

Kapitel 15

Eigenschaften elektronischer (Dipol-) Übergänge

In quantenmechanischen Systemen wird das Auftreten von Übergängen zwischen einzelnen Energieniveaus durch sogenannte *Auswahlregeln* bestimmt. Diese geben Auskunft, ob ein Übergang zwischen zwei Energieniveaus unter Emission oder Absorption eines Photons möglich ist oder nicht. Dieses grundlegende Phänomen haben wir bereits im Zusammenhang mit dem Auftreten von bestimmten Spektrallinien im Wasserstoffatom in Abschnitt 12.4 angesprochen. In diesem Kapitel untersuchen wir nun allgemein unter welchen Umständen ein quantenmechanisches System von einem stationären Zustand in einen anderen übergeht und leiten daraus die Auswahlregeln für die harmonische Oszillation einer Ladung und für das Wasserstoffatom her.

Nach Abschnitt 9.4 existieren stationäre Zustände nur dann, wenn das Potential V eines Systems nicht explizit von der Zeit abhängt. Befindet sich ein solches System in einem stationären Zustand $\psi_n = u_n e^{-iE_n t/\hbar}$ verweilt es in eben diesem Zustand ψ_n , solange es nicht gestört wird. Tatsächlich ist die Lebensdauer in einem stationären Zustand in jedem Fall durch die Wechselwirkung des Systems mit den Vakuumfluktuationen des elektromagnetischen Feldes, die zu spontaner Emission führen, begrenzt. Desweiteren könnte das System durch eine externe elektromagnetische Welle (Strahlungsfeld) gestört werden, eine Wechselwirkung die, wie wir bereits kennengelernt haben, zu Absorption oder stimulierter Emission führt. Diese Wechselwirkung kann man derart betrachten, dass dem zeitlich konstanten Potential V , welches die Energieniveaus des Quantensystems bestimmt, ein zeitlich oszillierendes Störpotential überlagert wird. Auf die Wechselwirkung des quantenmechanischen Systems mit elektromagnetischer Strahlung werden wir hier eingehen. Dabei beschreiben wir das Strahlungsfeld durch eine klassische elektromagnetische Welle. Diese Betrachtung nennt man daher auch *semiklassisch*. Strenggenommen muss jedoch auch das Strahlungsfeld quantisiert werden, wie wir es beim harmonischen Oszillator kennengelernt haben, ein Aspekt der im Rahmen der Quantenoptik diskutiert wird.

Auch wenn die semiklassische Betrachtung einige experimentelle Beobachtungen, wie die spontane Emission, nicht erklären kann, liefert sie trotzdem

eine gute und einfache Vorstellung für einen Übergang zwischen zwei stationären Zuständen eines Systems. Wir werden sie daher weiterverfolgen und für eine rein quantenmechanische Behandlung auf weiterführende Literatur (siehe z.B. [10]) verweisen.

15.1 Oszillierende Ladungsverteilungen

Nach den Regeln der klassischen Elektrodynamik strahlt eine oszillierende Ladungsverteilung elektromagnetische Wellen ab. Dieses Konzept soll nun auf eine quantenmechanisch beschriebene Ladungsverteilung angewendet werden. Wir betrachten dazu ein Teilchen (Elektron) der Ladung q , dessen Zustand durch die Wellenfunktion $\psi(x, y, z, t)$ beschrieben wird. Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen (Elektron) zur Zeit t im Volumenelement dV um den Punkt x, y, z anzutreffen ist $|\psi(x, y, z, t)|^2 dV$. Daraus resultiert eine Ladungsdichteverteilung $\rho(x, y, z, t)$, die gegeben ist durch

$$\rho(x, y, z, t) = q|\psi(x, y, z, t)|^2. \quad (15.1)$$

Die Integration über den gesamten Raum ergibt entsprechend die Ladung q

$$\int \rho(x, y, z, t) dV = \int q|\psi(x, y, z, t)|^2 dV = q \underbrace{\int |\psi(x, y, z, t)|^2 dV}_{=1} = q. \quad (15.2)$$

Nehmen wir nun an, das System befinde sich in einem stationären Zustand $\psi_S(x, y, z, t)$. Folglich hängt dann die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $|\psi_S(x, y, z, t)|^2$ und damit die Ladungsdichte $\rho(x, y, z, t) = q|\psi_S(x, y, z, t)|^2$ nicht von der Zeit t ab. Nach der klassischen Elektrodynamik würde ein solches System demzufolge keine elektromagnetische Strahlung aussenden.

Wie in der Einleitung des Kapitels erwähnt, nehmen wir jedoch an, dass sich das betrachtete System zusätzlich in einem Strahlungsfeld befindet, das durch eine klassische elektromagnetische Welle beschrieben wird. Zum Potential V , das nicht explizit von der Zeit abhängt, kommt dann ein Störpotential hinzu, das explizit von der Zeit abhängt. Es ist dann die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung zu betrachten, deren Lösungen in diesem Fall keine stationären Lösungen mehr sind. Bevor wir diese Berechnung in unserem semi-klassischen Modell durchführen, zeigen wir an den Beispielen eines quantenmechanischen harmonischen Oszillators und des Wasserstoffatoms, dass nichtstationäre Zustände existieren, welche oszillierenden Ladungsverteilungen entsprechen. Ein System, das sich in einem solchen Zustand befindet, sendet dann elektromagnetische Strahlung aus.

15.1.1 Der quantenmechanische harmonische Oszillator

Wir betrachten ein Teilchen der Masse m und der Ladung q , welches eine harmonische Schwingung in einer Dimension ausführt und somit durch das Modell des quantenmechanischen Oszillators beschrieben werden kann. Die stationären

Zustände $\psi_n(x, t)$ eines solchen Teilchens sind gegeben durch

$$\psi_n(x, t) = u_n(x)e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (15.3)$$

mit $u_n(x)$ wie in (10.44).

Das Teilchen befinde sich nun in einem nichtstationären Zustand $\psi(x, t)$, der durch eine Linearkombination des Grundzustands $\psi_0(x, t)$ und des ersten angeregten Zustands $\psi_1(x, t)$ beschrieben werden kann

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= c_0\psi_0(x, t) + c_1\psi_1(x, t) = c_0u_0(x)e^{-iE_0 t/\hbar} + c_1u_1(x)e^{-iE_1 t/\hbar} \\ &= e^{-iE_0 t/\hbar} \left(c_0u_0(x) + c_1u_1(x)e^{-i(E_1 - E_0)t/\hbar} \right), \end{aligned} \quad (15.4)$$

wobei $c_0, c_1 \in \mathbb{R}$ angenommen wird, damit das Skizzieren der Funktionen einfacher fällt¹. Wir könnten zum Beispiel explizit den einfachen Superpositionszustand mit $c_0 = c_1 = 1/\sqrt{2}$ betrachten. Aus der Darstellung in der zweiten Zeile in (15.4) ist ersichtlich, dass wir die Linearkombination $\psi(x, t)$ als Produkt eines (physikalisch) unbedeutenden Gesamtphasenfaktors, der sich im Absolutquadrat der Wellenfunktion nicht bemerkbar macht, mit einer Summe auffassen können. Diese Summe besteht aus einem zeitlich konstanten Term und einem mit der Frequenz $\omega = (E_1 - E_0)/\hbar$ oszillierenden Term. Wir betrachten nun diese Wellenfunktion $\psi(x, t)$ sowie die entsprechende Ladungsverteilung $\rho(x, t) = q|\psi(x, t)|^2$ für drei unterschiedliche Zeitpunkte, zum Zeitpunkt $t = 0$, sowie nach einer halben ($t = t'$) und nach einer ganzen Periode ($t = t''$) dieser Oszillation:

- a) Für $t = 0$ sind die Wellenfunktion $\psi(x, 0)$ und die entsprechende Ladungsverteilung $\rho(x, 0) = q|\psi(x, 0)|^2$ gegeben durch (vgl. Abb. 15.1 (a) und (d))

$$\psi(x, 0) = c_0u_0(x) + c_1u_1(x), \quad (15.5)$$

$$\rho(x, 0) = q|c_0u_0(x) + c_1u_1(x)|^2. \quad (15.6)$$

- b) Für $t' = \pi\hbar/(E_1 - E_0)$ sind die Wellenfunktion $\psi(x, t')$ und die entsprechende Ladungsverteilung $\rho(x, t') = q|\psi(x, t')|^2$ gegeben durch (vgl. Abb. 15.1 (b) und (e))

$$\begin{aligned} \psi(x, t') &= c_0u_0(x)e^{-iE_0\pi/(E_1 - E_0)} + c_1u_1(x)e^{-iE_1\pi/(E_1 - E_0)} \\ &= e^{-iE_0\pi/(E_1 - E_0)}(c_0u_0(x) - c_1u_1(x)), \end{aligned} \quad (15.7)$$

$$\rho(x, t') = q|c_0u_0(x) - c_1u_1(x)|^2. \quad (15.8)$$

- c) Für $t'' = 2\pi\hbar/(E_1 - E_0)$ sind die Wellenfunktion $\psi(x, t'')$ und die entsprechende Ladungsverteilung $\rho(x, t'') = q|\psi(x, t'')|^2$ gegeben durch (vgl. Abb. 15.1 (c) und (f))

$$\begin{aligned} \psi(x, t'') &= c_0u_0(x)e^{-2iE_0\pi/(E_1 - E_0)} + c_1u_1(x)e^{-2iE_1\pi/(E_1 - E_0)} \\ &= e^{-2iE_0\pi/(E_1 - E_0)}(c_0u_0(x) + c_1u_1(x)), \end{aligned} \quad (15.9)$$

$$\rho(x, t'') = q|c_0u_0(x) + c_1u_1(x)|^2. \quad (15.10)$$

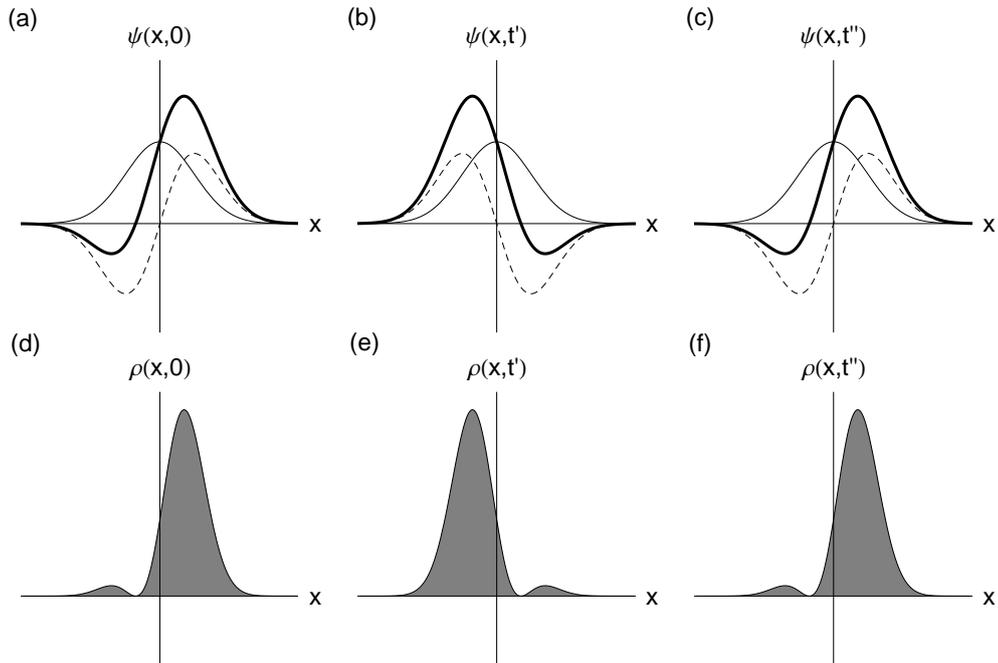


Abb. 15.1: Wellenfunktion $\psi(x, t)$ und entsprechende Ladungsverteilungen $\rho(x, t)$ für die drei Zeitpunkte (a), (d) $t = 0$, (b), (e) $t' = \pi\hbar/(E_1 - E_0)$ und (c), (f) $t'' = 2\pi\hbar/(E_1 - E_0)$ für $c_0 = c_1 = 1/\sqrt{2}$.

Aus den Abb. 15.1 (d) - (f) wird ersichtlich, dass sich der Ladungsschwerpunkt von rechts ($t = 0$) nach links ($t' = \pi\hbar/(E_1 - E_0)$) und wieder zurück nach rechts ($t'' = 2\pi\hbar/(E_1 - E_0)$) bewegt. D.h. im betrachteten nichtstationären Zustand pendelt der Ladungsschwerpunkt hin und her mit der Schwingungsperiode $T = t''$. Die Kreisfrequenz der Schwingung beträgt $\omega = 2\pi/T = (E_1 - E_0)/\hbar$. Wir untersuchen nun diesen Sachverhalt für zwei unterschiedliche Anfangszustände etwas genauer.

Als erstes nehmen wir an, dass der Oszillator ursprünglich im Zustand $n = 1$ ist. Man kann sich dann vorstellen, dass er unter Emission eines Photons der Energie $\hbar\omega = E_1 - E_0$ in den Grundzustand $n = 0$ übergeht. Dieses Photon kommt zum ursprünglichen Strahlungsfeld hinzu. Das Emissionsphänomen kann entweder durch die Vakuumfluktuationen hervorgerufen worden sein, in diesem Fall spricht man von spontaner Emission, oder durch ein bereits existierendes Strahlungsfeld induziert worden sein, wobei man von *stimulierter Emission* spricht.

Nun betrachten wir den zweiten Fall, in dem der Oszillator ursprünglich im Zustand $n = 0$ ist. Er wird dann dem externen Strahlungsfeld ein Photon der Energie $\hbar\omega = E_1 - E_0$ entziehen und dabei in den Zustand $n = 1$ übergehen. In diesem Fall sprechen wir von *Absorption* elektromagnetischer Strahlung.

Diese Betrachtung impliziert, dass die Koeffizienten c_0 und c_1 in der Entwicklung (15.4) des nichtstationären Zustands $\psi(x, t)$ nach den beiden ersten

¹Im Allgemeinen sind die Koeffizienten c_0 und c_1 komplex, was zu einer zusätzlichen Phasenverschiebung führt.

Eigenfunktionen des Hamiltonoperators von der Zeit abhängen. Zum Beispiel befindet sich im Fall der Absorption der Oszillator ursprünglich im Zustand $n = 0$, d.h. vor dem Eintreffen der Störung ist $|c_0|^2 = 1$ und $|c_1|^2 = 0$. Wird dann ein Strahlungsfeld der Frequenz $\omega = (E_1 - E_0)/\hbar$ hinzugeschaltet, dann nimmt die Wahrscheinlichkeit $|c_1|^2$, den Oszillator im Zustand $n = 1$ anzutreffen, von null ausgehend zu und umgekehrt die Wahrscheinlichkeit $|c_0|^2$, den Oszillator im Zustand $n = 0$ anzutreffen, von eins ausgehend ab.

Es sei bemerkt, dass wir aufgrund unserer Wahl des Zustands $\psi(x, t)$ durch (15.4) den harmonischen Oszillator auf die niedrigsten zwei Zustände (Grundzustand und erster angeregter Zustand) beschränkt haben, d.h. wir haben ein sogenanntes *Zwei-Niveau-System* betrachtet. Im Allgemeinen wird der harmonische Oszillator im Strahlungsfeld jedoch durch einen nichtstationären Zustand $\psi(x, t)$ beschrieben, der als Linearkombination aller Eigenfunktionen $\psi_n(x, t) = u_n(x)e^{-iE_n t/\hbar}$ des ungestörten Hamiltonoperators geschrieben werden kann

$$\psi(x, t) = c_0\psi_0(x, t) + c_1\psi_1(x, t) + \dots + c_n\psi_n(x, t) + \dots \quad (15.11)$$

In diesem Fall muss unser einfaches Modell entsprechend erweitert werden. Zum Beispiel treten in einem angeregten Zustand ($n > 0$) Absorption oder stimulierten Emission gleichberechtigt auf.

15.1.2 Das Wasserstoffatom

Als Beispiel für einen nichtstationären Zustand $\psi(r, \vartheta, \varphi, t)$ für das Wasserstoffatom betrachten wir eine Linearkombination des $1s$ -Zustands und des $2p$ -Zustands. D.h. es gilt

$$\psi(r, \vartheta, \varphi, t) = c_1\psi_{1,0,0}(r, \vartheta, \varphi, t) + c_2\psi_{2,1,0}(r, \vartheta, \varphi, t). \quad (15.12)$$

Analog zum quantenmechanischen harmonischen Oszillator kann man auch hier zeigen, dass diese Linearkombination einem oszillierenden Ladungsschwerpunkt entspricht. Die Schwingung erfolgt entlang der z-Achse mit der Frequenz $\omega = (E_2 - E_1)/\hbar$. Folglich ist es möglich, dass das Elektron des Wasserstoffatoms durch Absorption oder (stimulierter) Emission eines Photons der Frequenz $\omega = (E_2 - E_1)/\hbar$ den Zustand wechselt. Die Frequenz ω entspricht dabei dem Energieunterschied ($E_2 - E_1$) der beiden beteiligten Zustände geteilt durch das Plancksche Wirkungsquantum \hbar .

15.2 Semiklassische Berechnung der Absorption und der stimulierten Emission

Im letzten Abschnitt haben wir an den beiden Beispielen quantenmechanischer harmonischer Oszillator und Wasserstoffatom gesehen, dass ein quantenmechanisches System (Teilchen, Elektron) in einem externen Strahlungsfeld seinen Zustand aufgrund von spontaner oder stimulierter Emission oder Absorption wechseln kann. Das Ziel ist es nun die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung für ein Teilchen (Elektron) im Strahlungsfeld zu lösen und dadurch diese beiden Vorgänge stimulierte Emission und Absorption zu beschreiben.

Für unsere semiklassische Berechnung treffen wir die folgenden Annahmen:

- Das externe Strahlungsfeld wird durch eine ebene elektromagnetische Welle beschrieben mit Ausbreitungsrichtung entlang der z -Achse und $\vec{E} \parallel x$ -Achse und $\vec{B} \parallel y$ -Achse.
- Der Einfluss des Magnetfelds \vec{B} der elektromagnetischen Welle auf die Bewegung des Teilchens (Elektrons) werde gegenüber dem Einfluss des elektrischen Felds \vec{E} der elektromagnetischen Welle vernachlässigt. Diese Annahme ist gerechtfertigt, wenn $v/c \ll 1$, was beim Wasserstoffatom für kleine Werte der magnetischen Quantenzahl m_l gegeben ist.
- Im Gebiet, in dem sich das Teilchen (Elektron) aufhält, betrachten wir das elektrische Feld \vec{E} der elektromagnetischen Welle als homogen. Dies ist erfüllt, wenn die Wellenlänge der Strahlung gross ist im Vergleich zum Atomdurchmesser ($\sim 1 \text{ \AA}$), was für sichtbares Licht ($\lambda \sim 500 \text{ nm}$) sehr gut erfüllt ist.
- Aufgrund des elektrischen Feldes \vec{E} der elektromagnetischen Welle wirkt auf das Teilchen der Ladung q eine äussere Kraft $F_x(t)$ entlang der x -Achse, die gegeben ist durch

$$F_x(t) = qE_0 \cos(\omega t), \quad (15.13)$$

wobei E_0 die Amplitude des elektrischen Felds \vec{E} der elektromagnetischen Welle und ω deren Frequenz ist. Dieser Störkraft lässt sich mit Hilfe der Beziehung $F_x(t) = -\partial V'(x, t)/\partial x$ ein Störpotential $V'(x, t)$ zuordnen. Es gilt

$$V'(x, t) = -qE_0 x \cos(\omega t). \quad (15.14)$$

Wir nehmen nun an, dass das Störpotential $V'(x, t)$ so beschaffen ist, dass das Teilchen (Elektron) vom stationären Zustand $\psi_\alpha(x, y, z, t)$ in den stationären Zustand $\psi_\beta(x, y, z, t)$ übergeht, wobei

$$\psi_\alpha(x, y, z, t) = u_\alpha(x, y, z) e^{-iE_\alpha t/\hbar}, \quad (15.15)$$

$$\psi_\beta(x, y, z, t) = u_\beta(x, y, z) e^{-iE_\beta t/\hbar}. \quad (15.16)$$

Hier sind α bzw. β die Quantenzahlen, die den Zustand beschreiben. Nach Abschnitt 15.1 erwarten wir, dass dies erfüllt ist, wenn $\hbar\omega = |E_\beta - E_\alpha|$. Ebenfalls nach Abschnitt 15.1 wählen wir als Ansatz für den nichtstationären Zustand $\psi(x, y, z, t)$, in welchen das Teilchen (Elektron) durch die Störung, bewirkt durch das Strahlungsfeld, übergeht

$$\psi(x, y, z, t) = c_\alpha \psi_\alpha(x, y, z, t) + c_\beta \psi_\beta(x, y, z, t), \quad (15.17)$$

wobei, wenn wir uns auf zwei mögliche Zustände beschränken (2-Niveau-Näherung), die folgende Normierungsbedingung gilt

$$|c_\alpha|^2 + |c_\beta|^2 = 1. \quad (15.18)$$

Es sei bemerkt, dass bei einer Messung das Teilchen (Elektron) mit der Wahrscheinlichkeit $|c_\alpha|^2$ im Zustand $\psi_\alpha(x, y, z, t)$ oder mit der Wahrscheinlichkeit $|c_\beta|^2$ im Zustand $\psi_\beta(x, y, z, t)$, gefunden wird, wobei sich die Mittelwerte von $|c_\alpha|^2$ und $|c_\beta|^2$ in der Zeit ändern (vgl. Abschnitt 15.1). Zu keinem Zeitpunkt befindet sich das System also in einem Zustand, der 'zwischen' den beiden stationären Zuständen $\psi_\alpha(x, y, z, t)$ und $\psi_\beta(x, y, z, t)$ liegt.

Wir berechnen nun ausgehend von diesen Annahmen die zeitliche Änderung des Koeffizienten c_β und damit die zeitliche Änderung der Wahrscheinlichkeit $|c_\beta|^2$ das Teilchen (Elektron) im Zustand $\psi_\beta(x, y, z, t)$ anzutreffen. Mit Hilfe von (15.18) ergibt sich daraus dann die zeitliche Änderung der Wahrscheinlichkeit $|c_\alpha|^2$ das Teilchen (Elektron) im Zustand $\psi_\alpha(x, y, z, t)$ anzutreffen.

Für das ungestörte Teilchen (Elektron) ist der Hamiltonoperator \hat{H} gegeben durch

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(x, y, z). \quad (15.19)$$

Die entsprechende zeitabhängige Schrödinger-Gleichung lautet

$$\hat{H}\psi(x, y, z, t) = i\hbar\frac{\partial\psi(x, y, z, t)}{\partial t} \quad (15.20)$$

und wird durch die beiden stationären Zustände $\psi_\alpha(x, y, z, t)$ und $\psi_\beta(x, y, z, t)$ gelöst. Ebenfalls ist die Linearkombination $\psi(x, y, z, t)$, gegeben durch (15.17), Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung, da diese linear und homogen ist.

Wir fügen nun das zeitabhängige Störpotential $V'(x, t)$ hinzu. Die neue zeitabhängige Schrödinger-Gleichung lautet dann

$$(\hat{H} + V'(x, t))\psi(x, y, z, t) = i\hbar\frac{\partial\psi(x, y, z, t)}{\partial t}. \quad (15.21)$$

Die stationären Zustände $\psi_\alpha(x, y, z, t)$ und $\psi_\beta(x, y, z, t)$ sind dann aufgrund der Zeitabhängigkeit des Potentials keine Lösungen der neuen zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung. Hingegen ist die Linearkombination $\psi(x, y, z, t)$, gegeben durch (15.17), eine Näherungslösung, wenn die Koeffizienten c_α und c_β eine geeignete Zeitabhängigkeit haben. Wir ändern daher unseren Ansatz (15.17) insofern, dass wir den beiden Koeffizienten c_α und c_β eine Zeitabhängigkeit hinzufügen, d.h. es gilt

$$\psi(x, y, z, t) = c_\alpha(t)\psi_\alpha(x, y, z, t) + c_\beta(t)\psi_\beta(x, y, z, t). \quad (15.22)$$

Wie bereits erwähnt, nehmen wir zusätzlich an, dass sich das Teilchen vor dem Einschalten der Störung im Zustand $\psi_\alpha(x, y, z, t)$ befindet, d.h. wir betrachten die Anfangsbedingung

$$c_\alpha(t = 0) = 1, \quad (15.23)$$

$$c_\beta(t = 0) = 0. \quad (15.24)$$

Zur Berechnung der Zeitabhängigkeit von c_β gehen wir nun von der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (15.21) aus und setzen unseren neuen Ansatz (15.22) für die Wellenfunktion $\psi(x, y, z, t)$ ein. Es ergibt sich

$$\begin{aligned} & c_\alpha(t)\hat{H}\psi_\alpha(x, y, z, t) + c_\beta(t)\hat{H}\psi_\beta(x, y, z, t) \\ & \quad + c_\alpha(t)V'(x, t)\psi_\alpha(x, y, z, t) + c_\beta(t)V'(x, t)\psi_\beta(x, y, z, t) \\ = & i\hbar \left(c_\alpha(t)\frac{\partial\psi_\alpha(x, y, z, t)}{\partial t} + c_\beta(t)\frac{\partial\psi_\beta(x, y, z, t)}{\partial t} \right) \\ & \quad + i\hbar \left(\frac{\partial c_\alpha(t)}{\partial t}\psi_\alpha(x, y, z, t) + \frac{\partial c_\beta(t)}{\partial t}\psi_\beta(x, y, z, t) \right). \end{aligned} \quad (15.25)$$

Da $\psi_\alpha(x, y, z, t)$ und $\psi_\beta(x, y, z, t)$ Lösungen der ungestörten zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (15.20) sind, kürzen sich einige Terme gegenseitig weg und wir erhalten

$$\begin{aligned} & c_\alpha(t)V'(x, t)\psi_\alpha(x, y, z, t) + c_\beta(t)V'(x, t)\psi_\beta(x, y, z, t) \\ = & i\hbar \left(\frac{\partial c_\alpha(t)}{\partial t}\psi_\alpha(x, y, z, t) + \frac{\partial c_\beta(t)}{\partial t}\psi_\beta(x, y, z, t) \right). \end{aligned} \quad (15.26)$$

Wir multiplizieren nun die Gleichung von links mit $\psi_\beta^*(x, y, z, t)$ und integrieren über den gesamten Raum. Es ergibt sich

$$\begin{aligned} & c_\alpha(t) \int \psi_\beta^*(x, y, z, t)V'(x, t)\psi_\alpha(x, y, z, t)dV \\ & \quad + c_\beta(t) \int \psi_\beta^*(x, y, z, t)V'(x, t)\psi_\beta(x, y, z, t)dV \\ = & i\hbar \left(\frac{\partial c_\alpha(t)}{\partial t} \underbrace{\int \psi_\beta^*(x, y, z, t)\psi_\alpha(x, y, z, t)dV}_{=0} \right. \\ & \quad \left. + \frac{\partial c_\beta(t)}{\partial t} \underbrace{\int \psi_\beta^*(x, y, z, t)\psi_\beta(x, y, z, t)dV}_{=1} \right). \end{aligned} \quad (15.27)$$

Somit ergibt sich für die zeitliche Änderung des Koeffizienten $c_\beta(t)$ das folgende Resultat

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_\beta(t)}{\partial t} = & \frac{1}{i\hbar} \left(c_\alpha(t) \int \psi_\beta^*(x, y, z, t)V'(x, t)\psi_\alpha(x, y, z, t)dV \right. \\ & \left. + c_\beta(t) \int \psi_\beta^*(x, y, z, t)V'(x, t)\psi_\beta(x, y, z, t)dV \right). \end{aligned} \quad (15.28)$$

15.2.1 Lösung für schwache, streng monochromatische Strahlung

Wir berechnen nun die Lösung dieses Ausdrucks für schwache, streng monochromatische Strahlung, d.h. wir betrachten ein Teilchen (Elektron) der Ladung q im Strahlungsfeld, das die folgenden Annahmen erfüllt:

1. Das Strahlungsfeld wird durch eine elektromagnetische Welle mit einer genau definierten Frequenz beschrieben.
2. Das durch das Strahlungsfeld bewirkte Störpotential $V'(x, t)$ ist so klein, dass die Änderung von $|c_\alpha|^2$ und damit auch von $|c_\beta|^2$ in der Zeit $1/\omega$ sehr klein gegenüber 1 ist. Diese Bedingung ist im Allgemeinen sehr gut erfüllt, denn die intra-atomare² elektrische Feldstärke ist von der Grössenordnung e/a_0^2 und damit viel grösser als die elektrische Feldstärke in einer Lichtwelle, die man unter gewöhnlichen Bedingungen antrifft.
3. Die Störung ist so schwach, dass selbst nach sehr vielen Oszillationsperioden $T = 2\pi/\omega$ immer noch $c_\alpha \sim 1$ und $c_\beta \ll 1$ (vgl. mit den Anfangsbedingungen (15.23) und (15.23)).

Damit vereinfacht sich (15.28) zu

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_\beta(t)}{\partial t} &\sim \frac{1}{i\hbar} \int \psi_\beta^*(x, y, z, t) V'(x, t) \psi_\alpha(x, y, z, t) dV \\ &= \frac{1}{i\hbar} e^{i(E_\beta - E_\alpha)t/\hbar} \int u_\beta^*(x, y, z) V'(x, t) u_\alpha(x, y, z) dV. \end{aligned} \quad (15.29)$$

Mit $V'(x, t) = -qE_0 x \cos(\omega t)$ (siehe Gl. (15.14)) erhalten wir

$$\frac{\partial c_\beta(t)}{\partial t} \sim -\frac{1}{i\hbar} e^{i(E_\beta - E_\alpha)t/\hbar} qE_0 \cos(\omega t) \underbrace{\int u_\beta^*(x, y, z) x u_\alpha(x, y, z) dV}_{\equiv x_{\beta\alpha}}, \quad (15.30)$$

wobei $x_{\beta\alpha}$ *Matrizelement* des Übergangs $\alpha \rightarrow \beta$ für längs der x-Achse polarisierter elektromagnetischer Strahlung genannt wird. Dabei gilt die Regel:

Wenn das Matrizelement $x_{\beta\alpha}$ endlich ist, dann ist der Übergang erlaubt und wenn es verschwindet, dann ist er verboten.

Im Fall eines nichtverschwindenden Matrizelementes entspricht der Zustand $\psi(x, y, z, t) = c_\alpha(t)\psi_\alpha(x, y, z, t) + c_\beta(t)\psi_\beta(x, y, z, t)$ einem oszillierenden Ladungsschwerpunkt und im Fall eines verschwindenden Matrizelementes steht der Ladungsschwerpunkt still. Die Bezeichnung Matrizelement rührt daher, dass man die möglichen Übergänge in einem System mit mehreren stationären Zuständen in der Form einer (hermiteschen) Matrix übersichtlich darstellen kann. Wir betrachten nun die Eigenschaften der Matrizelemente $x_{\beta\alpha}$ etwas genauer.

Interpretation der Matrizelemente

Wir betrachten als erstes die Diagonalelemente $x_{\beta\beta}$ multipliziert mit der Ladung q und erhalten

$$qx_{\beta\beta} = q \int \psi_\beta^*(x, y, z, t) x \psi_\beta(x, y, z, t) dV = q \langle x \rangle_{\psi_\beta(x, y, z, t)}. \quad (15.31)$$

²Intra-atomar bedeutet innerhalb des Atoms.

D.h. der Ausdruck $qx_{\beta\beta}$ entspricht dem Erwartungswert der x-Komponente des elektrischen Dipolmoments des Teilchens (Elektrons) im Zustand $\psi_\beta(x, y, z, t)$. $x_{\beta\alpha}$ werden die Matrixelemente des elektrischen Dipolübergangs $\alpha \rightarrow \beta$ genannt. Zum Beispiel verschwindet dieser Erwartungswert für die stationären Zustände des Wasserstoffatoms, was bedeutet, dass das Wasserstoffatom kein permanentes Dipolmoment besitzt.

Wir kommen zu den nichtdiagonalen Elemente und betrachten dazu den Zustand

$$\psi(x, y, z, t) = 1/\sqrt{2}\psi_\alpha(x, y, z, t) + 1/\sqrt{2}\psi_\beta(x, y, z, t) \quad (15.32)$$

Der Erwartungswert $\langle qx \rangle_{\psi(x,y,z,t)}$ für das elektrische Dipolmoment beträgt für diesen Zustand

$$\begin{aligned} \langle qx \rangle_{\psi(x,y,z,t)} &= q \int \psi^*(x, y, z, t) x \psi(x, y, z, t) dV \\ &= \frac{1}{2} q \int \psi_\alpha^*(x, y, z, t) x \psi_\alpha(x, y, z, t) dV \\ &\quad + \frac{1}{2} q \left(\int \psi_\beta^*(x, y, z, t) x \psi_\alpha(x, y, z, t) dV \right. \\ &\quad \left. + \int \psi_\alpha^*(x, y, z, t) x \psi_\beta(x, y, z, t) dV \right) \\ &\quad + \frac{1}{2} q \int \psi_\beta^*(x, y, z, t) x \psi_\beta(x, y, z, t) dV. \end{aligned} \quad (15.33)$$

Das erste und das letzte Integral verschwinden sowohl für das Wasserstoffatom als auch für den quantenmechanischen harmonischen Oszillator. Das Integral in der Mitte ist reell, denn es stellt den Realteil von

$$q \int \psi_\beta^*(x, y, z, t) x \psi_\alpha(x, y, z, t) dV \quad (15.34)$$

dar. Es ergibt sich somit mit $\omega_{\beta\alpha} = (E_\beta - E_\alpha)/\hbar$ und $x_{\beta\alpha} = |x_{\beta\alpha}|e^{i\delta}$

$$\begin{aligned} \langle qx \rangle_{\psi(x,y,z,t)} &= \frac{1}{2} q \left(e^{i(E_\beta - E_\alpha)t/\hbar} \underbrace{\int u_\beta^*(x, y, z) x u_\alpha(x, y, z) dV}_{=x_{\beta\alpha}} \right. \\ &\quad \left. + e^{-i(E_\beta - E_\alpha)t/\hbar} \underbrace{\int u_\alpha^*(x, y, z) x u_\beta(x, y, z) dV}_{=x_{\beta\alpha}^*} \right) \\ &= \frac{1}{2} q |x_{\beta\alpha}| \left(e^{i(E_\beta - E_\alpha)t/\hbar + \delta} + e^{-i(E_\beta - E_\alpha)t/\hbar + \delta} \right) \\ &= q |x_{\beta\alpha}| \cos(\omega_{\beta\alpha} t + \delta). \end{aligned} \quad (15.35)$$

D.h. bei gleichen Entwicklungskoeffizienten $c_\alpha = c_\beta = 1/\sqrt{2}$ ist $q|x_{\beta\alpha}|$ die Amplitude der Schwingung des Erwartungswerts des elektrischen Dipolmoments.

Beim Wasserstoffatom werden die nichtdiagonalen Matrixelemente also von der Grössenordnung des Bohrschen Radius a_0 sein, sofern sie nicht verschwinden (was aus Symmetriegründen vorkommen kann).

An dieser Stelle sei noch folgende Bemerkung gemacht: Eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung, dass $x_{\beta\alpha}$ nicht verschwindet und somit der Übergang $\alpha \rightarrow \beta$ erlaubt ist, ist, dass $u_\alpha(x, y, z)$ und $u_\beta(x, y, z)$ verschiedene Parität³ haben müssen, denn wenn $u_\alpha(x, y, z)$ und $u_\beta(x, y, z)$ gleiche Parität haben, ist $u_\beta(x, y, z)^* x u_\alpha(x, y, z)$ eine ungerade Funktion und $x_{\beta\alpha}$ verschwindet. Zum Beispiel haben die Wellenfunktionen $\psi_{3,0,0}(r, \vartheta, \varphi)$ und $\psi_{3,2,0}(r, \vartheta, \varphi)$ des Wasserstoffatoms beide gerade Parität⁴. Folglich verschwindet das entsprechende Matrixelement $x_{(3,2,0)(3,0,0)}$ und der Übergang $(3, 2, 0) \rightarrow (3, 0, 0)$ ist verboten.

Zeitabhängigkeit der Besetzungswahrscheinlichkeit des Zwei-Niveau Systems

Unser Ziel ist es nun ausgehend von (15.30) die Wahrscheinlichkeit $|c_\beta(t)|^2$, das Teilchen (Elektron) zur Zeit t im Zustand $\psi_\beta(x, y, z, t)$ anzutreffen, zu berechnen. Mit $\omega_{\beta\alpha} = (E_\beta - E_\alpha)/\hbar$ können wir (15.30) in der folgenden Form schreiben

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_\beta(t)}{\partial t} &\sim -\frac{E_0 q x_{\beta\alpha}}{i\hbar} e^{i\omega_{\beta\alpha} t} \cos(\omega t) \\ &= -\frac{E_0 q x_{\beta\alpha}}{i\hbar} e^{i\omega_{\beta\alpha} t} \frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2} \\ &= -\frac{E_0 q x_{\beta\alpha}}{2i\hbar} \left(e^{i(\omega_{\beta\alpha} + \omega)t} + e^{i(\omega_{\beta\alpha} - \omega)t} \right). \end{aligned} \quad (15.36)$$

Integration über die Zeit liefert

$$\begin{aligned} c_\beta(t) &= \int_0^t \frac{\partial c_\beta(t')}{\partial t'} dt' \\ &\sim -\frac{E_0 q x_{\beta\alpha}}{2i\hbar} \int_0^t \left(e^{i(\omega_{\beta\alpha} + \omega)t'} + e^{i(\omega_{\beta\alpha} - \omega)t'} \right) dt' \\ &= \frac{E_0 q x_{\beta\alpha}}{2\hbar} \left(\frac{e^{i(\omega_{\beta\alpha} + \omega)t} - 1}{\omega_{\beta\alpha} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{\beta\alpha} - \omega)t} - 1}{\omega_{\beta\alpha} - \omega} \right). \end{aligned} \quad (15.37)$$

Wir treffen nun die Annahme, dass die Frequenz ω der eingestrahlten Welle (Strahlungsfeld) sehr nahe bei $\omega_{\beta\alpha}$ liegt und unterscheiden die beiden Fälle Absorption und (stimulierte) Emission (vgl. Abb. 15.2):

a) Absorption

Im Fall der Absorption der einfallenden Strahlung liegt der Energiewert des Ausgangszustands $\psi_\alpha(x, y, z, t)$ unter demjenigen des Endzustands

³Zwei Funktionen besitzen unterschiedliche Parität, wenn sie unterschiedliches Transformationsverhalten bzgl. $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ zeigen. Falls $\psi(\vec{r}) = \psi(-\vec{r})$ hat $\psi(\vec{r})$ gerade Parität und falls $\psi(\vec{r}) = -\psi(-\vec{r})$ hat $\psi(\vec{r})$ ungerade Parität.

⁴Die Paritätstransformation $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ lautet in Kugelkoordinaten $(r, \vartheta, \varphi) \rightarrow (r, \pi - \vartheta, \pi + \varphi)$.

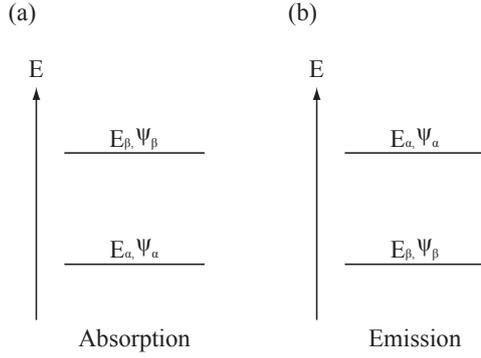


Abb. 15.2: Energiediagramm für (a) die Absorption und (b) die stimulierte Emission eines Zwei-Niveau-System mit den Zuständen $\psi_\alpha(x, t)$ und $\psi_\beta(x, t)$.

$\psi_\beta(x, y, z, t)$, d.h. es gilt $\omega_{\beta\alpha} = (E_\beta - E_\alpha)/\hbar > 0$ und damit

$$|\omega_{\beta\alpha} + \omega| \gg |\omega_{\beta\alpha} - \omega| \equiv |\Delta\omega|. \quad (15.38)$$

Folglich können wir den ersten Summanden in (15.37) vernachlässigen und wir erhalten

$$c_\beta(t) \sim \frac{E_0 q x_{\beta\alpha}}{2\hbar} \frac{e^{i\Delta\omega t} - 1}{\Delta\omega}. \quad (15.39)$$

Für die Wahrscheinlichkeit $|c_\beta(t)|^2$ ergibt sich somit

$$\begin{aligned} |c_\beta(t)|^2 &\sim \frac{E_0^2 q^2 |x_{\beta\alpha}|^2}{4\hbar^2} \left| \frac{e^{i\Delta\omega t} - 1}{\Delta\omega} \right|^2 \\ &= \frac{E_0^2 q^2 |x_{\beta\alpha}|^2}{4\hbar^2} \left(\frac{e^{i\Delta\omega t} - 1}{\Delta\omega} \frac{e^{-i\Delta\omega t} - 1}{\Delta\omega} \right) \\ &= \frac{E_0^2 q^2 |x_{\beta\alpha}|^2}{4\hbar^2} \frac{2 - e^{i\Delta\omega t} - e^{-i\Delta\omega t}}{\Delta\omega^2} \\ &= \frac{E_0^2 q^2 |x_{\beta\alpha}|^2}{4\hbar^2} \frac{2 - 2\cos(\Delta\omega t)}{\Delta\omega^2} \\ &= \frac{E_0^2 q^2 |x_{\beta\alpha}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2(\Delta\omega t/2)}{\Delta\omega^2}. \end{aligned} \quad (15.40)$$

b) (Stimulierte) Emission

Im Fall der (stimulierten) Emission liegt der Energiewert des Ausgangszustands $\psi_\alpha(x, y, z, t)$ über demjenigen des Endzustands $\psi_\beta(x, y, z, t)$, d.h. es gilt $\omega_{\beta\alpha} = (E_\beta - E_\alpha)/\hbar < 0$ und damit

$$|\omega_{\beta\alpha} - \omega| \gg |\omega_{\beta\alpha} + \omega| \equiv |\Delta\omega|. \quad (15.41)$$

Folglich können wir den zweiten Summand in (15.37) vernachlässigen und wir erhalten

$$c_\beta(t) \sim -\frac{E_0 q x_{\beta\alpha}}{2\hbar} \frac{e^{i\Delta\omega t} - 1}{\Delta\omega}, \quad (15.42)$$

was mit dem Ausdruck (15.39) für die Absorption übereinstimmt. Für die Wahrscheinlichkeit $|c_\beta(t)|^2$ ergibt sich somit analog zu (15.40)

$$|c_\beta(t)|^2 \sim \frac{E_0^2 q^2 |x_{\beta\alpha}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2(\Delta\omega t/2)}{\Delta\omega^2}. \quad (15.43)$$

Es resultieren somit für die Absorption und die (stimulierte) Emission dieselbe Formel für die Wahrscheinlichkeit $|c_\beta(t)|^2$, d.h. Absorption und stimulierte Emission sind gleich wahrscheinlich.

Wir diskutieren nun diesen Ausdruck für $|c_\beta(t)|^2$ indem wir die Funktion $g(\Delta\omega, t) = \sin^2(\Delta\omega t/2)/\Delta\omega^2$ als Funktion von $\Delta\omega$ für festes t betrachten (siehe Abb. 15.3). Da wir monochromatische Strahlung betrachten, müssen wir annehmen, dass die Störung schon vor unendlich langer Zeit begann, denn eine Kosinusschwingung endlicher Zeitdauer hätte ein Spektrum endlicher Breite. Wenn wir nun also die Dauer der Störung gegen unendlich streben lassen, müssen wir gleichzeitig die Störampplitude gegen null streben lassen, damit die unseren Berechnungen zugrunde liegenden Annahmen nicht verletzt werden. Dadurch wird $g(\Delta\omega, t)$ zusammengeschieben und ist nur noch bei $\Delta\omega = 0$ von null verschieden. Die Wahrscheinlichkeit $|c_\beta(t)|^2$ ist also nur dann von null verschieden, wenn $|\omega_{\beta\alpha}| = \omega$, d.h. wenn

$$\hbar\omega = |E_\beta - E_\alpha|. \quad (15.44)$$

Dies Bedingung wird *Bohrsche Frequenzbedingung* oder einfach Resonanzbedingung genannt.

15.2.2 Lösung für schwache, nicht-monochromatische Strahlung

Bisher haben wir angenommen, dass das Strahlungsfeld durch eine monochromatische elektromagnetische Welle beschrieben wird. Wir betrachten nun in diesem Abschnitt den Fall, in dem das Strahlungsfeld durch eine elektromagnetische Welle mit kontinuierlichem Spektrum beschrieben wird. Nach Gl. (15.40) ist der Beitrag $d|c_\beta(t)|^2$ des Frequenzbereichs zwischen ω und $\omega + d\omega$ zu $|c_\beta(t)|^2$ gegeben durch

$$d|c_\beta(t)|^2 \sim \frac{E_0(\omega)^2 q^2 |x_{\beta\alpha}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2(\Delta\omega t/2)}{\Delta\omega^2} d\omega, \quad (15.45)$$

wobei die Amplitude $E_0(\omega)$ neu von der Kreisfrequenz ω abhängt. Die Gesamtwahrscheinlichkeit $|c_\beta(t)|^2$ ergibt sich durch Integration über ω . Dazu darf

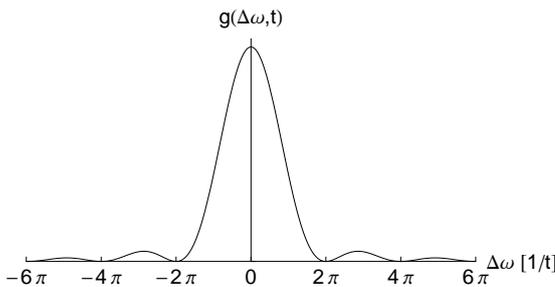


Abb. 15.3: Die Funktion $g(\Delta\omega, t)$ als Funktion von $\Delta\omega$ bei festem t .

nach den Ausführungen am Ende des Abschnitts 15.2.1 das Amplitudenquadrat $E_0^2(\omega)$ durch den festen Wert $E_0^2(\omega_{\beta\alpha})$ ersetzt werden, wenn man annimmt, dass die nichtmonochromatische Störung längere Zeit dauert. Es ergibt sich damit

$$\begin{aligned}
 |c_\beta(t)|^2 &= \int d|c_\beta(t)|^2 \\
 &\sim \frac{E_0(\omega_{\beta\alpha})^2 q^2 |x_{\beta\alpha}|^2}{\hbar^2} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2(\Delta\omega t/2)}{\Delta\omega^2} d\Delta\omega}_{=\pi t/2} \\
 &= \frac{\pi E_0(\omega_{\beta\alpha})^2 q^2 |x_{\beta\alpha}|^2}{2\hbar^2} t.
 \end{aligned} \tag{15.46}$$

Die Wahrscheinlichkeit $|c_\beta(t)|^2$ das Teilchen (Elektron) im Zustand $\psi_\beta(x, y, z, t)$ anzutreffen ist also folglich proportional zur Zeit t und wir erhalten für die Übergangswahrscheinlichkeit $W_{\alpha\rightarrow\beta}$ pro Zeiteinheit

$$W_{\alpha\rightarrow\beta} = \frac{|c_\beta(t)|^2}{t} = \frac{\pi E_0(\omega_{\beta\alpha})^2 q^2 |x_{\beta\alpha}|^2}{2\hbar^2}. \tag{15.47}$$

Es ist zu beachten, dass dieses einfache Resultat aufgrund der sehr vereinfachten Annahmen, die unserem Modell zugrunde liegen, zustande gekommen ist. In der Realität beobachtet man mit der Zeit oszillierende Wahrscheinlichkeiten $|c_\alpha(t)|^2 \propto \cos^2(\Gamma t)$ und $|c_\beta(t)|^2 \propto \sin^2(\Gamma t)$, d.h. es tritt abwechselnd stimulierte Emission und Absorption auf und die Besetzung der beiden Zustände α und β wechselt hin und her. Γ bezeichnet dabei die Frequenz dieser Oszillation.

15.3 Auswahlregeln

Wie wir in Abschnitt 15.2.1 gesehen haben, ist der Übergang (elektrischer Dipolübergang) zwischen zwei Energieniveaus unter Emission oder Absorption eines Photons möglich, wenn das entsprechende Matrixelement nicht verschwindet, ansonsten ist er verboten. Eine allgemeine notwendige Bedingung für das Nichtverschwinden eines Matrixelements haben wir bereits in diesem Zusammenhang kennengelernt: Anfangs- und Endzustand müssen unterschiedliche Parität haben.

In diesem Abschnitt betrachten wir nun die Matrixelemente noch etwas genauer, in dem wir für den quantenmechanischen harmonischen Oszillator und das Wasserstoffatom die Auswahlregeln herleiten, d.h. die Bedingungen für das Nichtverschwinden der Matrixelemente.

15.3.1 Auswahlregeln für den quantenmechanischen harmonischen Oszillator

Nach Abschnitt 10.2.4 ist der quantenmechanische harmonische Oszillator durch die Eigenfunktionen $\psi_n(x, t)$ und die Energieeigenwerte E_n charakterisiert, die

gegeben sind durch

$$\psi_n(x, t) = u_n(x)e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (15.48)$$

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (15.49)$$

wobei

$$u_n(x) = (2^n n! \sqrt{\pi} x_0)^{-1/2} e^{-(x/x_0)^2/2} H_n(x/x_0). \quad (15.50)$$

Aus Gl. (15.49) ist ersichtlich, dass der Abstand benachbarter Energieniveaus unabhängig von der Quantenzahl n ist und $\hbar\omega$ beträgt. Ebenfalls ist ersichtlich, dass die Eigenfunktionen gerade Parität haben, wenn n gerade ist und ungerade Parität, wenn n ungerade ist. Nach der bisher notwendigen „Paritätsregel“ für das Nichtverschwinden eines Matrixelements wären also folglich die Frequenzen $\omega, 3\omega, 5\omega, \dots$ für die emittierte bzw. absorbierte Strahlung zugelassen. Jedoch sollte sich bei sehr hohen Quantenzahlen n der quantenmechanische harmonische Oszillator wie ein klassischer harmonischer Oszillator verhalten und von diesem weiss man, dass er nur Strahlung der Frequenz ω emittieren bzw. absorbieren kann. Aus diesem Grund ist zu vermuten, dass nur die Matrixelemente benachbarter Zustände nicht verschwinden. Die entsprechende Auswahlregel wäre dann $\Delta n = \pm 1$.

Wir überprüfen diese Vermutung, in dem wir das Matrixelement $x_{n_2 n_1}$ für zwei beliebige Zustände $u_{n_1}(x)$ und $u_{n_2}(x)$ berechnen. Es gilt

$$x_{n_2 n_1} = \int_{-\infty}^{\infty} u_{n_2}^*(x) x u_{n_1}(x) dx. \quad (15.51)$$

Einsetzen von (15.50) ergibt

$$x_{n_2 n_1} = (2^{n_2+n_1} n_2! n_1! \pi x_0)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x/x_0)^2} H_{n_2}(x/x_0) x H_{n_1}(x/x_0) dx. \quad (15.52)$$

Mit der Substitution $y = x/x_0$ erhalten wir

$$x_{n_2 n_1} = (2^{n_2+n_1} n_2! n_1! \pi)^{-1/2} x_0 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} H_{n_2}(y) y H_{n_1}(y) dy. \quad (15.53)$$

Nach der Rekursionsformel (10.49) gilt

$$y H_{n_1}(y) = n_1 H_{n_1-1}(y) + \frac{1}{2} H_{n_1+1}(y). \quad (15.54)$$

Einsetzen in (15.53) ergibt

$$x_{n_2 n_1} = (2^{n_2+n_1} n_2! n_1! \pi)^{-1/2} x_0 \left(n_1 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} H_{n_2}(y) H_{n_1-1}(y) dy + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} H_{n_2}(y) H_{n_1+1}(y) dy \right). \quad (15.55)$$

Mit Hilfe der Orthogonalitätsrelation (10.46) wird klar, dass das Matrixelement $x_{n_2 n_1}$ nur dann nicht verschwindet, wenn $n_2 = n_1 - 1$ oder $n_2 = n_1 + 1$ ist. Damit gilt:

Die Auswahlregel für elektrische Dipolübergänge zwischen den Energieniveaus beim quantenmechanischen harmonischen Oszillator lautet

$$\Delta n = \pm 1. \quad (15.56)$$

Wir berechnen nun das Matrixelement $x_{n_2 n_1}$ für den Übergang $n_1 = n+1 \rightarrow n_2 = n$. Einsetzen in (15.55) liefert

$$x_{n,n+1} = (2^{2n+1}n!(n+1)!\pi)^{-1/2}x_0 \left((n+1) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} H_n(y)H_n(y)dy + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} H_n(y)H_{n+2}(y)dy \right). \quad (15.57)$$

Mit Hilfe der Orthogonalitätsrelation (10.46) lässt sich dieser Ausdruck berechnen. Insbesondere verschwindet der zweite Summand und wir erhalten

$$x_{n,n+1} = (2^{2n+1}n!(n+1)!\pi)^{-1/2}x_0(n+1)\sqrt{\pi}2^n n! = x_0\sqrt{\frac{n+1}{2}},$$

wobei $x_0 = \sqrt{\hbar/(\omega m)}$. Für den inversen Übergang $n_1 = n \rightarrow n_2 = n+1$ ergibt sich der gleiche Ausdruck. Demzufolge zeigt das Matrixelement $x_{n,n+1}$ des quantenmechanischen harmonischen Oszillators bzgl. der Quantenzahl n eine Wurzelabhängigkeit.

15.3.2 Auswahlregeln für Dipolübergänge im Wasserstoffatom

In den bisherigen Betrachtungen wurde angenommen, dass das elektrische Feld längs der x-Achse oszilliert. Im Beispiel des eindimensionalen quantenmechanischen harmonischen Oszillators haben wir deshalb die Oszillationsachse der Masse m mit der x-Achse gleichgesetzt und das entsprechende Matrixelement $x_{\beta\alpha}$ bestimmt. Beim Wasserstoffatom handelt es sich nun um ein dreidimensionales System. Die Richtung des elektrischen Feldes wählen wir nicht mehr entlang der x-Achse, sondern wir unterscheiden allgemein die beiden Fälle linear polarisierte und zikular polarisierte Strahlung. Im weiteren ist neu die Oszillation des Ladungsschwerpunkts längs der x-, y- und z-Achse zu betrachten. Entsprechend ist das zu betrachtende Matrixelement ein Vektor, dessen Komponenten gegeben sind durch

$$x_{\beta\alpha} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} u_{\beta}^*(x, y, z)xu_{\alpha}(x, y, z)dV, \quad (15.58)$$

$$y_{\beta\alpha} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} u_{\beta}^*(x, y, z)yu_{\alpha}(x, y, z)dV, \quad (15.59)$$

$$z_{\beta\alpha} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} u_{\beta}^*(x, y, z)zu_{\alpha}(x, y, z)dV. \quad (15.60)$$

Wir vernachlässigen hier einfachheitshalber den Spin des Elektrons und können daher den Anfangszustand $u_{\alpha}(x, y, z)$ des Wasserstoffatom durch die drei Quan-

tenzahlen n , l und m_l und den Endzustand $u_\beta(x, y, z)$ durch die drei Quantenzahlen n' , l' und m'_l charakterisieren. Entsprechend diesen drei Freiheitsgraden werden die Auswahlregeln aus drei Bedingungen bestehen.

Wir verwenden nun die Eigenfunktionen $u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)$, welche nach Gl. (11.89) gegeben sind durch

$$u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi) = R_{n,l}(r)\Theta_{l,m_l}(\vartheta)\Phi_{m_l}(\varphi) \quad (15.61)$$

und berechnen entsprechend die Matrixelemente $x_{\beta\alpha}$, $y_{\beta\alpha}$ und $z_{\beta\alpha}$ in Kugelkoordinaten. Mit den Transformationsregeln $x = r \sin \vartheta \cos \varphi$, $y = r \sin \vartheta \sin \varphi$ und $z = r \cos \vartheta$ und dem Volumenelement $dV = r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ erhalten wir

$$x_{\beta\alpha} = \int_0^\infty R_{n',l'}(r)R_{n,l}(r)r^3 dr \int_0^\pi \Theta_{l',m'_l}(\vartheta)\Theta_{l,m_l}(\vartheta) \sin^2 \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} \Phi_{m'_l}^*(\varphi)\Phi_{m_l}(\varphi) \cos \varphi d\varphi, \quad (15.62)$$

$$y_{\beta\alpha} = \int_0^\infty R_{n',l'}(r)R_{n,l}(r)r^3 dr \int_0^\pi \Theta_{l',m'_l}(\vartheta)\Theta_{l,m_l}(\vartheta) \sin^2 \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} \Phi_{m'_l}^*(\varphi)\Phi_{m_l}(\varphi) \sin \varphi d\varphi, \quad (15.63)$$

$$z_{\beta\alpha} = \int_0^\infty R_{n',l'}(r)R_{n,l}(r)r^3 dr \int_0^\pi \Theta_{l',m'_l}(\vartheta)\Theta_{l,m_l}(\vartheta) \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} \Phi_{m'_l}^*(\varphi)\Phi_{m_l}(\varphi) d\varphi. \quad (15.64)$$

Wie bereits erwähnt unterscheiden wir nun die beiden Fälle linear und zirkular polarisierte Strahlung.

Linear polarisierte Strahlung

Beim freien⁵ Wasserstoffatom ist eine einzige Achse ausgezeichnet, die z-Achse. Sie ist durch das Experiment bestimmt, das man an den Atomen durchführt. Im Fall linear polarisierter Strahlung oszilliert das elektrische Feld entlang einer festen Achse und aufgrund den Voraussetzungen, die unserer Näherung zugrunde liegen, können wir es im Volumen, in dem sich das Elektron mit grosser Wahrscheinlichkeit aufhält, als homogen betrachtet werden. Demzufolge ist bzgl. des elektrischen Feldes nur dessen Schwingungsachse ausgezeichnet. Aus diesem Grund ist die z-Achse parallel zum elektrischen Feld zu wählen. Folglich oszilliert der Ladungsschwerpunkt entlang der z-Achse, d.h. es ist nur die Komponente $z_{\beta\alpha}$ des Matrixelements zu betrachten. Damit $z_{\beta\alpha}$ nicht verschwindet, müssen alle drei Faktoren in (15.64) ungleich null sein. Wir betrachten diese nun einzeln:

a) Der erste Faktor (Radial-Abhängigkeit)

Der erste Faktor enthält keine Auswahlregel.

⁵Unter einem freien Atom verstehen wir ein Atom, das nicht in ein Molekül oder in einen Kristall eingebaut ist.

b) *Der dritte Faktor (Azimutwinkel-Abhängigkeit)*

Nach (11.22) ist die Funktion $\Phi_{m_l}(\varphi)$ gegeben durch

$$\Phi_{m_l}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\varphi}. \quad (15.65)$$

Somit ergibt sich für den dritten Faktor

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \Phi_{m'_l}^*(\varphi) \Phi_{m_l}(\varphi) d\varphi &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(-m'_l+m_l)\varphi} d\varphi \\ &= \begin{cases} 0, & m'_l \neq m_l, \\ 1, & m'_l = m_l. \end{cases} \end{aligned} \quad (15.66)$$

Demzufolge erhalten wir folgende notwendige Bedingung für einen elektrischen Dipolübergang bei linear polarisierter Strahlung

$$\Delta m_l = 0. \quad (15.67)$$

c) *Der zweite Faktor für $m'_l = m_l$ (Polarwinkel-Abhängigkeit)*

Nach (11.36) ist die Funktion $\Theta_{l,m_l}(\vartheta)$ gegeben durch

$$\Theta_{l,m_l}(\vartheta) = \underbrace{\frac{2l+1}{2} \left(\frac{(l-|m_l|)!}{(l+|m_l|)!} \right)^{1/2}}_{\equiv N_{l,m_l}} P_l^{m_l}(\cos \vartheta), \quad (15.68)$$

wobei wir den Vorfaktor mit N_{l,m_l} bezeichnen. Somit ergibt sich für den zweiten Faktor

$$\begin{aligned} \int_0^\pi \Theta_{l',m'_l}(\vartheta) \Theta_{l,m_l}(\vartheta) \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \\ &= N_{l',m_l} N_{l,m_l} \int_0^\pi P_{l'}^{m_l}(\cos \vartheta) P_l^{m_l}(\cos \vartheta) \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \\ &= N_{l',m_l} N_{l,m_l} \int_{-1}^1 P_{l'}^{m_l}(x) x P_l^{m_l}(x) dx, \end{aligned} \quad (15.69)$$

wobei wir im letzten Schritt die Substitution $x = \cos \vartheta$ vorgenommen haben. Wir verwenden nun eine für die zugeordneten Legendre-Polynome $P_l^{m_l}(x)$ geltende Rekursionsformel, welche gegeben ist durch

$$x P_l^{m_l}(x) = \frac{l+m_l}{2l+1} P_{l-1}^{m_l}(x) - \frac{l+1-m_l}{2l+1} P_{l+1}^{m_l}(x). \quad (15.70)$$

Einsetzen in (15.69) ergibt

$$\begin{aligned} \int_0^\pi \Theta_{l',m'_l}(\vartheta) \Theta_{l,m_l}(\vartheta) \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \\ &= N_{l',m_l} N_{l,m_l} \left(\frac{l+m_l}{2l+1} \int_{-1}^1 P_{l'}^{m_l}(x) P_{l-1}^{m_l}(x) dx \right. \\ &\quad \left. - \frac{l+1-m_l}{2l+1} \int_{-1}^1 P_{l'}^{m_l}(x) P_{l+1}^{m_l}(x) dx \right). \end{aligned} \quad (15.71)$$

Mit Hilfe der Orthogonalitätsbedingung (11.35) für die zugeordneten Legendre-Polynome wird klar, dass dieser Ausdruck nur dann nicht verschwindet, wenn $l' = l - 1$ oder $l' = l + 1$. Demzufolge erhalten wir folgende weitere notwendige Bedingung für einen elektrischen Dipolübergang bei linear polarisierter Strahlung

$$\Delta l = \pm 1. \quad (15.72)$$

Wir fassen zusammen:

Bei linear polarisierter einfallender Strahlung lauten die Auswahlregeln für einen elektrischen Dipolübergang beim Wasserstoffatom

$$\Delta m_l = 0, \quad (15.73)$$

$$\Delta l = \pm 1, \quad (15.74)$$

$$\Delta n \text{ beliebig.} \quad (15.75)$$

Es sei an dieser Stelle bemerkt, dass die Auswahlregeln $\Delta m_l = 0$ und $\Delta l = \pm 1$ für jedes kugelsymmetrische Potential gelten, da sie aus den Funktionen $\Phi_{m_l}(\varphi)$ und $\Theta_{l,m_l}(\vartheta)$ folgen.

Zirkular polarisierte Strahlung

Betrachtet man eine Momentaufnahme der elektrischen Feldvektoren \vec{E} für zirkular polarisierte Wellen, so liegen diese auf einer Schraubenlinie (Helix). Bei einer rechtszirkularen Welle liegen die Spitzen der Vektoren auf einer Rechtsschraube und bei einer linkszirkularen Welle auf einer Linksschraube. Die ausgezeichnete Achse bei zirkularer Strahlung ist demzufolge parallel zur Ausbreitungsrichtung. Aus diesem Grund ist die z-Achse parallel zur Ausbreitungsrichtung zu wählen. Die Vektoren \vec{E} sind parallel zur xy-Ebene. In einer gegebenen Ebene $z = \text{konstant}$ wird dann ein rotierender Vektor \vec{E} von konstantem Betrag E_0 festgestellt. Blickt man der Welle entgegen, dann dreht sich \vec{E} bei der rechtszirkularen Welle im Uhrzeigersinn und bei der linkszirkularen Welle im Gegenuhrzeigersinn (vgl. Abb. 15.4).

Wir betrachten nun das Wasserstoffatom bei $z = 0$ und setzen für die harmonisch oszillierenden Komponenten E_x und E_y des elektrischen Feldes \vec{E} für eine links- bzw. rechtszirkuläre Welle, welche sich entlang der positiven z-Achse bewegt

$$E_x^{\circlearrowleft} = E_0 \cos(\omega t), E_y^{\circlearrowleft} = E_0 \sin(\omega t) \text{ bzw.} \quad (15.76)$$

$$E_x^{\circlearrowright} = E_0 \cos(\omega t), E_y^{\circlearrowright} = -E_0 \sin(\omega t). \quad (15.77)$$

Aus Symmetriegründen muss die Drehung von \vec{E} das Atom in einen nichtstationären Zustand bringen, bei dem der Erwartungswert des elektrischen Dipolmoments in der xy-Ebene liegt und bei konstantem Betrag rotiert. Wir nehmen nun an, dass die Bohrsche Frequenzbedingung (15.44) erfüllt sei. Dann gilt

nach (15.35) bei gleichen Koeffizienten in der Linearkombination von Anfangs- und Endzustand für die linkszirkulare Welle

$$\langle qx \rangle = q|x_{\beta\alpha}| \cos(\omega_{\beta\alpha}t + \delta), \quad (15.78)$$

$$\langle qy \rangle = q|y_{\beta\alpha}| \sin(\omega_{\beta\alpha}t + \delta) = q|y_{\beta\alpha}| \cos(\omega_{\beta\alpha}t + \delta - \pi/2). \quad (15.79)$$

Der Phasenwinkel δ soll dabei andeuten, dass die Drehung des Erwartungswerts des Dipolmoments nicht notwendigerweise in Phase ist mit der Drehung von \vec{E} . Aus Symmetriegründen müssen die Amplituden von $\langle qx \rangle$ und $\langle qy \rangle$ gleich sein und $\langle qx \rangle$ und $\langle qy \rangle$ sich als Realteil der selben komplexen Zahl darstellen lassen

$$\langle qx \rangle \text{ ist der Realteil von } qx_{\beta\alpha}e^{i(\omega_{\beta\alpha}t+\delta)}, \quad (15.80)$$

$$\langle qy \rangle \text{ ist der Realteil von } qy_{\beta\alpha}e^{i(\omega_{\beta\alpha}t+\delta)}e^{-i\pi/2} \quad (15.81)$$

und demzufolge ergibt sich für die linkszirkulare Welle die Bedingung $x_{\beta\alpha} = -iy_{\beta\alpha}$. Für die rechtszirkulare Welle erhält man analog die Bedingung $x_{\beta\alpha} = iy_{\beta\alpha}$. Eine notwendige Bedingung, dass nun $x_{\beta\alpha}$ und $y_{\beta\alpha}$ nicht verschwinden, ergibt sich aus (15.62) und (15.63). Die Integrale über r und ϑ stimmen überein und wir können schreiben

$$x_{\beta\alpha} = C \int_0^{2\pi} \Phi_{m'_l}^*(\varphi) \Phi_{m_l}(\varphi) \cos \varphi d\varphi, \quad (15.82)$$

$$y_{\beta\alpha} = C \int_0^{2\pi} \Phi_{m'_l}^*(\varphi) \Phi_{m_l}(\varphi) \sin \varphi d\varphi \quad (15.83)$$

mit

$$C = \int_0^\infty R_{n',l'}(r) R_{n,l}(r) r^3 dr \int_0^\pi \Theta_{l',m'_l}(\vartheta) \Theta_{l,m_l}(\vartheta) \sin^2 \vartheta d\vartheta. \quad (15.84)$$

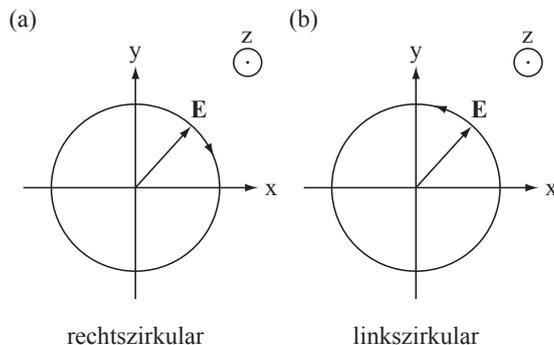


Abb. 15.4: Querschnitt einer (a) rechtszirkular und (b) linkszirkular polarisierten Welle für eine Welle mit Ausbreitungsrichtung entlang der positiven z -Achse: Der elektrische Feldvektor \vec{E} dreht sich im Uhrzeiger- bzw. Gegenuhreigersinn.

Einsetzen von (15.65) ergibt

$$\begin{aligned} x_{\beta\alpha} &= \frac{C}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(-m'_l+m_l)\varphi} \frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2} d\varphi \\ &= \frac{C}{4\pi} \int_0^{2\pi} \left(e^{i(-m'_l+m_l+1)\varphi} + e^{i(-m'_l+m_l-1)\varphi} \right) d\varphi, \end{aligned} \quad (15.85)$$

$$\begin{aligned} y_{\beta\alpha} &= \frac{C}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(-m'_l+m_l)\varphi} \frac{e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}}{2i} d\varphi \\ &= \frac{C}{4\pi i} \int_0^{2\pi} \left(e^{i(-m'_l+m_l+1)\varphi} - e^{i(-m'_l+m_l-1)\varphi} \right) d\varphi. \end{aligned} \quad (15.86)$$

Demzufolge existieren nur zwei Fälle, für die $x_{\beta\alpha}$ und $y_{\beta\alpha}$ nicht verschwinden

$$-m'_l + m_l + 1 = 0 \Rightarrow \Delta m_l = +1, \quad (15.87)$$

$$-m'_l + m_l - 1 = 0 \Rightarrow \Delta m_l = -1. \quad (15.88)$$

$\Delta m_l = +1$ entspricht $x_{\beta\alpha} = iy_{\beta\alpha}$, d.h. einer rechtszirkularen Welle, die sich längs der z-Achse fortpflanzt und $\Delta m_l = -1$ entspricht $x_{\beta\alpha} = -iy_{\beta\alpha}$, d.h. einer linkszirkularen Welle, die sich längs der z-Achse fortpflanzt.

Analog zum linear polarisierten Fall ergeben sich die weiteren Auswahlregeln zu $\Delta l = \pm 1$ und Δn beliebig.

Wir fassen zusammen:

Bei zirkular polarisierter einfallender Strahlung lauten die Auswahlregeln für einen elektrischen Dipolübergang beim Wasserstoffatom

$$\Delta m_l = \pm 1, \quad (15.89)$$

$$\Delta l = \pm 1, \quad (15.90)$$

$$\Delta n \text{ beliebig.} \quad (15.91)$$

Literaturverzeichnis

- [1] F. Pedrotti, L. Pedrotti, W. Bausch, und H. Schmidt, *Optik für Ingenieure, Grundlagen*, Springer, Berlin Heidelberg New York, 2005.
- [2] A.H. Compton, Phys. Rev. **21**, 483 (1923).
- [3] http://www.satgeo.de/satgeo/quicklooks/methoden/fe_physik.htm, 27.10.2010.
- [4] <http://de.wikipedia.org/wiki/Sonne>, 27.10.2010.
- [5] <http://de.wikipedia.org/wiki/Sonnenradius>, 27.10.2010.
- [6] <http://de.wikipedia.org/wiki/Emissionsgrad>, 27.10.2010.
- [7] <http://www.periodensystem.info/download/>, 22.02.2011.
- [8] H. Haken, und H. Wolf, *Atom- und Quantenphysik, Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, Springer, Berlin Heidelberg New York, 2004.
- [9] <http://www2.selu.edu/Academics/Faculty/delbers/emission-spectra-1.jpg>, 14.01.2011.
- [10] F. Schwabl, *Quantenmechanik (QM I), Eine Einführung*, Springer, Berlin Heidelberg New York, 2002.
- [11] A. Goldberg, H.M. Schey, und J.L. Schwartz, American Journal of Physics **35**, 177 (1967).
- [12] J. Jackson, *Klassische Elektrodynamik*, de Gruyter, Berlin, 2006.