie es bei den in dieser Arbeit untersuchten Konfigurationen vorliegt, erfordert die Berechnung von $\langle J \parallel \mathbf{T}^{(1)}_{eff}(e) \parallel J\rangle$. Da dieser Einteilchenoperator Anteile besitzt, die im Spin und Bahnraum wirken, muß der Gesamtdrehimpuls J in den Gesamtspin S und den Gesamtbahndrehimpuls L entkoppelt werden und anschließend die entkoppelten Matrixelemente im Spin und Bahnraum getrennt berechnet werden. Weiter ist zu berücksichtigen, daß normalerweise einem konkreten Energieniveau nicht ein reiner LS-Term zugeordnet ist, sondern in intermediärer Kopplung eine Wellenfunktion, die sich in einer LS-Term Basis entwickeln läßt. Damit gilt

$$\begin{aligned} \langle J \parallel \mathbf{T}^{(1)}_{eff}(e) \parallel J\rangle &= \sum_{L,S,L',S'} \alpha_{LS}\alpha_{L'S'}\langle SLJ \parallel \mathbf{T}^{(1)}_{eff}(e) \parallel S'L'J\rangle \qquad (4.15)\\ &= \sum_{L,S,L',S',i} \alpha_{LS}\alpha_{L'S'}\langle SLJ \parallel \mathbf{l}_i a_i^{(01)1} - \sqrt{10}\left[\mathbf{s}_i \times \mathbf{C}^{(2)}_i\right]^{(1)} a_i^{(12)1} + \mathbf{s}_i a_i^{(10)1} \parallel S'L'J\rangle \end{aligned}$$

mit den Größen

$$a_i^{(\kappa k)} = 2\mu_B^2 g'_I \langle r^{-3}\rangle_i^{(\kappa k)1} \qquad (4.16)$$

[5]Da die dabei auftretenden Sechs-J- und Neun-J-Symbole mittels eines Computerprogramms berechnet werden, wurde auf eine in einigen Fällen mögliche Reduktion der Symbole verzichtet.

Die Summation über S,L und S', L' berücksichtigt dabei die intermediäre Kopplung, die Entwicklung der Wellenfunktion in der reinen LS-Basis mit den Mischungskoeffizienten α_{LS}.

Die Werte der $a_i^{(\kappa k)}$ in MHz lassen sich bei Kenntnis des Kernspins I, der $\langle r^{-3}\rangle_i^{(\kappa k)1}$ Werte in atomaren Einheiten[6] und des magnetischen Moments μ_I in Kernmagnetonen aus folgender Beziehung berechnen:

$$a_i^{(\kappa k)} = 95.411 \frac{\mu_I}{I} \langle r^{-3}\rangle_i^{(\kappa k)1} \tag{4.17}$$

Bei Palladium besitzt das Isotop 105 als einziges einen Kernspin $I = 5/2$ und ein magnetisches Moment [Sei64] $\mu_I = -0.639(3)\mu_K$. Damit gilt

$$a_i^{(\kappa k)} = -24.39(11) \langle r^{-3}\rangle_i^{(\kappa k)1} \tag{4.18}$$

Die Berechnung von 4.15 erfordert die Berechnung der Beiträge der Einzelelektronen i zu $\mathbf{T}_{eff}^{(1)}(e)$, was nach Entkopplung von S und L noch die Entkopplung von L in l_1 l_2 bzw. von S in s_1 und s_2 erfordert.
Berechnung von $\langle SLJ \parallel \mathbf{l}_i \parallel S'L'J'\rangle$: [7]

$$\langle SLJ \parallel \mathbf{l}_i \parallel S'L'J'\rangle =$$
$$\delta(S,S')\sqrt{3(2S+1)(2J+1)(2J'+1)} \begin{Bmatrix} S & L & J \\ S & L' & J' \\ 0 & 1 & 1 \end{Bmatrix} \langle l_1 l_2 L \parallel \mathbf{l}_i \parallel l_1 l_2 L'\rangle$$

mit

$$\langle l_1 l_2 L \parallel \mathbf{l}_i \parallel l_1 l_2 L'\rangle =$$
$$(i=1) \quad (-)^{l_1+l_2+L'+1}\sqrt{(2L+1)(2L'+1)l_1(l_1+1)(2l_1+1)} \begin{Bmatrix} L & l_1 & l_2 \\ l_1 & L' & 1 \end{Bmatrix}$$
$$(i=2) \quad (-)^{l_1+l_2+L+1}\sqrt{(2L+1)(2L'+1)l_2(l_2+1)(2l_2+1)} \begin{Bmatrix} L & l_2 & l_1 \\ l_2 & L' & 1 \end{Bmatrix}$$

Berechnung von $\langle SLJ \parallel \mathbf{s_i} \parallel S'L'J'\rangle$:

$$\langle SLJ \parallel \mathbf{s}_i \parallel S'L'J'\rangle =$$
$$\delta(L,L')\sqrt{3(2L+1)(2J+1)(2J'+1)} \begin{Bmatrix} S & L & J \\ S' & L & J' \\ 1 & 0 & 1 \end{Bmatrix} \langle \tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}S \parallel \mathbf{s}_i \parallel \tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}S'\rangle$$

[6] Eine schöne Auflistung der Einheiten findet sich im Anhang der Doktorarbeit von H. Lindel [Lin85]

[7] Es wurde gleich der allgemeine Fall auch für Nichtdiagonalelemente in J angegeben.

mit

$$\langle \frac{1}{2}\frac{1}{2} S \parallel \mathbf{s}_i \parallel \frac{1}{2}\frac{1}{2} S' \rangle =$$

$$(i=1) \qquad (-)^{S'} \sqrt{\frac{3}{2}} \sqrt{(2S+1)(2S'+1)} \left\{ \begin{array}{ccc} S & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & S' & 1 \end{array} \right\}$$

$$(i=2) \qquad (-)^{S} \sqrt{\frac{3}{2}} \sqrt{(2S+1)(2S'+1)} \left\{ \begin{array}{ccc} S & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & S' & 1 \end{array} \right\}$$

Berechnung von $\langle SLJ \parallel (\mathbf{s}_i \times \mathbf{C}_i^2)^1 \parallel S'L'J' \rangle$:

$$\langle SLJ \parallel (\mathbf{s}_i \times \mathbf{C}_i^2)^1 \parallel S'L'J' \rangle =$$
$$\sqrt{3(2J+1)(2J'+1)} \left\{ \begin{array}{ccc} S & L & J \\ S' & L' & J' \\ 1 & 2 & 1 \end{array} \right\} \langle \frac{1}{2}\frac{1}{2} S \parallel \mathbf{s}_i \parallel \frac{1}{2}\frac{1}{2} S' \rangle \langle l_1 l_2 L \parallel \mathbf{C}_i^2 \parallel l_1 l_2 L' \rangle$$

mit $\langle S \parallel \mathbf{s}_i \parallel S' \rangle$ wie bei Berechnung von $\langle SLJ \parallel \mathbf{s}_i \parallel S'L'J' \rangle$
und

$$\langle l_1 l_2 L \parallel \mathbf{C}_i^2 \parallel l_1 l_2 L' \rangle =$$

$$(i=1) \qquad (-)^{l_2+L'} \sqrt{(2L+1)(2L'+1)}(2l_1+1) \left\{ \begin{array}{ccc} L & l_1 & l_2 \\ l_1 & L' & 2 \end{array} \right\} \left(\begin{array}{ccc} l_1 & 2 & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right)$$

$$(i=2) \qquad (-)^{l_1+L} \sqrt{(2L+1)(2L'+1)}(2l_2+1) \left\{ \begin{array}{ccc} L & l_2 & l_1 \\ l_2 & L' & 2 \end{array} \right\} \left(\begin{array}{ccc} l_2 & 2 & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right)$$

4.2.2 Elektrische Hyperfeinstruktur

Der elektrische Teil $\mathcal{H}_{el}$ von $\mathcal{H}_{Hfs}$ beruht darauf, daß der Kern des Atoms nicht punktförmig ist, sondern eine ausgedehnte Ladungsverteilung besitzt. Sei $\mathbf{r}_n$ der Ortsvektor für ein Proton, $\mathbf{r}_e$ der eines Elektrons ,so ist die Wechselwirkung durch das Coulombgesetz wie folgt gegeben:

$$\mathcal{H}_{el} = \sum_{e,n} \frac{-e^2}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_n|}$$

Nach der üblichen Entwicklung in Kugelflächenfunktionen und diese als Tensoren der 2. Stufe ausgedrückt ergibt sich für Elektronen, die keine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort haben:

$$\mathcal{H}_{el} = -e^2 \sum_{i,j,k} \frac{r_{n_i}^k}{r_{e_j}^{k+1}} \left(\mathbf{C}_i^{(k)}(e) \cdot \mathbf{C}_i^{(k)}(n) \right)$$

Der Term k=0 entspricht der Wechselwirkung der Elektronen mit dem punktförmigen Kern, der k=1 Term muß aus Paritätsgründen verschwinden. Der nächste Term mit $k = 2$ beschreibt die Wechselwirkung des elektrischen Quadrupolmoments des Kerns mit dem elektrischen Feldgradienten der Elektronen am Kernort.

$$\mathcal{H}_{quad} = -e^2 \sum_i \frac{r_{n_i}^2}{r_{e_i}^3} \left(\mathbf{C}_i^{(2)}(e) \cdot \mathbf{C}_i^{(2)}(n) \right)$$

Die letzte Gleichung kann auch folgendermaßen dargestellt werden:

$$\mathcal{H}_{quad} = \mathbf{T}^{(2)}(e)\mathbf{T}^{(2)}(n) \tag{4.19}$$

mit

$$\mathbf{T}^{(2)}(e) = -e \sum_i \frac{1}{r_i^3} \mathbf{C}_i^{(2)} \tag{4.20}$$

$$\mathbf{T}^{(2)}(n) = e \sum_i r_i^2 \mathbf{C}_i^{(2)} \tag{4.21}$$

Anhand von 4.10 und 4.19 läßt sich erkennen, daß die gesamte Hyperfeinwechselwirkung auch folgendermaßen geschrieben werden kann:

$$\mathcal{H}_{hfs} = \sum_k \mathbf{T}^{(k)}(e)\mathbf{T}^{(k)}(n)$$

Diese allgemeine Formulierung [Lin75] enthält somit noch höhere Glieder ($k > 2$), die jedoch aufgrund ihrer Größe zumeist vernachlässigt werden können.

Bei Sandars und Beck [San65] kommen in ihrer relativistischen Theorie der effektiven Hyperfeinoperatoren zwei weitere Terme zu $\mathbf{T}^{(2)}(e)$ hinzu, so daß sich der effektive Operator mit den Radialintegralen $\langle r^{-3} \rangle_i^{(\kappa k)Q}$ zu

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_{eff}^{(2)}(e) = & \\ & e \sum_i \left\{ -\langle r^{-3} \rangle_i^{(02)2} \mathbf{C}_i^{(2)} + \sqrt{\frac{1}{5}} \langle r^{-3} \rangle_i^{(13)2} \frac{\left[\mathbf{s}_i (\mathbf{C}_i^{(2)} \mathbf{l}_i)^{(3)} \right]^{(2)}}{\langle l_i \parallel (\mathbf{C}_i^{(0)} \mathbf{l}_i)^{(1)} \parallel l_i \rangle} \right. \\ & \left. + \sqrt{\frac{1}{5}} \langle r^{-3} \rangle_i^{(11)2} \frac{\left[\mathbf{s}_i (\mathbf{C}_i^{(0)} \mathbf{l}_i)^{(1)} \right]^{(2)}}{\langle l_i \parallel (\mathbf{C}_i^{(0)} \mathbf{l}_i)^{(1)} \parallel l_i \rangle} \right\} \end{aligned} \tag{4.22}$$

ergibt.
Wird 4.19 in 4.9 eingesetzt

$$\langle IJF \parallel \mathcal{H}_{quad} \parallel IJ'F\rangle = \tag{4.23}$$
$$(-)^{I+J+F}\sqrt{2F+1}\left\{ \begin{array}{ccc} F & J & I \\ 2 & I & J' \end{array} \right\} \langle I \parallel \mathbf{T}^{(2)}_{eff}(n) \parallel I\rangle \langle J \parallel \mathbf{T}^{(2)}_{eff}(e) \parallel J'\rangle$$

so folgt, wiederum bei Beschränkung auf die Diagonalelemente, die Aufspaltung

$$\langle IJFM_F|\mathcal{H}_{quad}|IJFM_F\rangle = \tag{4.24}$$
$$\frac{1}{4}B\frac{3K(K+1)-4J(J+1)I(I+1)}{2J(2J-1)I(2I-1)}$$

mit

$$\begin{aligned} K &= F(F+1)-I(I+1)-J(J+1) \\ B &= eQ\varphi_{JJ}(0) \end{aligned}$$

Der hier eingeführte B-Faktor bestimmt analog zum A-Faktor bei der magnetischen Wechselwirkung die Größe der Aufspaltung, er setzt sich aus einer Größe Q, dem spektroskopischen Kernquadrupolmoment, definiert als

$$Q := \frac{2}{e}\langle Im_I = I|\mathbf{T}^{(2)}_{eff}(n)|Im_I = I\rangle$$

und einer Größe φ_{JJ}, dem elektrische Feldgradienten,

$$\varphi_{JJ} := 2\langle Jm_J = J|\mathbf{T}^{(2)}_{eff}(e)|Jm_J = J\rangle$$

zusammen. Der letztere Teil wird durch die Elektronenhülle verursacht und wird im folgenden genauer berechnet. Es soll noch angemerkt werden, daß der Beitrag des B-Faktors zur Hyperfeinaufspaltung aufgrund des Vorfaktors kleiner ist als der des A-Faktors und B dementsprechend schwieriger aus dem Experiment ermittelt werden kann.

4.2.2.1 Berechnung des B-Faktors

Die Berechnung des B-Faktors mit 4.22 für ein Zwei-Elektronensystem

$$B = 2eQ\langle JJ|\mathbf{T}^{(2)}_{eff}(e)|JJ\rangle$$

liefert folgendes Resultat:

$$2eQ\langle JJ|\mathbf{T}^{(2)}_{eff}(e)|JJ\rangle = 2eQ\sum_{L,S,L',S'}\alpha_{LS}\alpha_{L'S'}\langle SLJJ|\mathbf{T}^{(2)}_{eff}(e)|S'L'JJ\rangle \qquad (4.25)$$

$$= 2\sum_{L,S,L',S',i}\left\{\alpha_{LS}\alpha_{L'S'}\langle SLJJ|-\mathbf{C}^{(2)}_i b^{(02)}_i + \sqrt{\frac{1}{5}}\frac{\left[\mathbf{s}_i(\mathbf{C}^{(2)}_i\mathbf{l}_i)^{(3)}\right]^{(2)}}{\langle l_i \parallel (\mathbf{C}^{(2)}_i\mathbf{l}_i)^{(3)} \parallel l_i\rangle}b^{(13)}_i\right.$$

$$\left.+\sqrt{\frac{1}{5}}\frac{\left[\mathbf{s}_i(\mathbf{C}^{(0)}_i\mathbf{l}_i)^{(1)}\right]^{(2)}}{\langle l_i \parallel (\mathbf{C}^{(0)}_i\mathbf{l}_i)^{(1)} \parallel l_i\rangle}b^{(11)}_i|S'L'JJ\rangle\right\}$$

mit den Größen

$$b^{(\kappa k)}_i = e^2Q\langle r^{-3}\rangle^{(\kappa k)2}_i \qquad (4.26)$$

Bei Kenntnis der $\langle r^{-3}\rangle^{(\kappa k)2}_i$ in atomaren Einheiten und dem Quadrupolmoment Q in barn berechnet sich $b^{(\kappa k)}_i$ in MHz zu

$$b^{(\kappa k)}_i = 234.965\,Q\,\langle r^{-3}\rangle^{(\kappa k)2}_i \qquad (4.27)$$

Die Wirkung der einzelnen Operatoren von 4.25 wird im folgenden berechnet. Es ist zu beachten, daß sich das Vorzeichen eines Matrixelements für ein Loch statt einem Elektron umkehrt.

Berechnung von $\langle SLJJ|\mathbf{C}^{(2)}_i|S'L'J'J'\rangle$: [8]

$$\langle SLJJ|\mathbf{C}^{(2)}_i|S'L'J'J'\rangle =$$

$$\begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ -J & 0 & J'\end{pmatrix}\langle SLJ \parallel \mathbf{C}^{(2)}_i \parallel S'L'J'\rangle$$

$$\langle SLJ \parallel \mathbf{C}^{(2)}_i \parallel S'L'J'\rangle =$$

$(i=1)$

$$(-)^{S+J+l_2}\delta(S,S')\sqrt{(2J+1)(2J'+1)}\sqrt{(2L+1)(2L'+1)}$$

$$(2l_1+1)\begin{Bmatrix} J & L & S \\ L' & J' & 2\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} L & l_1 & l_2 \\ l_1 & L' & 2\end{Bmatrix}\begin{pmatrix} l_1 & 2 & l_1 \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}$$

$(i=2)$

$$(-)^{S+L+J+L'+l_1}\delta(S,S')\sqrt{(2J+1)(2J'+1)}\sqrt{(2L+1)(2L'+1)}$$

$$(2l_2+1)\begin{Bmatrix} J & L & S \\ L' & J' & 2\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} L & l_2 & l_1 \\ l_2 & L' & 2\end{Bmatrix}\begin{pmatrix} l_2 & 2 & l_2 \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}$$

Berechnung von $\langle SLJJ|\frac{\left[\mathbf{s}_i(\mathbf{C}^{(2)}_i\mathbf{l}_i)^{(3)}\right]^{(2)}}{\langle l_i\|(\mathbf{C}^{(2)}_i\mathbf{l}_i)^{(3)}\|l_i\rangle}|S'L'J'J'\rangle$:

$$\langle SLJJ|\frac{\left[\mathbf{s}_i(\mathbf{C}^{(2)}_i\mathbf{l}_i)^{(3)}\right]^{(2)}}{\langle l_i \parallel (\mathbf{C}^{(2)}_i\mathbf{l}_i)^{(3)} \parallel l_i\rangle}|S'L'J'J'\rangle =$$

[8] Es wurde gleich der allgemeine Fall auch für Nichtdiagonalelemente in J angegeben.

$$\begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ -J & 0 & J' \end{pmatrix} \langle SLJ \parallel \frac{\left[\mathbf{s}_i(\mathbf{C}_i^{(2)}\mathbf{l}_i)^{(3)}\right]^{(2)}}{\langle l_i \parallel (\mathbf{C}_i^{(2)}\mathbf{l}_i)^{(3)} \parallel l_i\rangle} \parallel S'L'J'\rangle$$

$$\langle SLJ \parallel \frac{\left[\mathbf{s}_i(\mathbf{C}_i^{(2)}\mathbf{l}_i)^{(3)}\right]^{(2)}}{\langle l_i \parallel (\mathbf{C}_i^{(2)}\mathbf{l}_i)^{(3)} \parallel l_i\rangle} \parallel S'L'J'\rangle =$$

$$\sqrt{5(2J+1)(2J'+1)} \begin{Bmatrix} S & L & J \\ S' & L' & J' \\ 1 & \boxed{3} & 2 \end{Bmatrix} \langle S \parallel \mathbf{s}_i \parallel S'\rangle \langle L \parallel \frac{(\mathbf{C}^{(2)}\mathbf{l})^{(3)}}{\langle l_i \parallel (\mathbf{C}^{(2)}\mathbf{l})^{(3)} \parallel l_i\rangle} \parallel L'\rangle$$

mit

$$\langle S \parallel \mathbf{s}_i \parallel S'\rangle = \langle \tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}S \parallel \mathbf{s}_i \parallel \tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}S'\rangle =$$

$$(i=1) \qquad (-)^{S'}\sqrt{\frac{3}{2}}\sqrt{(2S+1)(2S'+1)} \begin{Bmatrix} S & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & S' & 1 \end{Bmatrix}$$

$$(i=2) \qquad (-)^{S}\sqrt{\frac{3}{2}}\sqrt{(2S+1)(2S'+1)} \begin{Bmatrix} S & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & S' & 1 \end{Bmatrix}$$

und

$$\langle L \parallel \frac{(\mathbf{C}_i^{(2)}\mathbf{l}_i)^{(3)}}{\langle l_i \parallel (\mathbf{C}_i^{(2)}\mathbf{l}_i)^{(3)} \parallel l_i\rangle} \parallel L'\rangle = \langle l_1 l_2 L \parallel \cdots \parallel l_1 l_2 L'\rangle =$$

$$(i=1) \qquad (-)^{l_1+l_2+L'+\boxed{3}}\sqrt{(2L+1)(2L'+1)} \begin{Bmatrix} L & l_1 & l_2 \\ l_2 & L' & \boxed{3} \end{Bmatrix}$$

$$(i=2) \qquad (-)^{l_1+l_2+L+\boxed{3}}\sqrt{(2L+1)(2L'+1)} \begin{Bmatrix} L & l_2 & l_1 \\ l_1 & L' & \boxed{3} \end{Bmatrix}$$

Für die Berechnung von $\langle SLJJ|\frac{\left[\mathbf{s}(\mathbf{C}_i^{(0)}\mathbf{l}_i)^{(1)}\right]^{(2)}}{\langle l_i\|(\mathbf{C}_i^{(0)}\mathbf{l}_i)^{(1)}\|l_i\rangle}|S'L'J'J'\rangle$ müssen nur alle Zahlen $\boxed{3}$ durch die Zahl 1 ersetzt werden.

4.2.3 Theoretische Werte

Die zur Berechnung der A und B-Faktoren notwendigen $\langle r^{-3}\rangle_i^{(\kappa k)Q}$ Integrale wurden für die $4d^9 5s$ Konfiguration von Olsson und Rosén [Ols82] mit einer relativistischen Hartree-Fock Rechnung bestimmt (Tab.4.5).

Radialparameter

nl	Magn. Dipol Wechselw.			El. Quadrupol Wechselw.		
	$< r^{-3} >_{nl}^{01}$	$< r^{-3} >_{nl}^{12}$	$< r^{-3} >_{nl}^{10}$	$< r^{-3} >_{nl}^{02}$	$< r^{-3} >_{nl}^{13}$	$< r^{-3} >_{nl}^{11}$
4d	7.006	7.516	-0.225	7.066	1.183	-0.401
5s	–	–	73(1)	–	–	–

Tab. 4.5 *Radialparameter für die Hyperfeinstruktur $4d^9 5s$, nach Berechnungen von Olsson und Rosén [Ols82]. Der Parameter für das 5s-Elektron ist nicht aus deren Arbeit, sondern wurde durch Anpassung bestimmt (s.Text).*

Da die Hyperfeinaufspaltung von allen vier Niveaus bekannt war, $^3D_1$ und $^1D_2$ aus den Untersuchungen dieser Arbeit, $^3D_2$ und $^3D_3$ aus sehr genauen Messungen mittels der Atomstrahlresonanzmethode (ABMR-Methode) von Channappa [Cha65][9] wurde versucht, mit den Werten von Olsen und Rosen und einem variablen Quadrupolmoment die theoretisch berechneten Werte an das Experiment anzupassen. Es zeigte sich, daß nur bei zusätzlicher Freigabe des Radialparameters $\langle r^{-3} \rangle_{5s}^{(10)1}$ eine ordentliche Übereinstimmung zu erzielen war. Die Variation von $\langle r^{-3} \rangle_{5s}^{(10)1}$ rechtfertigt sich dadurch, daß gerade dieser Wert erfahrungsgemäß am schwierigsten Ab Initio zu berechnen ist, da er die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Kernort enthält. Der angepaßte Wert war auch um 32 Prozent größer als der Wert von Olsen und Rosen, eine ähnliche Abweichung konnte bereits früher bei einer Arbeit über die $4f^{14}6s6d$ Konfiguration von Ytterbium [Bra86] beobachtet werden. Die berechneten Werte sind den experimentellen in Tab.5.3 gegenübergestellt. Der ermittelte Wert für $Q = 0.691(6)$ barn paßt sehr gut zu einer Messung an muonischen Palladiumatomen [Vui78], die ein spektroskopisches Quadrupolmoment von $Q = 0.660(11)$ barn ergab. Ein von Channappa [Cha65] bestimmter Wert von $Q = 0.8(1)$ barn weicht davon etwas nach oben ab.
Für die $4d^9 5p$ Konfiguration wurden die $\langle r^{-3} \rangle_{nl}^{(\kappa k)Q}$ Werte zunächst einer MCDF (Multiconfigurational Dirac- Fock) Rechnung entnommen, die mit einem Programm von Grant et al. [Gra80] durchgeführt wurde (s. Tab.4.6). Mit diesen Werten und dem Quadrupolmoment aus der Anpassung der $4d^9 5s$ Hyperfeinstruktur wurden A und B-Faktoren berechnet und in Tab.5.4 (Kapitel 5) den Meßwerten gegenübergestellt. Es zeigt sich, daß die Mischungskoeffizienten, die aus der LS-Termzuordnung dieser Arbeit erhalten wurden, bessere Übereinstimmung liefern als die Mischungskoeffizienten nach Yamanouchi [Yam37]

[9] Channappa et. al. haben auch den $^3D_1$ Zustand vermessen, jedoch deutlich andere Werte (s. Kapitel 5) als die dieser Arbeit erhalten. Diese Abweichung ist nicht geklärt, ein Hinweis auf mögliche Schwierigkeiten Channappas hinsichtlich der Interpretation seiner Messung liegt jedoch in dem für diese Meßmethode sehr großen Fehler, der angegeben wurde.

mit der Zuordnung von Shenstone [She30].

Radialparameter

	Magn. Dipol Wechselw.			El. Quadrupol Wechselw.		
nl	$< r^{-3} >_{nl}^{01}$	$< r^{-3} >_{nl}^{12}$	$< r^{-3} >_{nl}^{10}$	$< r^{-3} >_{nl}^{02}$	$< r^{-3} >_{nl}^{13}$	$< r^{-3} >_{nl}^{11}$
4d	7.142	7.725	-0.2599	7.200	1.286	-0.4559
5p	1.582	1.920	-0.1168	1.557	–	-0.2257

Tab. 4.6 *Radialparameter für die Hyperfeinstruktur* $4d^9 5p$

Interessant wäre es hier vor allem, die B-Faktoren der Niveaus bei 36975.93 cm^{-1} und 40771.46 cm^{-1} zu messen, was aufgrund der dafür benötigten Wellenlängen (< 400 nm) leider nicht machbar war. Auffällig ist auch der kleine theoretische B-Faktor des $^3P_1$ Zustands, der von Liening [Lie74] und Budick [Bud68] wesentlich größer ermittelt wurde. Ein B-Faktor von nahezu Null steht jedoch keineswegs im Gegensatz zu der Messung von Liening, da sich seine Level-Crossing Meßkurve, wie Abb.4.3 zeigt, damit sogar um einiges besser beschreiben läßt[10]. Das Problem bei dem Vergleich mit den experimentellen Daten ist die große Abweichung der Meßwerte bei den verschiedenen Autoren. In dieser Arbeit konnten leider nur zwei der zwölf Niveaus vermessen werden, andere Messungen wie die Etalon-Messungen von Steudel et al. [Ste52] liefern zwar A-Faktoren für alle Niveaus, allerdings wurde dort kein Fehler angegeben, und wie sich bei Steudels Werten zur $4d^9 5s$ Konfiguration zeigt, kann für einzelne Terme die Abweichung vom wahren Wert bis zu 100 % betragen[11]. Davon abgesehen ist es für die Art der Messung (Etalon-Spektren) beachtlich, wie gut viele der Werte von Steudels frühen Messungen mit denen späterer Autoren übereinstimmen.
Weitere genauere Messungen der A-Faktoren gibt es aus Level-Crossing Experimenten von Liening [Lie74] und Lauenstein [Bau81], hierbei sind die B-Faktoren mit größeren Unsicherheiten behaftet, da sie nur sehr implizit in die Signalform eingehen. Für den Vergleich Theorie zu Experiment wurden deshalb letztlich nur folgende Werte als zuverlässig angenommen: Die Messungen dieser Arbeit ,die A-Faktoren der $^3P_1$,$^3F_4$ und $^3D_3$ Niveaus nach Messungen von Liening [Lie74] und Budick [Bud68] und die A-Faktoren der Messungen von Lauenstein [Bau81]. Da mit diesen neun Werten keine Hyperfeinstrukturanalyse im Sinne der Anpassung der $\langle r^{-3} \rangle_{nl}^{(\kappa k)Q}$ Werte an die Meßdaten durchgeführt werden kann, ganz abgesehen von den Schwierigkeiten bei der Ermittlung der kleinen Werte bei einer solchen Anpassung, wurde ein in diesem Fall üblicher Weg der Reduktion der relativistischen $\langle r^{-3} \rangle_{nl}^{(\kappa k)Q}$ auf die nichtrelativistischen

[10]Für die Bereitstellung der Software zur Berechnung von LC-Signalen danke ich Herrn Dr. Lindel vom Physikalischen Institut Tübingen

[11]Unter der Annahme, daß der Wert von Channappa für den $^3D_2$ Zustand stimmt.

$\langle r^{-3}\rangle_{nl}$-Faktoren über die Casimir-Formeln (z.B. [Dem89, Kop56]) gewählt.

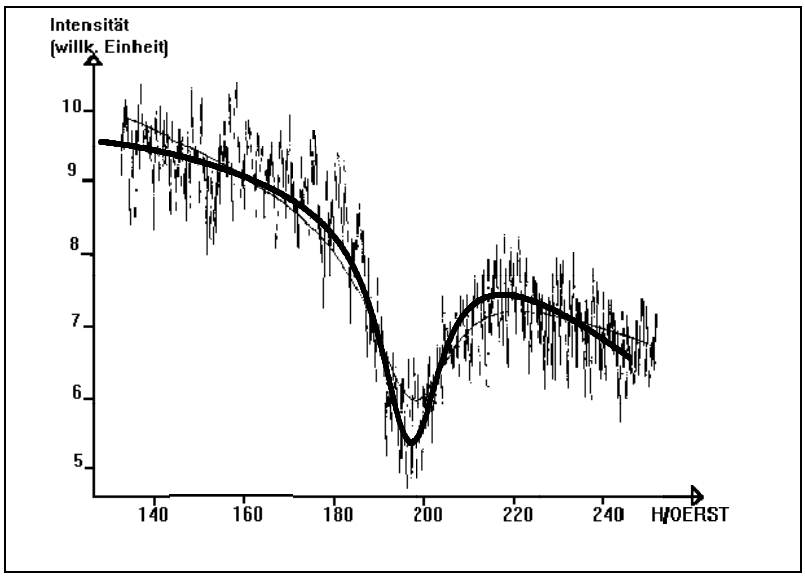


Abb. 4.3 *Level-Crossing Meßkurve aus [Lie74] für den $4d^9 5p$ $^3P_1$ Zustand. Die dünne Linie ist die Anpassung wie sie damals vorgenommen wurde, die dicke Linie ist die mit A=-129 MHz und B=-10 MHz neu berechnete Theoriekurve.*
Anm. Da die orginalen Meßwerte nicht mehr verfügbar waren und auch bestimmt nicht mehr lesbar wären (Lochstreifen), wurde die Abbildung aus einem Orginaldruck der Arbeit mit einem Scanner eingelesen und unter Berücksichtigung der richtigen X-Achsenskalierung die neu berechnete Kurve durch rein optischen Vergleich "angepaßt".

Dabei werden die zwölf Integrale mit Korrekturformeln auf nur zwei reduziert, die zusammen mit dem Quadrupolmoment an die neun Meßwerte angepaßt werden. Das Resultat dieser Anpassung ist ebenfalls in Tab.5.4 in Kapitel 5 eingetragen, die nichtrelativistischen Hyperfeinintegrale wurden wie folgt ermittelt:

$$\langle r^{-3}\rangle_{4d} = 7.16(38) \tag{4.28}$$
$$\langle r^{-3}\rangle_{5p} = 3.09(92) \tag{4.29}$$

Für das Quadrupolmoment ergab sich erneut ein Wert von $Q = 0.67(4)$ barn, der sehr gut mit dem Wert $Q = 0.691(6)$ barn aus der Anpassung der $4d^9 5s$ Konfiguration zusammenpaßt. Allerdings fällt auf, daß der ermittelte 5p-Wert fast doppelt so groß ist, wie der Ab-Initio berechnete Wert der MCDF-Rechnung. Der recht große Fehler deutet aber bereits darauf hin, daß dieser Wert aus der

durchgeführten Anpassung offenbar nicht besonders genau bestimmt werden kann. Dies läßt sich auch anders zeigen: Eine zweite Anpassung wurde durchgeführt, wobei dieses Mal die MCDF-Werte zugrundegelegt wurden und für jedes Elektron ein anzupassender Vorfaktor eingeführt wurde. Das Resultat war ein Faktor 1.02(6) für das d-Elektron und wieder ein Faktor 2.12(65) für das p-Elektron. Das Wert des Quadrupolmoments, welcher dabei auch angepaßt wurde, lag wie bisher bei $Q = 0.65(4)$ barn. Wurde nun aber nur der Vorfaktor des d-Elektrons freigegeben, der des p-Elektrons auf 1.00 fixiert, so ergab sich eine fast genauso gute Anpassung, mit dem gleichen Quadrupolmoment und einem d-Elektronen Vorfaktor 0.97(5). Mit anderen Worten ist der Einfluß des d-Elektrons um soviel größer, daß eine 5% Änderung einen Faktor 2 beim p-Elektron kompensieren kann.
Insgesamt zeigt sich daher, daß die Datenbasis in der $4d^9 5p$ Konfiguration für eine genaue Hyperfeinanalyse noch nicht ausreicht, jedoch sind bei der hier durchgeführten Analyse auch keine Widersprüche zu anderweitig bestimmten Größen (z.B. Quadrupolmoment, MCDF-Werte der Hyperfeinintegrale) aufgetreten. Die Termumordnung dieser Arbeit ermöglicht zwar eine verbesserte Anpassung der Hyperfeinparameter A,B an die Meßwerte, jedoch ergeben sich die signifikantesten Änderungen leider gerade bei den Termen, zu denen noch keine oder nur wenig genaue Daten existieren.

4.3 Isotopieverschiebung

Die Tatsache, daß es zu den meisten Elementen verschiedene Isotope, also eine verschiedene Anzahl von Neutronen im Kern gibt, wirkt sich auch auf die Spektroskopie der Atomhülle aus. Durch die Änderung der Kernmasse und Kernausdehnung werden die Energieniveaus der Elektronen verschoben, es resultiert die sogenannte Isotopieverschiebung. Das absolute Maß dieser Verschiebung für ein spezielles Niveau kann allerdings nicht durch die Vermessung eines optischen Übergangs bestimmt werden, lediglich die Differenz der Verschiebungen zwischen den beteiligten Energieniveaus eines Isotops A relativ zu einem anderen Isotop A'.
Die theoretische Beschreibung der Isotopieverschiebung unterscheidet verschiedene Einflüsse (s. Übersichtsartikel [Auf87, Hei74]). Zum einen wird der Einfluß der unterschiedlichen Massen betrachtet, zum anderen der der geänderten Ladungsverteilung im Kern durch den Einbau weiterer Neutronen. Letzterer Effekt wird Feldverschiebung oder auch Volumeneffekt genannt. Zusammen ergibt sich die Verschiebung einer Spektrallinie i zwischen einem Isotop A und einem Isotop A' ($A' > A$) zu:

$$\delta\nu_i^{A,A'} = \delta\nu_{i\ feld}^{AA'} + \delta\nu_{i\ masse}^{AA'} \tag{4.30}$$

Die Feldverschiebung kann als das Produkt eines Parameters $\lambda^{AA'}$ mit einem

Faktor F_i beschrieben werden,

$$\delta_{i\ feld}^{AA'} = F_i \lambda_i^{AA'}$$

wobei $\lambda^{AA'}$ nicht vom Übergang i abhängt, sondern spezifisch für zwei Isotope A,A' ist und die Änderung des Ladungsradius der Kerne beschreibt. Da die Wellenfunktion des Elektrons über das Kernvolumen als konstant angenommen werden kann, gilt in etwa

$$\lambda^{AA'} \sim \delta\langle r^2\rangle^{AA'}$$

d.h $\lambda^{AA'}$ enstpricht der Änderung des mittleren quadratischen Kernradius. Der Faktor F_i wiederum ist abhängig vom gewählten Übergang und besteht aus dem Produkt einer berechneten Funktion $f(Z)$, (Z=Ordnungszahl) die unter anderem die Größen A, A',$\langle r\rangle$ und weitere Kerngrößen enthält, sowie einer Größe E_i die im wesentlichen die Änderung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Hüllenelektronen $\Delta|\Psi(0)|_i^2$ am Kernort wiedergibt.
Die Massenverschiebung besteht aus einer normalen und einer spezifischen Massenverschiebung und bewirkt zusammen eine Isotopieverschiebung

$$\delta\nu_{i\ masse}^{AA'} = M_i(A' - A)/AA'$$

mit

$$M_i = M_{i\ normal} + M_{i\ spez.}$$

Dabei beschreibt die normale Massenverschiebung eine Korrektur, die durch den Übergang zur reduzierten Masse entsteht, $M_{i\ normal} = \nu_i/1836.1$ mit ν_i gleich der Frequenz des untersuchten Übergangs. Die spezifische Massenverschiebung kann nicht so einfach berechnet werden, sie enthält die Korrelation der Elektronenbewegung.
Zusammengefaßt kann die Verschiebung aller Isotope in einem beobachteten Übergang durch Gleichung 4.30 beschrieben werden, wobei drei unbekannte Größen F_i, $\delta\langle r^2\rangle^{AA'}$ und $M_{i\ spez.}$ zu bestimmen sind. Da die ersten beiden Größen als Produkt in 4.30 eingehen, kann aus einer Anpassung von 4.30 an gemessene Daten auch lediglich das Produkt der beiden bestimmt werden. Da aber F_i nur vom Übergang und nicht vom Isotop abhängt, können zumindest die relativen $\delta\langle r^2\rangle^{AA'}$-Werte bestimmt werden.
Zu den sechs in Palladium vorkommenden Isotopen wurden die Isotopieverschiebungen bei drei Spektrallinien vermessen. Dabei können die Schwerpunkte der Linien bei den geraden Isotopen direkt aus den Messungen entnommen werden, der Schwerpunkte für das ungerade Isotop 105 ergibt sich bei der Bestimmung der Hyperfeinkonstanten A und B. Die erhaltenen fünfzehn Isotopieverschiebungen (s. Tab.5.5 in Kapitel 5) sollen mit Gleichung 4.30 beschrieben werden. Mit fünf $\delta\langle r^2\rangle^{AA'}$, drei F_i und drei $M_{i\ spez}$-Werten ergeben sich elf anzupassende Parameter. Die ermittelten Parameter sind in Tabelle 4.7 aufgeführt, die berechneten Isotopieverschiebungen zeigen im Mittel eine Abweichung kleiner 3 MHz vom experimentellen Wert, was sogar deutlich unter

deren Meßfehler liegt. Die Massenverschiebung wird durch die normale Massenverschiebung dominiert, ihr Einfluß an der Gesamtverschiebung liegt bei etwa 20 %. Die aus der angepaßten Feldverschiebung berechneten relativen $\delta\langle r^2\rangle^{AA'}$-Werte sind in Tab.4.4 den bisher einzigen Werten von Aufmuth [Auf87], die auf Messungen von Baird [Bai76] beruhen, gegenübergestellt. Das sogenannte odd-even-staggering ist deutlich zu erkennen, dieser Effekt beschreibt den geringeren Zuwachs im Kernradius, den der Einbau nur eines Neutrons, im Gegensatz zum Einbau eines Neutronenpaars, in den Kern hat.

Übergang	F_i^{rel}	$M_i\ [GHz]$	$M_{i\ normal}\ [GHz]$
$4d^9 5s\ ^3D_1 - 4d^9 5p\ ^3P_2$	1.099(3)	524(6)	392
$4d^9 5s\ ^1D_2 - 4d^9 5p\ ^3F_3$	1.000	543(6)	388
$4d^9 5s\ ^1D_2 - 4d^9 5p\ ^3P_2$	1.041(3)	504(6)	365

Tab. 4.7 *Parameter der relativen Feldverschiebung und Massenverschiebung ermittelt aus den gemessenen Isotopieverschiebungen (Tab.5.5.)*

A-A'	Rel. Kernparameter $\lambda_{rel.}^{AA'}$	
A-A'	Diese Arbeit	Aufmuth [Auf87]
102-104	0.97(1)	1.03(20)
104-105	0.19(1)	-
104-106	0.92(1)	0.99(20)
106-108	1.00	1.00
108-110	0.87(1)	0.89(20)

Abb. 4.4 *Werte der relativen nuklearen Parameter $\lambda_{rel.}^{AA'}$, ermittelt aus den gemessenen Isotopieverschiebungen (Tab.5.5). Als Referenzwert wurde, im Gegensatz zur Arbeit von Aufmuth [Hei74], die Verschiebung* 106 – 108 *gewählt, da diese am deutlichsten aus den Meßkurven entnommen werden können.*

Eine Vergleich der gemessenen Isotopieverschiebungen (Tab. 5.5) der beiden Übergänge, die im $4d^9 5p\ ^3P_2$ Zustand enden, zeigt eine praktisch identische relative Verschiebung, wobei die absoluten Werte des einen Übergangs gegenüber dem anderen um einen gemeinsamen Faktor skaliert sind. Bei vernachlässigbarer Massenverschiebung, wäre dies die Folge einer J Abhängigkeit der Feldverschiebung in der $4d^9 5s$ Konfiguration. Auf der anderen Seite zeigen die Werte der beiden Übergänge, die vom $4d^9 5s\ ^1D_2$ Zustand ausgehen, fast identische Werte, die auf eine praktisch identische Termverschiebung der $4d^9 5p\ ^3P_2$ und $^3F_3$ Zustände hinweisen.
Insgesamt konnte durch die Messungen dieser Arbeit die Genauigkeit der relativen $\lambda_{rel.}^{AA'}$ gesteigert werden. Der relativ geringe Einfluß der Massenver-

schiebung, zudem noch dominiert von der normalen Massenverschiebung ist nicht ungewöhnlich für die Umgebung des Palladiums im Periodensystem: In den Übergängen $4d^{10}5p \rightarrow 4d^{10}6s$ in Silber (AgI) sowie den Übergängen $4d^{9}6s \rightarrow 4d^{9}6p$ im, von den Konfigurationen mit Palladium verwandten, Silberion (AgII) ist die spezifische Massenverschiebung zu vernachlässigen [Auf87].

Kapitel 5

Resultate

Das letzte Kapitel liefert alle Resultate dieser Arbeit und bietet, soweit vorhanden, einen Vergleich mit den Arbeiten anderer Autoren.

unterer Zustand $4d^9 5s$	oberer Zustand $4d^9 5p$	λ_{vac}	Energie cm^{-1}	Art der Messung	
				Lebensdauer	HFS
$^1D_2$	$^1F_3$	355.4095	11721.8 - 39858.3	$\surd$	
$^3D_1$	$^3P_0$	357.2172	10093.9 - 38088.1	$\surd$	
$^3D_2$	$^3F_3$	361.0576	7755.0 - 35451.4	$\surd$	
$^3D_3$	$^3P_2$	363.5726	6564.1 - 34068.9	$\surd$	
$^1D_2$	$^3F_2$	369.1387	11721.8 - 38811.9	$\surd$	
$^3D_1$	$^3D_2$	371.9963	10093.9 - 36975.9	$\surd$	
$^3D_2$	$^3P_2$	380.0267	7755.0 - 34068.9	$\surd$	
$^3D_1$	$^3P_1$	383.3371	10093.9 - 36180.6	$\surd$	
$^1D_2$	$^3D_3$	389.5304	11721.8 - 37393.7	$\surd$	
$^3D_1$	$^3P_2$	417.1013	10093.9 - 34068.9		$\surd$
$^1D_2$	$^3F_3$	421.4141	11721.8 - 35451.4		$\surd$
$^1D_2$	$^3P_2$	447.4842	11721.8 - 34068.9		$\surd$

Tab. 5.1 *Alle in dieser Arbeit untersuchten Übergänge. Die Termbezeichnung erfolgt nach Shenstone [She30].*

Energie $[c^{m-1}]$	Term-bezeichnung (1)	Term-bezeichnung (2)	τ [ns] Experiment d. Arbeit	τ [ns] Experiment Petermann [Pet92]	τ [ns] Experiment Loos [Bau81]	$\frac{\tau}{\tau(^3P_0)}$ Experiment d. Arbeit	$\frac{\tau}{\tau(^3P_0)}$ Experiment Loos [Bau81]	$\frac{\tau}{\tau(^3P_0)}$ Theorie (1)	$\frac{\tau}{\tau(^3P_0)}$ Theorie (2)
34068.93	$^3P_2$	$^3P_2$	9.03(32)		6.9(8)	1.09	0.83	1.06	1.06
36180.64	$^3P_1$	$^3P_1$	7.11(25)	7.73(21)	7.5(4)	-	-	-	-
38088.11	$^3P_0$	$^3P_0$	8.31(25)		-	1.00	-	1.00	1.00
35927.89	$^3F_4$	$^3F_4$	-		7.1(5)	-	0.85	0.87	0.87
35451.40	$^3F_3$	$^3F_3$	8.53(24)		7.9(5)	1.03	0.95	1.01	1.01
38811.86	$^3F_2$	$^1D_2$	8.06(20)		9.0(6)	0.97	1.08	0.76	0.96
37393.71	$^3D_3$	$^3D_3$	7.12(17)		7.0(5)	0.86	0.84	0.80	0.79
36975.93	$^3D_2$	$^3F_2$	7.73(24)		8.1(5)	0.93	0.97	1.23	0.90
40368.73	$^3D_1$	$^3D_1$	-	6.00(31)	4.9(4)	-	-	-	-
39858.33	$^1F_3$	$^1F_3$	7.83(21)		8.4(6)	0.94	1.01	0.92	0.94
40771.46	$^1D_2$	$^3D_2$	-		7.2(5)	-	0.87	0.78	0.82
40838.80	$^1P_1$	$^1P_1$	-	5.71(36)	5.0(4)	-	-	-	-

Tab. 5.2 *Resultate der Lebensdauermessungen. Die theoretischen Werte wurden wie auf Seite 51 beschrieben berechnet. Mit (1) ist die Zuordnung der Terme zu den Energiewerten nach Shenstone [She30] bezeichnet, die für die Lebensdauerberechnung notwendigen Mischungskoeffizienten wurden dabei nach Yamanouchi [Yam37] berechnet, (2) gibt die Zuordnung dieser Arbeit bzw. die damit berechneten Lebensdauern an. Eine deutliche Verbesserung in der Wiedergabe der experimentellen Werte ist bei den relativen Lebensdauern (Letzter Block der Tabele) in den Zeilen 6 und 8 zu sehen.*

Energie $[cm^{-1}]$	Term-bez.		$[MHz]$ Theorie		Experiment		
					d. Arbeit	Steudel [Ste52]	Channappa[Cha65]
6564.11	$^3D_3$	A	-391(4)			-360	-391.178(1)
		B	-641(6)				-652.906(15)
7754.99	$^3D_2$	A	58(3)			132	66.359(1)
		B	-400(5)				398.192(10)
10093.94	$^3D_1$	A	93(6)		82(2)	114	
		B	-240(3)		-248(4)		
11721.77	$^1D_2$	A	-548(5)		-558(4)	-570	-621(5)
		B	-593(6)		-578(30)		-490(30)

Tab. 5.3 *Resultat der Hyperfeinstrukturmessungen für die $4d^9 5s$ Konfiguration. Die Berechnung der theoretischen Werte ist in Kapitel 4 beschrieben*

Zu Tab.5.4: Übersicht über alle Hyperfeinaufspaltungdaten der $4d^9 5p$ Konfiguration. Die Angabe (1) bedeutet, daß die Termzuordnung von Shenstone [She30] zugrundegelegt wurde, bei (2),(2a) und (2b) wurde die Termzuordnung dieser Arbeit verwendet. Bei den Theoriedaten wurden die ersten beiden Spalten (1) und (2a) mit den Radialintegralen der MCDF-Rechnung berechnet (s. Seite 62) , die dritte Spalte (2b) gibt die in relativistischer Näherung berechneten Werte an (s. Seite 64).

Energie $[cm^{-1}]$	Termbezeichnung (1)	(2)		$[MHz]$ Theorie (1)	(2a)	(2b)	Experiment d. Arbeit	Steudel [Ste52]	Liening [Lie74]	Lauenstein [Bau81]	Budick [Bud68]
34068.93	$^3P_2$	$^3P_2$	A	-110	-109	-96	-81(2)	-69			
			B	-365	-340	-317	-312(7)				
36180.64	$^3P_1$	$^3P_1$	A	-183	-179	-168		-138	-133(2)		-132(6)
			B	-8	-10	-5			140(30)		143(64)
35927.89	$^3F_4$	$^3F_4$	A	-80	-80	-91		-75	-87(2)		
			B	-565	-565	-460			-330(30)		
35451.40	$^3F_3$	$^3F_3$	A	-116	-116	-141	-112(3)	-102			
			B	-588	-578	-533	-536(33)				
38811.86	$^3F_2$	$^1D_2$	A	-148	-220	-250		-279			
			B	-479	-310	-255					
37393.71	$^3D_3$	$^3D_3$	A	-91	-90	-99		-81	-120(10)		
			B	-488	-470	-550			-660(100)		
36975.93	$^3D_2$	$^3F_2$	A	-158	-130	-136		-117			
			B	-126	-462	-560					
40368.73	$^3D_1$	$^3D_1$	A	-184	-182	-191		-246		-220(6)	
			B	-24	-21	-59					
39858.33	$^1F_3$	$^1F_3$	A	-149	-150	-163		-153			
			B	-359	-387	-273					
40771.46	$^1D_2$	$^3D_2$	A	-203	-160	-172		-177			
			B	-290	-148	-210					
40838.80	$^1P_1$	$^1P_1$	A	-303	-309	-284		-330		-302(6)	
			B	-225	-227	-228					

Tab. 5.4 *Beschreibung siehe Seite 71.*

$4d^9 5s\ ^3D_1 - 4d^9 5p\ ^3P_2$

A-A'	[MHz]	Rel. Shift
102-104	520(10)	0.994
104-105	129(2)	0.247
104-106	493(5)	0.943
106-108	523(3)	1.000
108-110	468(2)	0.895

$4d^9 5s\ ^1D_2 - 4d^9 5p\ ^3F_3$

A-A'	[MHz]	Rel. Shift
102-104	481(14)	0.978
104-105	125(12)	0.254
104-106	468(10)	0.951
106-108	492(7)	1.000
108-110	429(6)	0.872

$4d^9 5s\ ^1D_2 - 4d^9 5p\ ^3P_2$

A-A'	[MHz]	Rel. Shift
102-104	495(8)	0.996
104-105	123(7)	0.247
104-106	469(3)	0.944
106-108	497(4)	1.000
108-110	443(3)	0.891

Tab. 5.5 *Alle Meßwerte dieser Arbeit zur Isotopieverschiebung.*

Anhang A

Software

A.1 Datenerfassung

Von den Programmen und Tools, die im Rahmen dieser Arbeit vom Autor entwickelt wurden (ca. 60000 Zeilen Quellcode) sollen lediglich die drei großen Programme vorgestellt werden, die in der Arbeitsgruppe bereits bei vielen verschiedenen Untersuchungen Verwendung fanden[1].

A.1.1 Das Programm TEKTRO

Verwendung: TEKTRO wird zur Datenerfassung mit Speicheroszilloskopen verwendet. Über eine eingebaute Makrosprache können auch komplexe Meßabläufe programmiert werden. Die gesamte Kommunikation mit dem Oszilloskop erfolgt über Befehle, die in Konfigurationsdateien festgelegt sind, so daß das TEKTRO für unterschiedliche Geräte angepaßt werden kann, ohne das eigentliche Programm zu ändern. Momentan existieren Konfigurationen für zwei TEKTRONIX-Oszilloskope.

Eigenschaften:

Computer	: IBM-PC,AT oder Kompatibel Hercules, EGA, VGA-Grafik bis 800x600 (bei bestimmten VGA-Adaptern).
Betriebsystem	: DOS 3.0+ Mircosoft Corp.
Oberfläche	: Graphische Oberfläche. Bedienung über Menüsteuerung, Mausunterstützung.

[1]Die im folgenden genannten Produktnamen sind Warenzeichen der angegebenen Firmen, auf einen expliziten Copyright ©Vermerk wurde verzichtet.

Besonderheiten : Makro-Interpreter zur Steuerung des Meßablaufs, dadurch weitgehend geräteunabhängig;
Multitasking : Hintergrundprozesse z.B. Anpassung von Theoriekurven parallel zur Messung.

Schnittstellen : GPIB Interface : National-Instruments oder Keithley KPC-488.

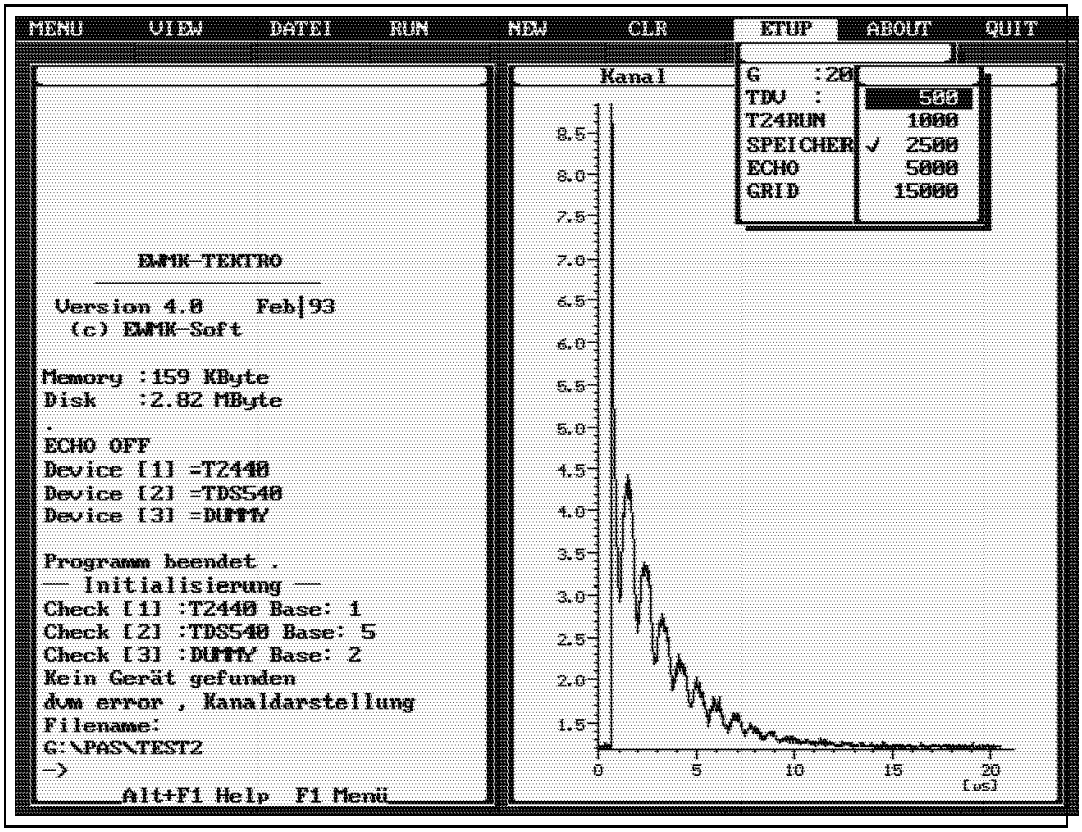


Abb. A.1 *Bildschirmkopie des Programms* TEKTRO

A.1.2 Das Programm HFS

Verwendung: HFS wird benutzt, um bei einer Hyperfeinstrukturmessung den Laser zu steuern, die Meßdaten aus dem Lock-In Verstärker zu lesen und die Eichmarken aufzunehmen. Parallel dazu können weitere Anlogeingänge überwacht werden. HFS besitzt eine Schnittstelle zum Wavemeter und erleichtert so das Einstellen einer Laserfrequenz, da die Abweichung vom gewünschten Sollwert direkt auf dem Bildschirm in GHz angegeben werden kann.

Die Messungen können mit HFS im Frequenzmaßstab geeicht und anschließend vom Programm WHFSFIT weiterbearbeitet werden

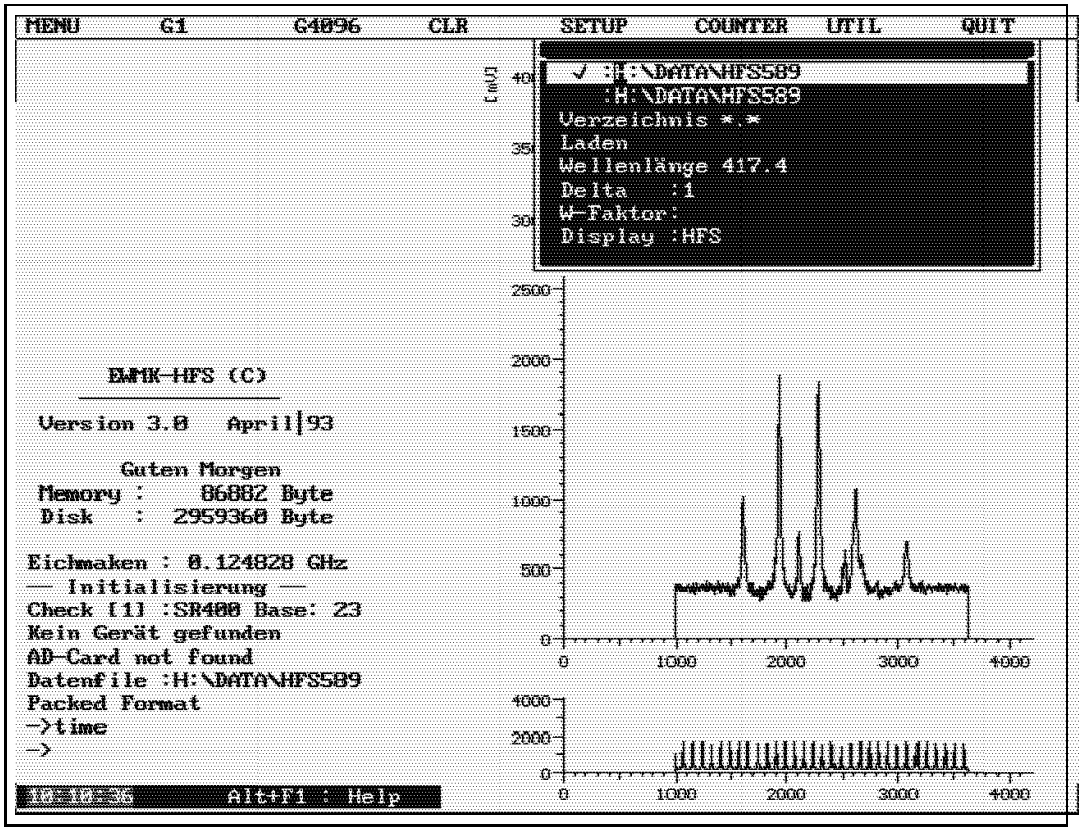


Abb. A.2 *Bildschirmkopie des Programms* HFS

Eigenschaften:

Computer	: IBM-PC,AT oder Kompatibel Hercules, EGA, VGA-Grafik bis 800x600 (bei bestimmten VGA-Adaptern).
Betriebsystem	: DOS 3.0+ Mircosoft Corp.
Oberfläche	: Graphische Oberfläche. Bedienung über Menüsteuerung, Mausunterstützung.
Besonderheiten	: Makrosprache zur Implementierung verschiedenster Meßaufgaben. Multitasking : Hintergrundprozesse z.B zur Überwachung des Eichmarkeninterferometers.
Schnittstellen	: AD-DA-Wandler Data Translation DT2801-A, GPIB-Interface für Lock-In, Counter usw.

A.2 Datenauswertung

A.2.1 Das Programm WHFSFIT

Verwendung: WHFSFIT dient der Auswertung von Hyperfeinstrukturmessungen, die mit dem Programm HFS gewonnen wurden. Die Meßkurven können mit verschiedenen Kurvenformen angepaßt werden und auch gleich die Hyperfeinkopplungskonstanten bestimmt werden. Mit diesen Konstanten können theoretische Spektren berechnet und mit der Meßkurve verglichen werden. WHFSFIT speichert dafür die Daten der verwendeten Atome, Iostope, Kernspinwerte usw.

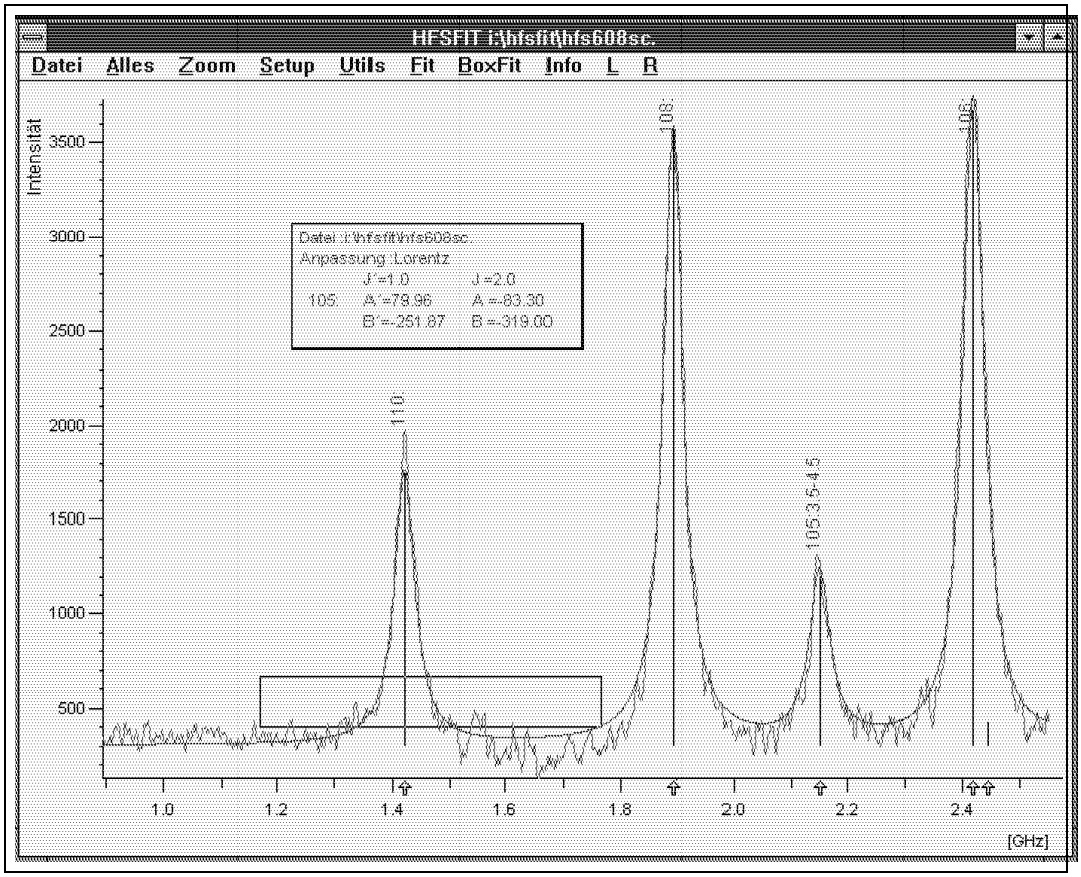


Abb. A.3 *Bildschirmkopie des Programms* WHFSFIT

Eine Makrosprache und ein eingebauter Interpreter erleichtern die Verwaltung größerer Datenmengen z.B zum Erstellen einer Statistik über viele Messungen. Die Ausgabe der Meßkurven ist in verschiedenen Formaten möglich, außer den Geräten die WINDOWS 3.1 unterstützt auch im PICTEX Format (Die Bilder

der Meßkurven auf Seite 36 ff. wurden z.B. damit erzeugt).

Eigenschaften:

Computer	: Alle Computer die für Windows 3.1 im erweiterten Modus geeignet sind
Betriebsystem	: Microsoft-Windows 3.1.
Oberfläche	: Entsprechend dem Betriebsystem, einfache menügesteuerte Bedienung mit der Maus

Literaturverzeichnis

[Auf87] P. Aufmuth, K. Heilig and A. Steudel, At.Data Nucl. Data Tables **37**, 455 (1987)

[Bea25] Beals, Proc. Roy. Soc **109A**, 369 (1925)

[Bai76] P.E.G. Baird, Proc. R. Soc. London A. **351**, 267-275 (1976)

[Bau81] M. Baumann, H.Liening and H.Loos, Z. Naturforsch. **36a**, 778 (1981)

[Bau81] M. Baumann, M. Lauenstein and H. Liening, Z. Naturforschung **36a** 780 (1981)

[Bau90] M.Baumann, C.S. Kischkel and E.Kümmel, 22nd EGAS Uppsala **P1-57** (1990)

[Bau92] M.Baumann, C.S. Kischkel and E.Kümmel, DPG-Frühjahrstagung Hannover, Verhandlungen der DPG 1246 (1992)

[Bec26] K. Bechert and M.A. Catatlán, Z. Phys **35** 449 (1926)

[Bra79] M. Braun, Differentialgleichungen und ihre Anwendungen, Springer-Verlag (1979)

[Bra86] M. Baumann and M. Braun, Z. Phys. D **1**, 247-251 (1986)

[Bud68] B. Budick, Phys. Rev. **168**, Nr.1, 168 (1968)

[Mai87] M. Braun, J. Maier and H.Liening , J.Phys.E **20**, 1247 (1987)

[Cha65] K.H. Channappa and J.M. Pendlebury, Proc. Phys. Soc. **86**, (1965)

[Cla79] D.L. Clarc, M.E. Cage, D.A. Lewis and G.W. Greenless, Phys. Rev. **A20**, 239 (1979)

[Con80] E.U. Condon, H. Odabasi, Atomic Structure, Cambridge University Press (1980)

[Dem89] J. Dembczyński et.al, Z. Phys. D **13** 181 (1989)

[Duc81] D.W. Duquette, S. Salih and J.E.Lawler, Phys. Lett. **83A**, 214 (1981)

[Edm60] A. Edmonts, Drehimpulse in der Quantenmechanik, BI Hochschultaschenbücher (1960)

[Gra80] I.P. Grant el al., Comp. Phys. Comm. **21** 207 (1980)

[Hae77] T.W. Hänsch, Nonlinear High-Resolution Spectroscopy of Atoms and Molecules, Scuola Internationale di Fisica Enrico Fermi, IXIV Corso (Tagung Varena) (1975)

[Hei74] K. Heilig and A. Steudel, At. Data Nucl. Data Tables **14**, 613 (1974)

[Kop56] H. Kopfermann, Kernmomente ,Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main, p.15 (1956)

[Kum88] E. Kümmel, Diplomarbeit (Universität Tübingen) (1988)

[Kum93] E. Kümmel, M. Baumann, C.S. Kischkel, Z. Phys. D **25** 161 (1993)

[Len26] McLennan and Smith, Proc. Roy. Soc. **112A**, 110 (1926)

[Lie74] H. Liening, Z.Physik **266**, 287 (1974)

[Lin85] H. Lindel, Doktorarbeit (Universität Tübingen) (1985)

[Lin75] I. Lindgren, A. Rosen, Case Studies in Atomic Physics **4** 93 (1975)

[Loa92] I.Loa et. al., Frühjahrstagung der DPG Hannover **Q15.5** (1992)

[Moo58] C. Moore, Atomic Energy Levels **467** National Bureau of Standards (1958)

[Ols82] G. Olsson and A. Rosén, Physica Scripta. Vol **26**, 168-182, (1982)

[Pet92] B. Petermann, Diplomarbeit (Universität Tübingen) (1992)

[San65] P.G.H. Sandars and J. Beck, Proc Roy. Soc. London **A289**, 97 (1965)

[Sch90] M. Schmidt, Diplomarbeit (Universität Tübingen) (1990)

[Sei64] J.A. Seitchik, A.C. Gossard and V. Jaccarino, Phys Rev. **136**, 1119 (1964)

[She30] A.G. Shenstone, Phys. Rev. **36**, 669 (1930)

[Sob79] I.I. Sobelman, Atomic Spectra and Radiative Transitions, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, p.228 (1979)

[Sor72] M.S. Sorem and A.L. Schawlow, Optics Communications Vol **5**, Nr. 3 (1972)

[Ste52] A. Steudel, Z. f. Physik, Bd **132**, S.429-445 (1952)

[Str91] R. Stransky, Diplomarbeit (Universität Tübingen) (1991)

[Vui78] J.L. Vuilleumier et. al., Nuc. Phys **A294** 273 (1978)

[Yam37] T. Yamanouchi, Proc. Phys.-Math. Soc. Japan **19**, 166 (1937)

[Zim76] P. Zimmerman, Eine Einführung in die Theorie der Atomspektren, B.I.-Wissenschaftsverlag (1976)

A.3 Verzeichnis der Abbildungen

1. Termschema Palladium **7**
2. Niveausystem für das Ratenmodell **10**
3. "Hole-Burning" in die Geschwindigkeitsverteilung **14**
4. Formel für die theoretische Linienform der Sättigungssignale **18**
5. Linienform der Sättigungssignale **19**
6. Linienverbreiterung durch Sättigung **19**
7. Theoretisches Spektrum **23**
8. Ansicht der Atomstrahlquelle **26**
9. Aufbau für die Messung mit dem gepulsten Laser **28**
10. Atomausbeute abhängig von der Zeitdifferenz zwischen Elektrischem- und Laserpuls. **28**
11. Atomausbeute abhängig von Ladespannung des Pulsgenerators **29**
12. Spektrum aller Übergänge mit dem Laserfarbstoff PBD **30**
13. Fluoreszenzkurve mit Anpassung **31**
14. Aufbau Hyperfeinstrukturmessungen **32**
15. Fluoreszenz $4d^9 5p\ ^3F_3$ angeregt von $4d^9 5s\ ^1D_2$ **36**
16. Fluoreszenz $4d^9 5p\ ^3P_2$ angeregt von $4d^9 5s\ ^1D_2$ **37**
17. Fluoreszenz $4d^9 5p\ ^3F_3$ angeregt von $4d^9 5s\ ^1D_2$ **38**
18. Fluoreszenz $4d^9 5p\ ^3P_2$ angeregt von $4d^9 5s\ ^3D_1$ **39**
19. Anpassung der $4d^9 5p$ Konfiguration in der Notation von Shenstone .. **46**
20. Anpassung der $4d^9 5p$ Konfiguration in der geänderten Zuordnung ... **48**
21. Level-Crossing Meßkurve des $^3P_1$ mit neuer Anpassung **64**
22. Programm TEKTRO **76**
23. Programm HFS **77**
24. Programm WHFSFIT **78**

A.4 Verzeichnis der Tabellen

1. Mischungskoeffizienten für die $4d^9 5p$ Konfiguration **45**
2. Die verschiedenen Zuordnungen der LS-Terme für die $4d^9 5p$ Konfiguration seit 1926 ..... **48**
3. Anpassung für die $4d^9 5p$ Konfiguration nach Yamanouchi mit der Termzuordung nach Shenstone **49**
4. Anpassung für die $4d^9 5p$ Konfiguration mit der Termzuordnung dieser Arbeit **50**
5. Radialparameter für die Hyperfeinstruktur $4d^9 5s$ **62**
6. Radialparameter für die Hyperfeinstruktur $4d^9 5p$ **63**
7. Werte der relativen nuklearen Parameter **67**
8. Werte der relativen nuklearen Parameter **67**
9. Alle in dieser Arbeit untersuchten Übergänge **69**
10. Resultate der Lebensdauermessungen **70**
11. Hyperfeinskonstanten für die $4d^9 5s$ Konfiguration **71**
12. Hyperfeinkonstanten für die $4d^9 5p$ Konfiguration **72**
13. Meßwerte der Isotopieverschiebung **73**

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Baumann, Friedrich, Gaukler, Jönsson, Herrmann, Hartmann, Hübener, Fäßler, Grewing, Lutz, Mack, Mertens, Müther, Schief, Speidel, Staudt, Stumpf, Wagner, Wahl und Wittern in der Physik;
Kaul, Wolf und Wolff in der Mathematik;
Eikemeier, Graef, Hipp und Kasper in der Datenverarbeitung;
Lindner und Strähle in der Chemie.

An erster Stelle danke ich Herrn Prof. Dr. Max Baumann für die Vergabe des Themas, die geschätzte Unterstützung durch Ideen und Ratschläge, aber auch dafür, daß er es mir ermöglicht hat in einem Labor zu arbeiten, das den Vergleich mit anderen seiner Art mit Sicherheit nicht zu scheuen braucht.
Dem Physikalischen Institut, oder besser den Menschen, die maßgeblich zum guten Arbeitsklima darin beitragen, insbesondere Herrn Dr. H. Lindel von der Verwaltung, Herrn Gebauer von der Materialbeschaffung, der Elektronikwerkstatt und der Feinmechanischen Werkstatt, danke ich hiermit herzlich für die gute Arbeitsumgebung.
Ohne alle Namen der Mitglieder unserer Arbeitsgruppe aufzuzählen, möchte ich sagen, daß ich mich darin stets wohlgefühlt habe, nicht zuletzt wegen der gesunden Mischung von fachlichen und persönlichen Gesprächen und Kontakten. Namentlich danken möchte ich dennoch den folgenden, teils ehemaligen Mitgliedern, da ich von ihnen in vieler Hinsicht besonders profitiert habe: Herrn Dr. Jürgen Maier für die praktische Hilfe bei Lasern und sonstigem Laborinventar, Herrn Dr. Simon Kischkel für die gute Zusammenarbeit und Freundschaft über die Jahre und aus gleichen Gründen Herrn Hans-Peter Didra.

Lebenslauf

Name:	Eberhard Walter Matthias Kümmel
Geburtstag:	24. Februar 1963
Geburtsort:	Tübingen
Familienstand:	verheiratet seit 26.04.1991 mit Andrea Kümmel, geb. Dingler 1 Tochter

Schulausbildung:

1969-1973	Eduard Mörike-Schule in Tübingen (Grundschule)
1973-1982	Ludwig Uhland-Gymnasium in Tübingen
Mai 1982	Allgemeine Hochschulreife
1982-1983	Grundwehrdienst

Universität:

1983-1989	Studium der Physik an der Universität Tübingen.
März 1989	Studienabschluß mit dem Grad Diplom-Physiker.
1989-1993	Anfertigung einer Dissertation bei Prof. Dr. M. Baumann am Physikalischen Institut der Universität Tübingen. Thema: "Laserspektroskopische Untersuchungen zur Lebensdauer und Hyperfeinstruktur angeregter Zustände des Palladiumatoms".

Berufliche Tätigkeiten:

1985-1989	Wissenschaftliche Hilfskraft am Physikalischen Institut Tübingen (mit Unterbrechungen).
1989-1993	Wissenschaftlicher Angestellter am Physikalischen Institut Tübingen.
seit 1989	Gründung eines selbständigen Unternehmens zur Entwicklung von Software. Schwerpunkt: Programme, die von Firmen aus dem medizinischen Sektor in der Qualitätssicherung eingesetzt werden.