

### 3.1.4 Dipolmatrixelemente und Auswahlregeln

#### wasserstoffähnlicher Atome

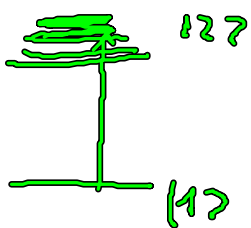
optische Übergänge in Atomen mit 1 Leuchtelektron in Zentralkraftfeld, Absorption für jeden (Zwei-niveau-Übergang) ist durch Dipolmoment bestimmt

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

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

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

$i = 1, 2$



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

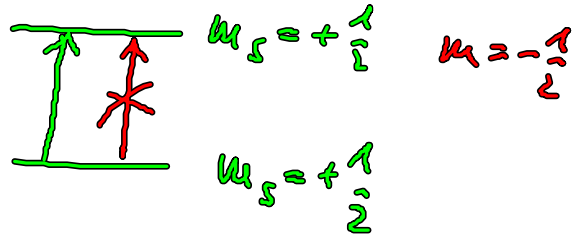
$\chi_{m_s i}$ 

$$\bar{d}_{12} = q \langle u_1, l_1, m_{l_1} | \langle m_{s_1} | \vec{r} | m_{s_2} \rangle | u_2, l_2, m_{l_2} \rangle$$

$$= q \langle u_1, l_1, m_{l_1} | \vec{r} | u_2, l_2, m_{l_2} \rangle \underbrace{\langle m_{s_1} | m_{s_2} \rangle}_{\delta_{m_{s_1}, m_{s_2}}}$$

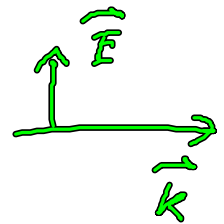
1. Auswahlregel  $\Delta m_s = 0$

Die Spin quantenzahl  $m_s$  bleibt bei einem Dipol Übergang erhalten



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

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

zirkular:  $\vec{E} \rightarrow E \vec{e}_{\pm} \Rightarrow d_{\pm}$  - 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.

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

$$\left\{ \begin{array}{l} d_z \\ d_{\pm} \end{array} \right\} = \left\langle u_1 \ell_1 m_{\ell 1} \left| \begin{array}{l} r \cos \vartheta \\ r \sin \vartheta e^{i\varphi} \end{array} \right| u_2 \ell_2 m_{\ell 2} \right\rangle$$

$\uparrow$   
 $x \pm iy$

Darstellg. in Kugelkoordinaten  $(r, \vartheta, \varphi)$

$$= N_1 N_2 \int dr r^2 R_{n_1 l_1}^*(r) r R_{n_2 l_2}(r) \quad (1)$$

Normierung.

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

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

Integrale getrennt diskutieren

① Das  $r$ -Integral ist für alle Kombinationen der Quantenzahlen  $(n_1, l_1) (n_2, l_2) \neq 0$ ,  
hängt nur zu dem Verfahren bei,  
sagt uns nicht ob  $d_{12} = 0 / \neq 0$  ist.

② Das  $\varphi$ -Integral liefert:

$$d_{12} \sim \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-i(m_1 - m_2)\varphi} = \frac{e^{-i(m_1 - m_2)\varphi}}{-i2\pi(m_1 - m_2)} \Big|_0^{2\pi} = \delta_{m_1 m_2}$$

$m_1 \neq m_2$  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  $\Delta m_l = 0$  oder  $\pm 1$

Für eine Dipolübergang mit linear polarisiertem Licht muß  $m_{l_1} = m_{l_2}$ ,  $\Delta m_l = 0$ , also keine

Änderung der Magnetquantenzahl vorliegen;

für zirkular polarisiertes Licht muß  $m_{l_1} = m_{l_2} \pm 1$

sein, also die Magnetquantenzahl sich um 1 ändern.

aus  $z = r \cos\vartheta$

$$\textcircled{3} \int_{-1}^1 dx x P_{l_1}^m(x) P_{l_2}^m(x) = ?$$

mit  $x = \cos\vartheta$

$$m_{\ell_1} = m_{\ell_2} = m \quad \text{aus 2. Regel}$$

Rekursionsformeln für zugeordnete L-Polynome:

$$(2\ell_1 + 1) x P_{\ell_1}^m = (\ell_1 - m + 1) P_{\ell_1 + 1}^m + (\ell_1 + m) P_{\ell_1 - 1}^m$$

L-Polynome sind orthogonal

$$\int_{-1}^1 dx P_{\ell}^m P_{\ell_1}^m = \delta_{\ell \ell_1} N(m, \ell)$$

einsetze  $va \times P_{\ell_1}^m$  aus Rekursion

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

$$\ell_1 \pm 1 = \ell_2 \quad (+ \text{ oder } - \text{ reicht aus um}$$

für  $m_{\ell_1} \neq m_{\ell_2}$  (zirkular) erhält man dasselbe Resultat mit äquivalentem Wert  $\neq 0$  zu machen)

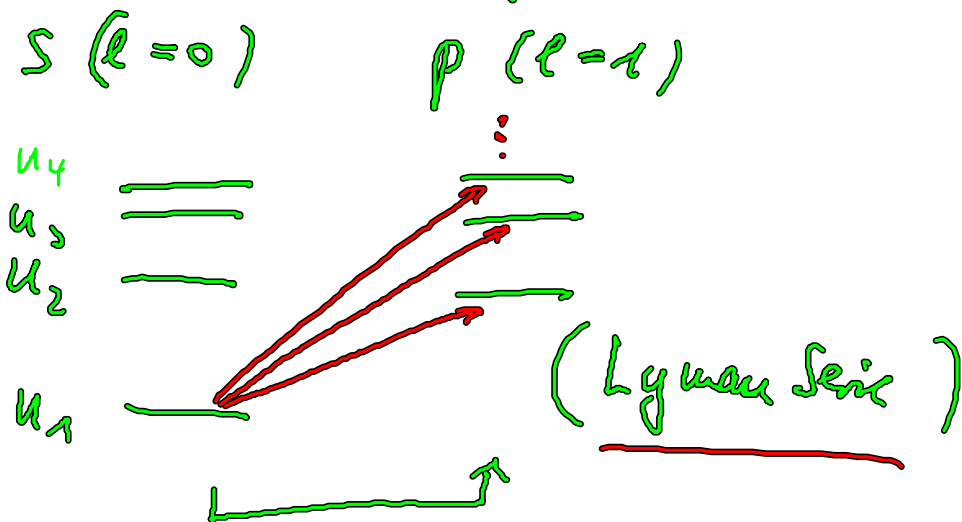
3. Auswahlregel  $\Delta \ell = \pm 1$

Bei Dipolübergänge  $uv \neq 0$  sind die Bahndrehimpuls  
zahl um 1 ändern ( $\pm 1$ )

Die Auswahlregel für  $m$  über Drehimpulserhaltungssatz verstanden werde: Bei einem Absorptionsprozess muß der Drehimpuls des Photons durch das Elektron aufgenommen werden.

## Bemerkungen

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



- Falls Dipolmomente  $= 0$  sind ( $d_{12} = 0$ )  
dann sind magnetisch und elektrische  
Quadrupolübergänge wichtig

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

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

• 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. Vielteilchen systeme

#### 3.2.1. Zeit unabhängige Störungen

„Schrödingers Störungstheorie“ / Störtheorie

$\underline{V}$  zeit unabhängig,  $\underline{H}_0$  ist gelöst

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

zeit separation ansatz  $|\psi\rangle \rightarrow |\psi(t)\rangle e^{-\frac{iE}{\hbar}t}$

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



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.

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

von links mit  $\langle m |$ .

$$E c_m = \varepsilon_n c_m + \sum_n c_n V_{mn}, \quad \langle m | \underline{V} | u \rangle$$

Matrixelement d.  
Störung

lineares Gleichungssystem,

Determinante muß verschwinden wenn

als Matrix geschrieben und bestimmt  $\bar{E}$

als die neuen, gestörte Energien

Eigenwerte bestimmen  $c_n$

$\rightarrow$  analog zum Zwei-Linear-System

---

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

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

### 3.2.2. Störtheorie

$V$  als kleine Störung!

man macht Reiheansatz nach Potenzen von dem  $V$

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

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

$\uparrow$                        $\nwarrow$   
 Potenz von  $\lambda$       Entwicklungskoeffizienten

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

$$\sum_{k \neq n} \lambda^k E^{(k)} \cdot \lambda^n c_n^{(n)} = E_n \sum_n \lambda^n c_n^{(n)} + \sum_{k \neq n} \lambda^{k+n} c_n^{(k)} V_{nk}^0$$

$$\left( E c_n \right) = E_n c_n + \sum_n V_{nk} c_n$$

gliedweises Vergleich der einzelnen Vorfaktoren von

den  $\lambda$ -Potenzen  $\rightarrow \lambda^0 ( \quad ) = 0$

$\lambda^0$

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

fester Zustand  $|m\rangle$  erhalten  $|\psi^0\rangle = |m\rangle$

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

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

(Voraussetz.: nicht entartet)

$\lambda^1$

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

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

$$E_{\text{neu}} = \varepsilon_m + \underline{V_{mm}}$$

Bsp:  $\tilde{u}A$  mit

Spin-Bahn-Kopplg.

welcher Beiwert hat  $|u\rangle$ ?  $|\psi^{(1)}\rangle = |u\rangle + \underbrace{\text{Korrekturen}}$

$$c_{l \neq m}^{(1)} \text{ aus } c_l^{(1)} = \sum_n \frac{c_n V_{ln}}{E - \epsilon_l}$$

$E \approx \epsilon_m$

$$l \neq m$$

$$\sum_n \dots |e\rangle$$

$$c_l^{(1)} = \sum_n \frac{\delta_{un} V_{ln}}{\epsilon_n - \epsilon_l} = \frac{V_{un}}{\epsilon_n - \epsilon_l}$$

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

Die Ergebnisse der 1. Ordnung Störungstheorie in V

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

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

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

Bemerkungen:

a) zweite Ordnung f. Energie

$$\varepsilon_n \rightarrow \varepsilon_n + V_{nn} + \sum_l \frac{|V_{nl}|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_l}$$

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  $\exists$  Korrektur  $\rightarrow$  Aufspaltung

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

$\Rightarrow$  quadratischer Starkeffekt  $E_0^2$