

Vorlesung 20:

Roter Faden:

Auswahlregeln

Folien auf dem Web:

<http://www-ekp.physik.uni-karlsruhe.de/~deboer/>

Siehe auch:

<http://www.uni-stuttgart.de/ipf/lehre/online-skript/>

Auswahlregeln für Photonemission

Auswahlregel	Bemerkung
$\Delta l = \pm 1$ für Eielektronenatome	gilt streng
$\Delta(\sum l_i) = \pm 1$ für Mehrelektronenatome bei LS - Kopplung	gerade Zustände kombinieren nur mit ungeraden Zuständen und umgekehrt
$\Delta m = 0, \pm 1$	$\Delta m = 0$: linear polarisiertes Licht $\Delta m = \pm 1$: σ^+ bzw. σ^- zirkular polarisiertes Licht
$\Delta s = 0$	gilt für leichte Atome; bei schweren Atomen gibt es aufgrund der starken Spin-Bahn-Kopplung Ausnahmen: Interkombinationslinien.
$\Delta j = 0, \pm 1$	$j = 0 \rightarrow j = 0$ ist verboten

Photon Emission und Absorption

E.M Welle $\Psi \propto \exp(i(k \cdot r - \omega t))$ zum Zeitpunkt $t=0$:

$\Psi \propto \exp(ik \cdot r) \approx 1 + k \cdot r + \dots$ mit $k=10^5/\text{cm}$ für sichtbares Licht und $r=10^{-8}\text{cm}$, so $kr \approx 10^{-3}$. D.h. e.m. Welle kann als konstantes Feld betrachtet werden.

Potential der Atome: $\Phi(r) = \sum q_i / (r - r_i) = 0$ für neutrale Atome auf großem Abstand.

Jedoch bei kleinen Abständen spielt Abstand r_i der Ladungen eine Rolle. Mache Multipolentwicklung:

er_i = Dipolbeitrag

er_i^2 = Quadrupolbeitrag usw.

Dipol dominant (wenn es kein verbotener Übergang ist) und der Erwartungswert des Dipoloperators gibt Wahrscheinlichkeit für Photon Absorption und Emission.

Dipolmoment eines stabilen Zustandes mit Wellenfkt. Ψ

Erwartungswert des Dipoloperators:

$$-\langle c | e\hat{\mathbf{r}} | c \rangle = -e \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{r}} \Psi(\mathbf{r}) dV .$$

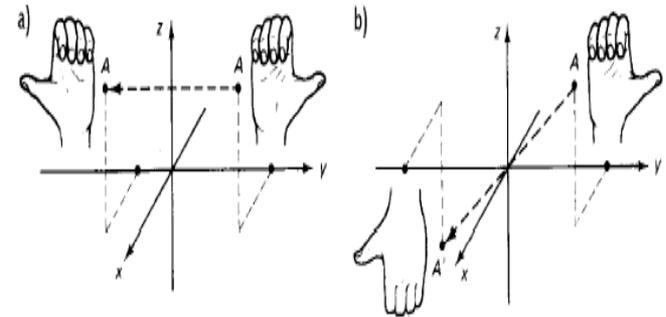
Erwartungswert des Dipoloperators im Spiegel:

$$\begin{aligned} C &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{r}} \Psi(\mathbf{r}) dV \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(-\mathbf{r}) - \hat{\mathbf{r}} \Psi(-\mathbf{r}) dV \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \alpha \Psi^*(\mathbf{r}) - \hat{\mathbf{r}} \alpha \Psi(\mathbf{r}) dV \\ &= -\alpha^2 \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{r}} \Psi(\mathbf{r}) dV \\ &= -C \end{aligned}$$

Der Paritätsoperator \hat{P} erzeugt eine Punktspiegelung der Ortskoordinaten am Ursprung:

$$\hat{P}\psi(\vec{x}, t) := \psi(-\vec{x}, t) \quad (4.1)$$

Man beachte den Unterschied von Spiegelung a) und Parität b)



Parität kann durch Spiegelung und anschließende Drehung ersetzt werden.

Daher $C=0$, d.h. Dipolmoment einer Wellenfkt. mit Parität als guter QZ = 0
Daher keine Strahlung stabiler Atomzustände!

Parität der Wellenfunktion

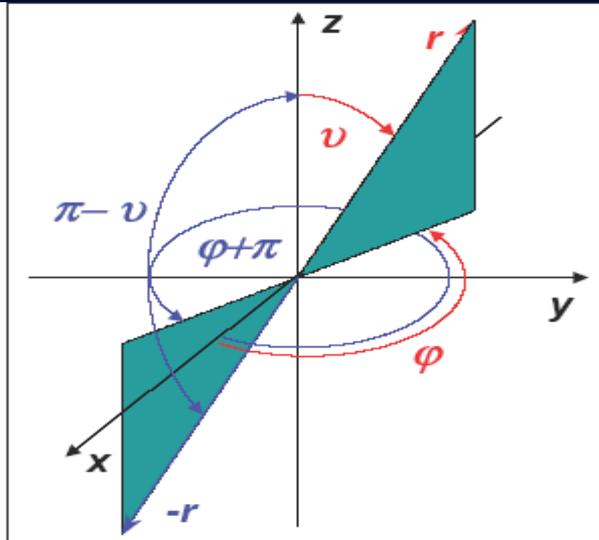


Abbildung 6.9: Veränderung der Polarkoordinaten bei Raumspiegelung.

$$\vartheta \rightarrow \pi - \vartheta \quad \varphi \rightarrow \varphi + \pi$$

$$Y_l^m(\pi - \vartheta, \varphi + \pi) \rightarrow (-1)^l Y_l^m(\vartheta, \varphi)$$

Parität der Wellenfkt. der Eielektronenzustände daher $(-1)^l$

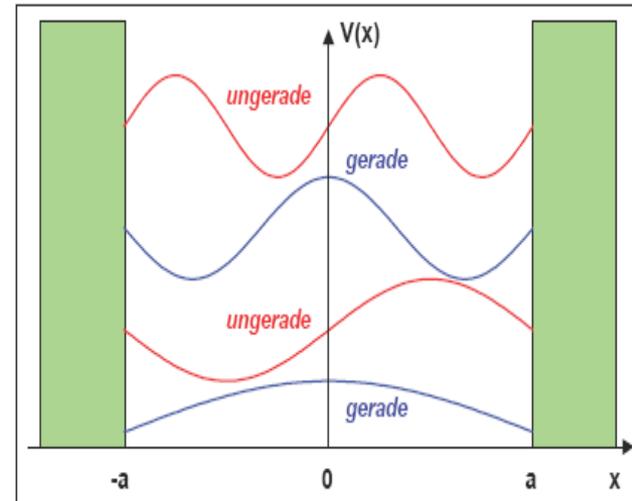


Abbildung 6.8: Eigenfunktionen gerader und ungerader Parität im Fall des eindimensionalen Potenzialtopfs unendlicher Tiefe.

Erwartungswert des Dipoloperators einer Wellenfkt. = 0 bedeutet keine Strahlung, d.h. stationäre Zustände strahlen nicht.

Jedoch Übergänge von Ψ_1 nach Ψ_2 möglich wenn die Parität sich ändert. $(\alpha_1 = -\alpha_2 \rightarrow C=C)$

Paritätsauswahlregel

Ein Paritätswechsel ist daher nur dann möglich, wenn l_i gerade und l_k ungerade ist bzw. umgekehrt. Das bedeutet, dass sich *die Bahndrehimpulsquantenzahl bei einem erlaubten Dipolübergang um eine ungerade Zahl ändern muss*. Dieser Sachverhalt wurde von **O. Laporte** zum ersten Mal festgehalten. Er heißt deshalb auch *Laporte'sches Gesetz*.¹⁶ Da mit dem Übergang eine Veränderung des Bahndrehimpulses von $\hbar\Delta l$ mit $\Delta l = \dots, -5, -3, -1, 1, 3, 5, \dots$ einhergeht und der Drehimpuls eines einzelnen Photon $\pm\hbar$ ist, kann sich der Drehimpuls des Atoms bei Emission oder Absorption eines Photons um höchstens $\pm\hbar$ ändern. Damit erhalten wir die Paritätsauswahlregel:

Es sind nur solche Übergänge erlaubt, bei denen die Drehimpulsquantenzahl l die Auswahlregel

$$\Delta l = l_i - l_k = \pm 1 . \quad (6.4.22)$$

erfüllt.

Andere Herleitung des Paritätsauswahlregel

Annahme: Parität ist gute QZ (erwartet, da Paritätsoperator mit H kommutiert.)

Dies stimmt tatsächlich für elektromagn. Wechselwirkung, aber gilt nicht allgemein, z.B. nicht für schwache WW wie Zerfall radioaktiver Kernen oder Zerfall der Myonen.

Wenn Parität erhalten, dann muss Parität vor und nach Abstrahlung identisch sein, d.h. $P_{\text{vor}} = P_{\text{nach}} P_{\gamma}$ (P=multiplikative QZ!)

Photon hat Parität -1 (E-Feld = Vektor, ändert Vorzeichen unter Spiegelung).

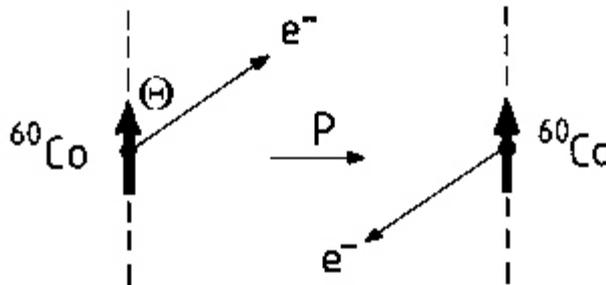
Daher muss Atom nach Abstrahlung Parität ändern. Drehimpulserhaltung besagt dass $\Delta l \max. 1$, denn Bahndrehimpuls bei Dipolstrahlung 0 und Spin des Photons $\max. 1\hbar$. (Bei höheren Multipolen auch Bahndrehimpuls!)

Frau Wu's Experiment

\mathcal{P} -Verletzung der schwachen Wechselwirkung wurde 1957 von Wu et al. erstmals in der Reaktion:

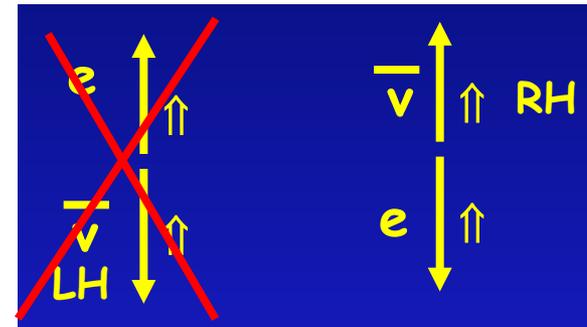


nachgewiesen.



$$j = 5 \quad j = 4 + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}$$

$$\vec{p} = 0 \quad \vec{p} = 0 + \vec{p}_e - \vec{p}_{\bar{\nu}_e}$$

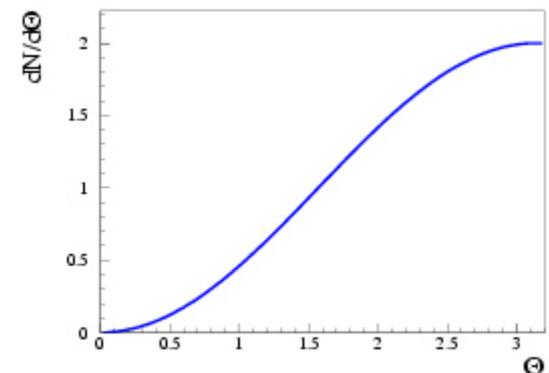


Die Winkel-Verteilung der Elektronen hat die Form:

$$I(\Theta) = 1 - \frac{v_e}{c} \cos \Theta$$

d.h. die Elektronen werden bevorzugt entgegengesetzt zur Spin-Richtung des ${}^{60}\text{Co}$ emittiert.

Diese "forward-backward asymmetry" verletzt die Paritäts-Erhaltung.



Extravaganzen der schwachen Wechselwirkung



Neutrinos sind Vampire,
d.h. sie haben kein Spiegelbild!
Oder anders gesagt:
Sie kommen nur linkshändig vor,
d.h. Spin antiparallel zur Flugrichtung.
Bei Spiegelung werden sie rechtshändig.

Antineutrinos sind immer rechtshändig.
Dies gilt nur für masselose Teilchen.
Bei massiven Teilchen kann man die
bei einem Lorenztrafo überholen und
dann ändern sie ihre Helizität oder
Händigkeit.

Auswahlregel für magnetische QZ.

Nachdem wir unter Benutzung der Paritätseigenschaften die Auswahlregel für den Bahndrehimpuls l abgeleitet haben, wollen wir uns jetzt den Auswahlregeln für die magnetische Quantenzahl m zuwenden. Dazu ist es sinnvoll, die der Kugelsymmetrie angepassten Matrixelemente

$$M_z = e \langle i|\hat{z}|k \rangle \quad (6.4.23)$$

$$M_+ = (M_x + iM_y) = e (\langle i|\hat{x}|k \rangle + i\langle i|\hat{y}|k \rangle) \quad (6.4.24)$$

$$M_- = (M_x - iM_y) = e (\langle i|\hat{x}|k \rangle - i\langle i|\hat{y}|k \rangle) \quad (6.4.25)$$

zu betrachten. Die Abhängigkeit der Eigenfunktionen des Hamilton-Operators vom Winkel φ ist für ein kugelsymmetrisches Potenzial gegeben durch¹⁸

$$\begin{aligned} \Psi(\varphi) &= e^{im\varphi} \longrightarrow \\ x &= r \sin \vartheta \cos \varphi \\ y &= r \sin \vartheta \sin \varphi \\ z &= r \cos \vartheta \end{aligned} \quad \begin{aligned} M_z &\propto \int_0^{2\pi} e^{i(m_k - m_l)\varphi} d\varphi \\ M_+ &\propto \int_0^{2\pi} e^{i(m_k - m_l)\varphi} (\cos \varphi + i \sin \varphi) d\varphi = \int_0^{2\pi} e^{i(m_k - m_l + 1)\varphi} d\varphi \\ M_- &\propto \int_0^{2\pi} e^{i(m_k - m_l)\varphi} (\cos \varphi - i \sin \varphi) d\varphi = \int_0^{2\pi} e^{i(m_k - m_l - 1)\varphi} d\varphi . \end{aligned}$$

Polarisation des emittierten Lichts

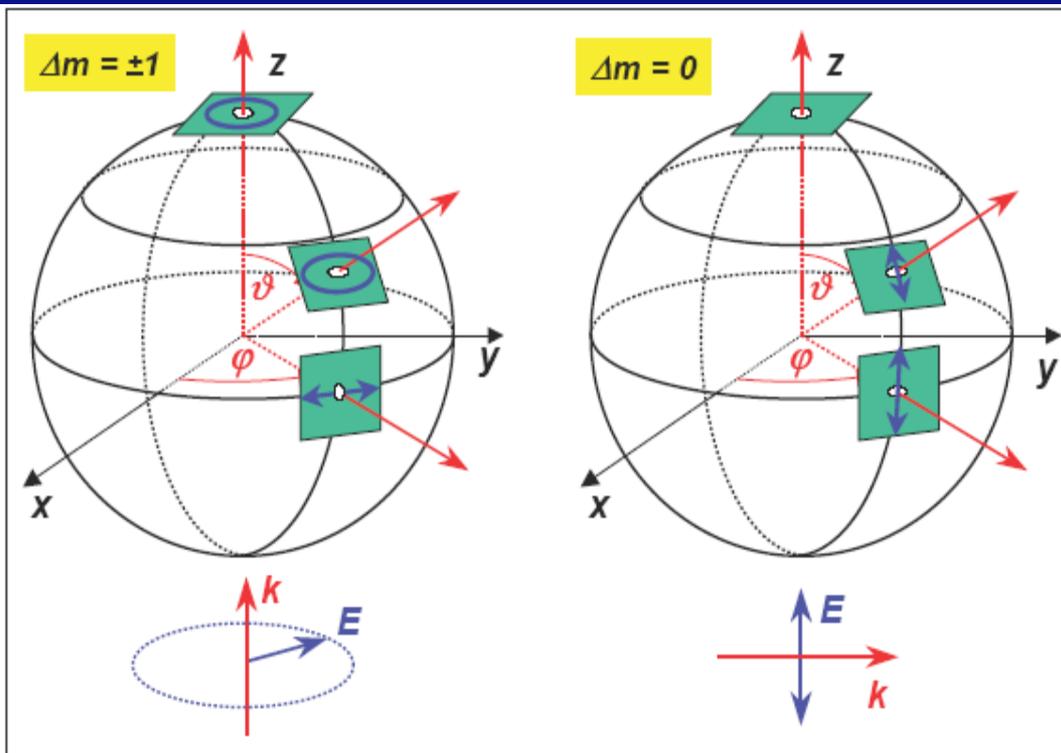
$M_z = 0$ außer für $m_i = m_k$ d.h. $\Delta m = 0$

$M_+ = 0$ außer für $m_i = m_k + 1$ d.h. $\Delta m = +1$.

$M_- = 0$ außer für $m_i = m_k - 1$ d.h. $\Delta m = -1$.

Im Falle von $\Delta m = \pm 1$ (links) erhalten wir eine Strahlungscharakteristik, wie sie von in der (x,y) -Ebene rotierenden Dipolen erzeugt wird. Entlang der z -Achse (longitudinale Beobachtungsrichtung) führt dies zu links bzw. rechtszirkular polarisiertem Licht. In transversaler Beobachtungsrichtung, d.h. in der (x,y) -Ebene, erhalten wir linear polarisiertes Licht.

Für $\Delta m = 0$ (rechts) haben wir es mit der Strahlungscharakteristik eines schwingenden Dipols parallel zur z -Achse zu tun. Das Licht ist linear entlang z polarisiert. Bei longitudinaler Beobachtung erfolgt keine Abstrahlung.



$\Delta m = \pm 1$ zirkular polarisiertes Licht
 $\Delta m = 0$ linear polarisiertes Licht

Winkelabhängigkeit des abgestrahlten Lichts

$\Delta m = \pm 1$

$\Delta m = 0$

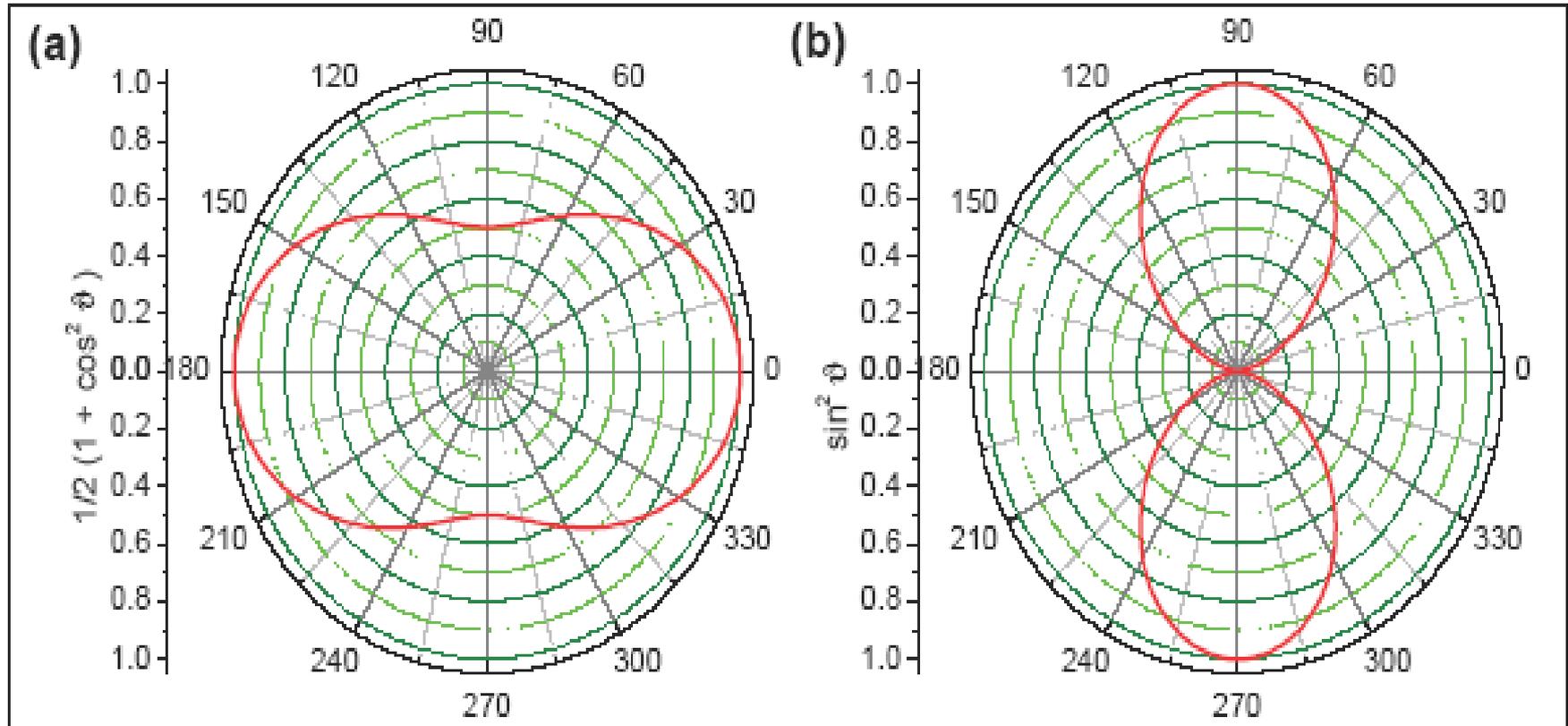
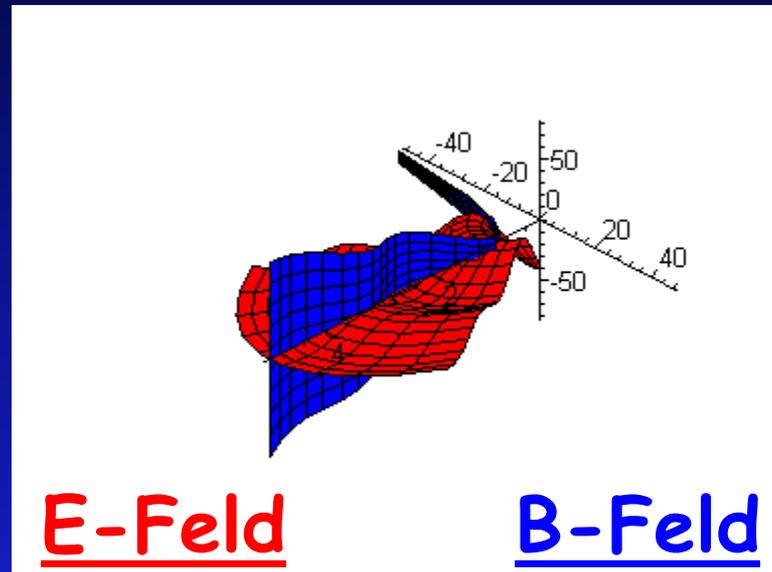


Abbildung 6.11: Intensität des abgestrahlten Lichts als Funktion des Winkels ϑ , den die Beobachtungsrichtung mit der Richtung des Magnetfelds einschließt. (a) Für senkrecht zur Feldrichtung rotierende Dipole und (b) für einen entlang der Feldrichtung oszillierenden Dipol.

Dipolabstrahlung senkrecht zur Achse



E-Feld in einer Ebene, d.h. Licht ist polarisiert, entweder zirkular (=Überlagerung von E_x+iE_y) oder linear (E-Ebene konstant)

Polarisation beim Zeeman-Effekt

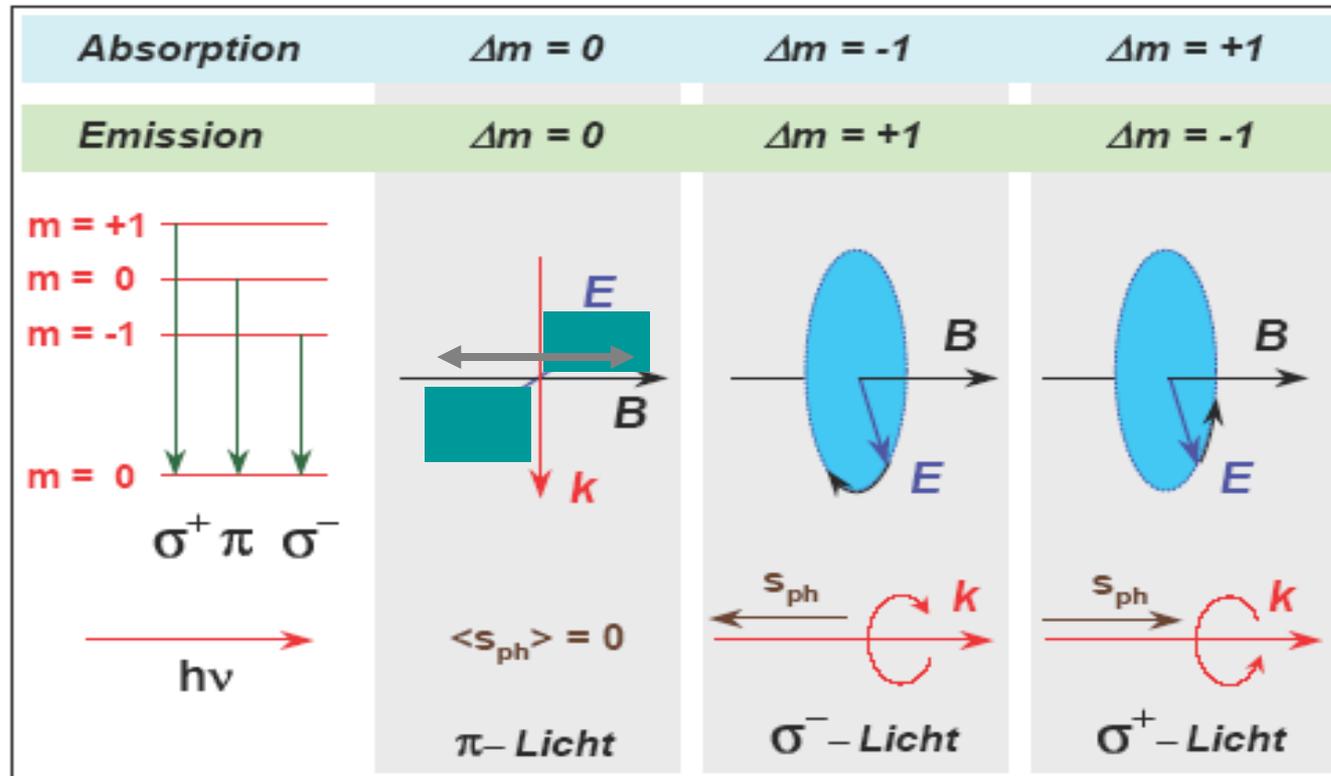


Abbildung 6.12: Emission und Absorption beim normalen Zeeman-Effekt. Links sind die möglichen Übergänge gezeigt, rechts sind die entsprechenden klassischen Dipole mit der Art des emittierten Lichts abgebildet. s_{ph} und k bezeichnen den Spin und Ausbreitungsvektor des Photons. Bei Beobachtung parallel zur Magnetfeldrichtung kann man nur σ^+ und σ^- Licht beobachten. Bei Beobachtung senkrecht zur Magnetfeldrichtung beobachtet man drei linear polarisierte Komponenten, wobei sich für $\Delta m = \pm 1$ das linear polarisierte Licht aus einer Überlagerung von σ^+ und σ^- Licht ergibt.

Auswahlregel für den Spin-QZ bei einem Elektron

Bisher haben wir den Elektronenspin außer Acht gelassen. Bei Atomen mit nur einem Elektron in einer nicht gefüllten Schale (z.B. Wasserstoffatom oder Alkalimetalle) ist der Betrag des Spins immer $|s| = \sqrt{s(s+1)} \hbar = \sqrt{3/4} \hbar$ und deshalb kann sich auch bei optischen Übergängen dieser Betrag nicht ändern. Wir erhalten deshalb für die Spinquantenzahl die Auswahlregel

Für Übergänge $E_i \rightarrow E_k$ erhalten wir folgende Auswahlregel für die Spinquantenzahl s :

$$\Delta s = s_i - s_k = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 . \quad (6.4.40)$$

Das gleiche Ergebnis erhält man, wenn man zugrunde legt, dass das Übergangsmatrixelement keinen Spin-Operator enthält. Es ist deshalb null, es sei denn der Spinanfangs- und Spinenzustand sind identisch. Dies folgt unmittelbar aus der Orthogonalität der Spin-Funktionen. Optische Übergänge können den Spin also nicht flippen.

Auswahlregel für den Spin-QZ bei mehr Elektronen

Bei Atomen mit zwei Elektronen (z.B. Helium-Atom) hängen die Wellenfunktionen von den Koordinaten $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ der beiden Elektronen ab. Das Dipolmatrixelement kann damit als

$$M_{ik} = e \int \Psi_i^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) \Psi_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) dV_1 dV_2 \quad (6.4.41)$$

definiert werden, wobei jetzt über die 6 Koordinaten der beiden Elektronen integriert werden muss. Weil die beiden Elektronen ununterscheidbar sind, darf sich das Dipolmatrixelement nicht ändern, wenn wir die Koordinaten der beiden Elektronen vertauschen. Bei einem Singulettzustand ist der Ortsanteil $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ der Wellenfunktion symmetrisch gegen Elektronenvertauschung, bei einem Triplettzustand antisymmetrisch (siehe Kapitel 7). Das Matrixelement ist deshalb nur dann unabhängig von einer Vertauschung der Koordinaten, wenn Anfangs- und Endzustand entweder beide symmetrische oder beide antisymmetrische Ortsfunktionen besitzen. Übergänge zwischen Singulett- und Triplettzustand sind also verboten, d.h. wir erhalten die Auswahlregel $\Delta s = 0$.¹⁹

Auswahlregel für den Spin-QZ bei mehr Elektronen

Obwohl sich der Betrag des Gesamtspins bei einem erlaubten Dipolübergang nicht ändert, so kann sich seine Richtung relativ zum Bahndrehimpuls ändern. Für die Quantenzahl j des Gesamtdrehimpulses $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ erhält man daher die erweiterte Auswahlregel

Für Übergänge $E_i \rightarrow E_k$ mit $\Delta j = j_i - j_k$ erhalten wir folgende Auswahlregel für die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses j :

$$\Delta j = 0, \pm 1 \quad \text{aber} \quad j = 0 \not\rightarrow j = 0 . \quad (6.4.42)$$

weil bei $\Delta s = 0$ die notwendige Änderung $\Delta l = \pm 1$ durch eine entgegengesetzte Änderung $\Delta m_s = \mp 1$ kompensiert werden kann (siehe Abb. 6.13).

Es gibt also z.B. einen erlaubten Übergang mit $\Delta j = 0$ vom Zustand $p_{3/2} (l = 1, m_s = +1/2)$ nach $d_{3/2} (l = 2, m_s = -1/2)$.

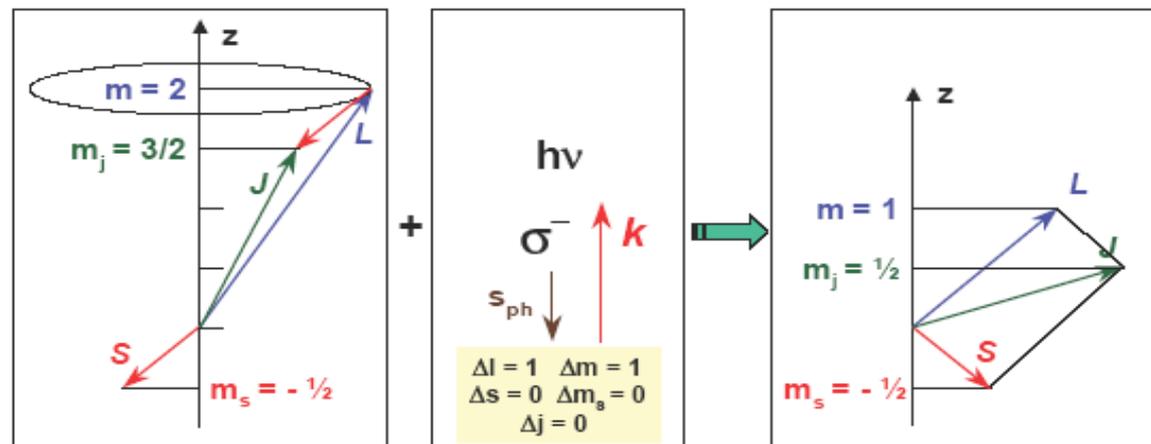


Abbildung 6.13: Bei optischen Übergängen bleibt bei LS-Kopplung die Spinquantenzahl s erhalten. Gezeigt ist ein Übergang, bei dem $\Delta j = 0$.

Zusammenfassung

- Die Übergangswahrscheinlichkeit vom Zustand E_i nach E_k ist gegeben durch das Dipolmatrixelement

$$M_{ik} = e \int \Psi_i^* \mathbf{r} \Psi_k dV,$$

das die Wellenfunktionen der beteiligten Atomzustände enthält. M_{ik} stellt den quantenmechanischen Mittelwert des klassischen Dipolmoments $\mathbf{p}_{el} = e \cdot \mathbf{r}$ dar.

- Für elektrische Dipolübergänge gelten folgende Auswahlregeln:

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = 0, \pm 1, \quad \Delta j = 0, \pm 1 (j = 0 \nleftrightarrow j = 0), \quad \Delta s = 0.$$

- Neben den elektrischen Dipolübergängen gibt es noch Übergänge höherer Ordnung (z.B. elektrische Quadrupolübergänge, magnetische Dipolübergänge) und Mehrphotonen-Übergänge, deren Wahrscheinlichkeiten allerdings um mehrere Größenordnungen kleiner sind.

Zum Mitnehmen

Auswahlregeln für Absorption und Emission von Photonen bestimmt durch Ladungsverteilung im Atom. Dipolstrahlung ergibt erlaubte Übergänge und Übergangsregeln bestimmt durch Paritäts- und Drehimpulserhaltung