

3.1.4 Dipolmatrixelemente und Auswahlregeln

wasserstoffähnlicher Atome

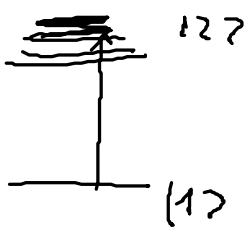
optische Übergänge in Atomen mit 1 Leuchtelektron in Zentralkraftfeld, Absorption für jeden (zwei-niveau-Übergang) ist durch Dipolmoment bestimmt

$$\vec{d}_{12} = \langle 1 | q \vec{r} | 2 \rangle$$

$$|i\rangle = |n_i, \ell_i, m_{\ell_i}\rangle |m_{s_i}\rangle$$

$$|n_i, \ell_i, m_{\ell_i}\rangle = N_i R_{n_i, \ell_i}(r) \underbrace{P_{\ell_i}^{m_{\ell_i}}(\cos\vartheta)}_{\text{zugeordnete Legendre polynome}} \underbrace{e^{\pm i m_{\ell_i} \varphi}}_{\text{Anteil des Polwinkels } (\varphi)}$$

$i = 1, 2$



$$|m_{s_i}\rangle = \vec{\chi}_{m_{s_i}} \left(\underbrace{(1,0), (0,1)}_{\text{}} \right)$$

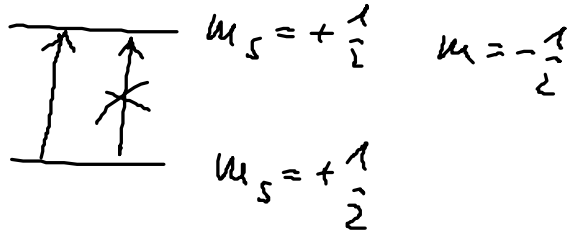
$\chi_{m_s i}$

$$\bar{d}_{12} = q \langle n_1, l_1, m_{l_1} | \langle m_{s_1} | \vec{r} | m_{s_2} \rangle | n_2, l_2, m_{l_2} \rangle$$

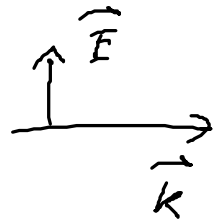
$$= q \langle n_1, l_1, m_{l_1} | \vec{r} | n_2, l_2, m_{l_2} \rangle \underbrace{\langle m_{s_1} | m_{s_2} \rangle}_{\delta_{m_{s_1}, m_{s_2}}}$$

1. Auswahlregel $\Delta m_s = 0$

Die Spin quantenzahl m_s bleibt bei einem Dipol Übergang erhalten



Weitere Auswahlregeln aus dem Ortsanteil
aus ED wissen: Licht im Vakuum
ist im allgemeinen elliptisch polarisiert,
wir unterscheiden: linear polarisiert
zirkular polarisiert



(elliptisch kann aus 2 linear erzeugt werden)

linear : $\vec{E} \rightarrow \vec{E} \vec{e}_z \Rightarrow d_z$ interessant, weil

$$\underline{V} \sim \vec{d}_{12} \cdot \vec{E} \rightarrow d_z E$$

zirkular : $\vec{E} \rightarrow \vec{E} \vec{e}_{\pm} \Rightarrow d_{\pm}$ - interessant, weil

$$\underline{V} \sim \vec{d}_{12} \cdot \vec{E} \rightarrow d_+ E_+ + d_- E_-$$


links und rechts herum drehend
bei Blick in Ausbreitungsrichtung.

$$\left. \begin{array}{l} d_z \\ d_{\pm} \end{array} \right\} \Rightarrow \vec{d}_{12} \cdot \vec{E} = \begin{cases} \langle 1 | z | 2 \rangle E_z \\ \langle 1 | (x \pm iy) | 2 \rangle E_{\pm} \end{cases}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} d_z \\ d_{\pm} \end{array} \right\} = \left\langle u_1 \ l_1 \ m_1 \left| \begin{array}{c} z \\ \downarrow \\ r \cos \vartheta \\ r \sin \vartheta e^{\pm i\varphi} \\ \uparrow \\ x \pm iy \end{array} \right| u_2 \ l_2 \ m_2 \right\rangle$$

Darstellg. in Kugelkoordinaten (r, ϑ, φ)

$$= N_1 N_2 \int dr r^2 R_{u_1 l_1}^*(r) r R_{u_2 l_2}(r) \quad (1)$$

Normierung.

$$\cdot \int d\varphi e^{-im_1 \varphi} e^{+im_2 \varphi} \begin{Bmatrix} 1 \\ e^{\pm i\varphi} \end{Bmatrix} \quad (2)$$

$$\cdot \int d\vartheta \sin \vartheta P_{l_1}^{*m_1}(\cos \vartheta) \begin{Bmatrix} \cos \vartheta \\ \sin \vartheta \end{Bmatrix} P_{l_2}^{m_2}(\cos \vartheta) \quad (3)$$

Integrale getrennt diskutieren

① Das r -Integral ist für alle Kombinationen der Quantenzahlen $(u_1, u_2) (l_1, l_2) \neq 0$, hängt nur von den Verhältnissen ab, sagt uns nicht ob $d_{12} = 0 / \neq 0$ ist.

② Das φ -Integral liefert:

$$d_{12} \sim \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\varphi e^{-i(m_1 - m_2)\varphi} = \frac{e^{-i(m_1 - m_2)\varphi}}{-i2\pi(m_1 - m_2)} \Big|_{-\pi}^{\pi} = \delta_{m_1 m_2}$$

$m_1 \neq m_2$ ist Integral Null

weil \sin, \cos sich bei $0, 2\pi$ periodisch sind

$$d_{\pm} \sim \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-im_1\varphi} e^{\pm i\varphi} e^{im_2\varphi} = \delta_{m_1 \mp 1, m_2}$$

2. Auswahlregel $\Delta m_e = 0$ oder ± 1

Für einen Dipolübergang mit linear polarisiertem Licht

muß $m_{e_1} = m_{e_2}$, $\Delta m_e = 0$, also keine

Änderung der Magnetquantenzahl vorliegen;

für zirkular polarisiertes Licht muß $m_{e_1} = m_{e_2} \pm 1$

sein, also die Magnetquantenzahl sich um 1

ändern.

aus $z = r \cos\vartheta$

$$\textcircled{3} \int_{-1}^1 dx x P_{\ell_1}^m(x) P_{\ell_2}^m(x) = ?$$

mit $x = \cos\vartheta$

$$m_{l_1} = m_{l_2} = m \quad \text{aus 2. Regel}$$

Rekursionsformeln für zugeordnete L-Polynome:

$$(2l_1 + 1) x P_{l_1}^m = (l_1 - m + 1) P_{l_1+1}^m + (l_1 + m) P_{l_1-1}^m$$

L-Polynome sind orthogonal

$$\int_{-1}^1 dx P_l^m P_{l'}^m = \delta_{ll'} N(m, l)$$

einsetze $va \times P_{l_1}$ aus Rekursion

Das Integral über x ist $us \neq 0$ wenn

$$l_1 \pm 1 = l_2 \quad (+ \text{ oder } - \text{ reicht aus um}$$

für $m_{l_1} \neq m_{l_2}$ (zirkular) erhält man dasselbe Resultat mit ähnl. Wertung $\neq 0$ zu machen)

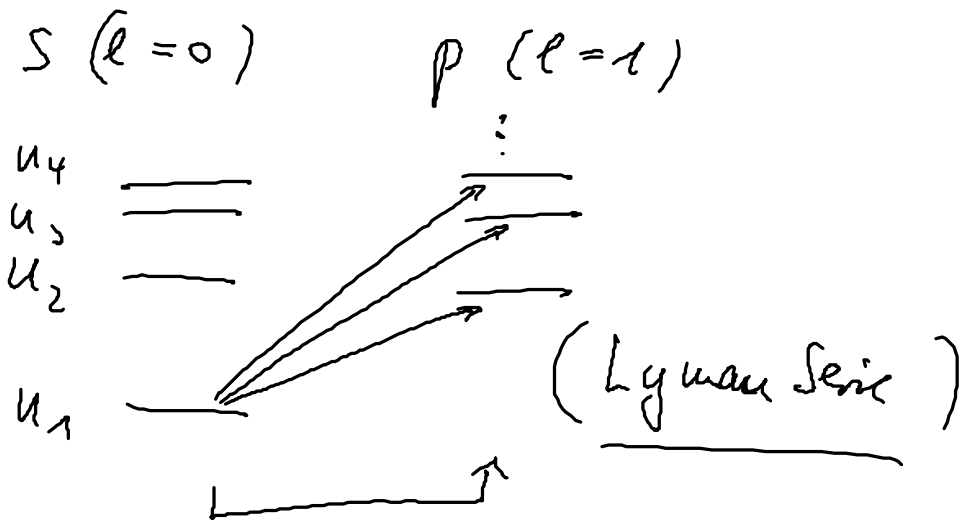
3. Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$

Bei Pol über ganze $un\beta$ sind die Bahndrehimpuls
Zahl um 1 ändern (± 1)

Die Auswahlregel lässt sich über Drehimpulserhaltungssatz verstanden werden: Bei einem Absorptionsprozess muß der Drehimpuls des Photons durch das Elektron aufgenommen werden.

Bemerkungen

- Auswahlregeln ($\Delta m_s = 0$, $\Delta m_l = 0, \pm 1$, $\Delta l = \pm 1$)
beschreiben die mögl. Absorptionsprozesse



- Falls Dipol elemente $= 0$ sind ($d_{12} = 0$)
dann sind magnetische und elektrische
Quadrupol Übergänge wichtig

magnetisch: $\underline{V} = (\vec{\mu} + 2\vec{s}) \cdot \vec{B}$

$(\Delta l = 0, \pm 2)$

- mit Spin-Bahn, eigentlich $|l, m_l, m_s\rangle \rightarrow |j, m_j\rangle$

$\Delta j = 0, \pm 1, \Delta m_j = 0, \pm 1$

$(\text{aus } j = l \pm \frac{1}{2}, m_j = m_l + m_s)$

3.2. Vielniveausysteme

3.2.1. Zeitunabhängige Störungen

„Schrödingers Störungstheorie“ / stationäre Störungstheorie

\underline{V} zeitunabhängig, \underline{H}_0 ist gelöst

$i\hbar \dot{|\psi\rangle} = (\underline{H}_0 + \underline{V}) |\psi\rangle$

zeitseparationsansatz $|\psi\rangle \rightarrow |\psi(r)\rangle e^{-\frac{iE}{\hbar}t}$

$E|\psi\rangle = (\underline{H}_0 + \underline{V}) |\psi\rangle$

Ausatz mit Eigenfunktionen von \underline{H}_0

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |u\rangle, \quad \underline{H}_0 |u\rangle = \varepsilon_n |u\rangle$$

was ist c_n ? \rightarrow dann ist $|\psi\rangle$ bekannt
Gleichung für c_n ableiten.

$$\underline{E} \sum_n c_n |u\rangle = \sum_n c_n (\underline{H}_0 + \underline{V}) |u\rangle = \sum_n c_n (\varepsilon_n |u\rangle + \underline{V} |u\rangle)$$

von links mit $\langle m |$.

$$\underline{E} c_m = \varepsilon_m c_m + \sum_n c_n V_{mn}, \quad \underbrace{\langle m | \underline{V} | u \rangle}_{\text{Matrixelement d. Störung}}$$

lineares Gleichungssystem,

Determinante muß verschwinden wenn

als Matrix geschrieben und bestimmt \underline{E}

als die neuen, gestörte Energien

Eigenwerte bestimmen c_n

\rightarrow analog zum zwei linearen system

Wenn $V_{mn} \ll \varepsilon_m - \varepsilon_n$, dann entwickeln wir

das Gleichungssystem nach kleiner Größe $\frac{V_{mn}}{E_m - E_n}$ ausnutzen Matrix diagonalisieren, voll Problem

3.2.2. Schrödinger - Störungstheorie

V als kleine Störung!

man macht Reihenansatz nach Potenzen von dem V

$\underline{V} \rightarrow \lambda \underline{V}^0$, λ sei kleiner Parameter

$$E = \sum_n \lambda^n E^{(n)} ; c_m = \sum_n \lambda^n c_m^{(n)}$$

Potenz von λ Entwicklungskoeffizienten

Potenzreihenansatz $\sum_{n=0}^{\infty} = \sum_n$

$$\sum_{k,e} \lambda^k E^{(k)} \cdot \lambda^e c_m^{(e)} = E_m \sum_e \lambda^e c_m^{(e)} + \sum_{n,e} \lambda^{e+n} c_n^{(e)} V_{mn}^0$$

$$\left(E c_m \right) = E_m c_m + \sum_n V_{mn} c_n$$

gliedweises Vergleich der einzelnen Verfactoren von

den λ -Potenzen $\rightarrow \lambda^{10} (\quad) = 0$

λ^0

$$\underline{E^{(0)}} c_m^{(0)} = \underline{\epsilon_m} c_m^{(0)} \rightarrow \underline{E^{(0)}} = \underline{\epsilon_m}$$

festes Zustand $|m\rangle$ ansehen $|\psi^0\rangle = |m\rangle$

Wie verändert sich $|m\rangle$ durch Störung und ϵ_m ?

$$|\psi^0\rangle = \sum_n c_n^{(0)} |n\rangle = \underline{|m\rangle}, \quad c_m^{(0)} = 1, \quad c_n^{(0)} = \delta_{nm}$$

(Voraus: nicht entartet)

λ^1

$$E^{(1)} c_m^{(0)} + \underline{E^{(0)}} c_m^{(1)} = \underline{\epsilon_m} c_m^{(1)} + \sum_n V_{mn}^0 c_n^{(0)}$$

$$E^{(1)} = V_{mm}^0 = \langle m | \underline{V^0} | m \rangle$$

$$\underline{E_{neu} = \epsilon_m + \underline{V_{mm}}}$$

Bsp: $\tilde{u}A$ mit

Spin-Bahn-Kopplg.

welche Beimischung hat $|u\rangle$? $|z^{(1)}\rangle = |u\rangle + \underbrace{\text{Korrekturen}}$

$$c_l^{(1)} \quad \text{aus} \quad c_l^{(1)} = \sum_n \frac{c_n^{(0)} V_{nl}}{E - \epsilon_l}$$

$E \approx \epsilon_m$

$$l \neq n$$

$$\sum_n |n\rangle$$

$$c_l^{(1)} = \sum_n \frac{\delta_{un} V_{nl}}{\epsilon_m - \epsilon_l} = \frac{V_{ul}}{\epsilon_m - \epsilon_l}$$

$$|z^{(1)}\rangle = |u\rangle + \sum_l \frac{V_{ul}}{\epsilon_m - \epsilon_l} |l\rangle$$

Die Ergebnisse der 1. Ordnung Störungstheorie in \underline{U}

$$\text{sind: } |u\rangle \rightarrow |u\rangle + \sum_l \frac{V_{ul}}{\epsilon_m - \epsilon_l} |l\rangle$$

$$\epsilon_m \rightarrow \epsilon_m + V_{uu}$$

Die Wellenfunktion $|u\rangle$ (Zustand) wird mit den anderen Zuständen gemischt.

Bemerkungen:

a) zweite Ordnung f. Energie

$$\varepsilon_n \rightarrow \varepsilon_n + V_{nn} + \sum_e \frac{|V_{en}|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_e}$$

b) Starkeffekt eine Anwendg. 1. und 2. Ordnungsthe.

Grundzustand H-Atom mit elektr. Feld:

$$\langle 1, 0, 0 | qz E_0 | 1, 0, 0 \rangle = 0$$

in 1. Ordnung kein E-Korrektur

$$\Delta E = \sum_{n=2}^{\infty} \frac{|\langle 1, 0, 0 | z | n, 1, 0 \rangle|^2}{\varepsilon_{1S} - \varepsilon_n} q^2 E_0^2 \neq 0$$

in 2. Ordnung F Korrektur \rightarrow Aufspaltung

ist Bsp. f. $\Delta E^1 = 0$, $\Delta E^2 \neq 0$

\Rightarrow quadratischer Starkeffekt E_0^2