Dipolübergänge

3.8. Elektrische Dipolübergänge

Diese werden durch den Term

$\langle n,0|\vec{j}_0|0,m\rangle$ in (*) beschrieben.

Mit $\vec{P} = \sum_i \vec{p}_i$ (Gesamtimpuls)

und $\vec{X} = \sum_i \vec{r}_i$ (Schwerpunkt)

lautet die Bewegungsgleichung für den Schwerpunkt

$$\frac{\vec{P}}{m} = \frac{i}{\hbar}[H_0, \vec{X}] \quad \Rightarrow$$

$$\langle n,0|\vec{j}_0|0,m\rangle = \langle n,0|\frac{\vec{P}}{m}|0,m\rangle$$

$$= \frac{i}{\hbar}\langle n,0|[H_0,\vec{X}]|0,m\rangle$$

$$= \frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)\underbrace{\langle n,0|\vec{X}|0,m\rangle}_{=:\vec{d}_{nm}\cdot\frac{1}{e}}$$

$$=: \frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)\,\vec{d}_{nm}\cdot\frac{1}{e}$$

$$\boxed{\vec{d}_{nm} = e \cdot \langle n,0 | \vec{x} | 0,m \rangle}$$ Dipolmatrixelement

Für die in ein Raumwinkelelement $d\Omega$ abgestrahlte Leistung von Photonen mit Polarisation λ gilt dann

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{dP_\lambda}{d\Omega} &= \frac{\omega^2 e^2}{2\pi c^3} \left| \langle n,0 | \vec{j}_0 \cdot \vec{\varepsilon}^{\,*}_{\vec{k},\lambda} | 0,m \rangle \right|^2 \\ &= \frac{\omega^4}{2\pi c^3} \left| \vec{d}_{nm} \cdot \vec{\varepsilon}^{\,*}_{\vec{k},\lambda} \right|^2 \end{aligned}}$$

- Leistung ist proportional zu ω^4 (ω Frequenz des abgestrahlten Lichts)

- Amplitude ist proportional zur Projektion von $\vec{d}_{nm}$ auf $\vec{\varepsilon}^{\,*}_{\vec{k},\lambda}$, also abhängig von der Polarisation.

- Das Matrixelement $\vec{d}_{nm}$ legt fest, welche Dipolübergänge erlaubt sind (Auswahlregeln).

Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge

(E1)

Übergang kann nur stattfinden, wenn $\vec{d}_{nm} \neq 0$.

$\vec{X} = (X, Y, Z)$; $\vec{d}_{fi} = \langle f | \vec{X} | i \rangle \cdot e$

Anfangs- und Endzustand seien Eigenzustände von $\vec{L}^2$, L_z mit Eigenwerten l, m ;

$\vec{L} = \vec{X} \times \vec{P}$ dann gilt

$[L_z, Z] = 0$, $[L_z, X \pm iY] = \pm (X \pm iY)\hbar$

$$\Rightarrow \quad 0 = \langle l'm' | [L_z, z] | l m \rangle$$

$$\Leftrightarrow \quad 0 = \hbar (m' - m) \langle l'm' | z | l m \rangle \qquad (1)$$

$$\langle l'm' | [L_z, x + iy] | l m \rangle = \hbar (m' - m) \langle l'm' | x + iy | l m \rangle$$

$$= \hbar \langle l'm' | x + iy | l m \rangle$$

$$\Rightarrow \quad \hbar (m' - m - 1) \langle l'm' | x + iy | l m \rangle = 0 \qquad (2)$$

analog

$$\hbar (m' - m + 1) \langle l'm' | x - iy | l m \rangle = 0 \qquad (3)$$

(1), (2), (3) $\Rightarrow$ elektrische Dipolübergänge nur erlaubt für

$m' = m$ oder $m' = m \pm 1$

Auswahlregeln für l:

Es gilt $[\vec{L}^2, [\vec{L}^2, \vec{X}]] = 2\hbar^2 \{\vec{X}, \vec{L}^2\}$

Linke Seite:

$$\langle l'm' | [\vec{L}^2, [\vec{L}^2, \vec{X}]] | lm \rangle$$

$$= \hbar^2 \big(l'(l'+1) - l(l+1) \big) \langle l'm' | [\vec{L}^2, \vec{X}] | lm \rangle$$

$$= \hbar^4 \big(l'(l'+1) - l(l+1) \big)^2 \langle l'm' | \vec{X} | lm \rangle$$

rechte Seite:

$$2\hbar^2 \langle l'm' | \{\vec{X}, \vec{L}^2\} | lm \rangle$$

$$= 2\hbar^4 \big(l'(l'+1) + l(l+1) \big) \langle l'm' | \vec{X} | lm \rangle$$

$$\Rightarrow \langle l'm' | \vec{X} | lm \rangle \underbrace{(l+l')(l+l'+2)\big((l-l')^2 - 1\big)}_{\substack{=0 \text{ für } l' = l \pm 1 \\ \text{oder } l = l' = 0}} = 0$$

$l = l' = 0$ ist nicht erlaubt wegen Parität:

Zustände mit $l = 0$ sind sphärisch symmetrisch,
$\vec{X}$ ist ungerade unter Paritätstransformation P.
Y_{lm} sind Eigenfunktionen des Paritätsoperators
mit Eigenwerten $(-1)^l$:

$$P Y_{lm}(\theta,\phi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta,\phi)$$

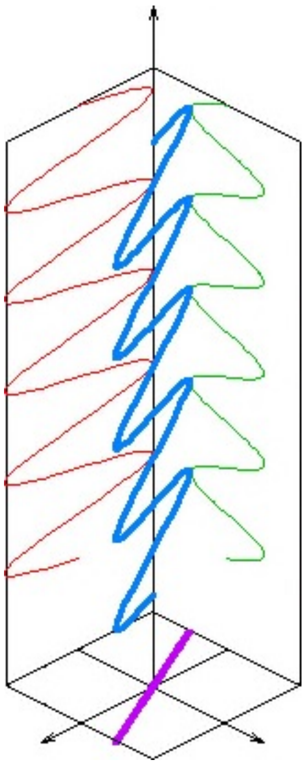
$$\langle 00|\vec{X}|00\rangle = \langle 00|P\vec{X}P|00\rangle$$

$$= -\langle 00|\vec{X}|00\rangle$$

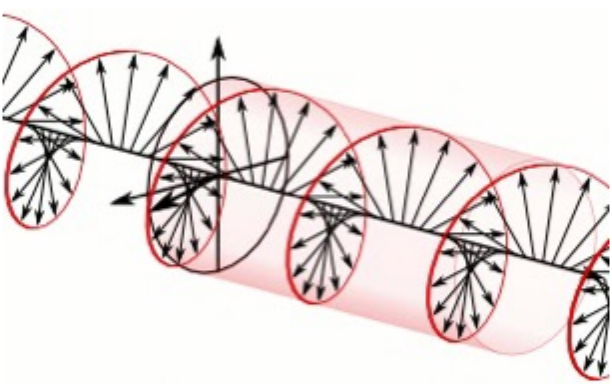
$$\Rightarrow \langle 00|\vec{X}|00\rangle = 0$$

$\rightarrow$ Auswahlregel: $l' = l \pm 1$

Polarisation der emittierten Strahlung



linear polarisiert

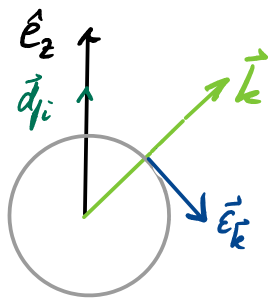


zirkulär polarisiert

Für $m = m'$: nur $\langle l'm' | Z | lm \rangle \neq 0$

$\Rightarrow \vec{d}_{fi} \sim \hat{e}_z$

$\Rightarrow$ keine Strahlung in z-Richtung



(für $\vec{k}$ in z-Richtung wäre $\vec{\varepsilon}_{\vec{k},1} = \hat{e}_x$, $\vec{\varepsilon}_{\vec{k},2} = \hat{e}_y$

$\Rightarrow \vec{d}_{fi} \cdot \vec{\varepsilon}_{\vec{k},\lambda} = 0$)

linear polarisierte Strahlung

Für $m' = m - 1$:

$\langle l'm' | Z | lm \rangle = 0$

$\langle l'm' | X - iY | lm \rangle \neq 0$

$\langle l'm' | X + iY | lm \rangle = 0 \Rightarrow \langle l'm' | X | lm \rangle =$

$-i \langle l'm' | Y | lm \rangle$

$$\Rightarrow \; d_{fi} \sim \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix}$$

analog für $m' = m+1$:

$$\langle l'm' | Z | lm \rangle = 0$$

$$\langle l'm' | X + iY | lm \rangle \neq 0$$

$$\langle l'm' | X - iY | lm \rangle = 0 \;\Rightarrow\; \langle l'm' | X | lm \rangle = +i \langle l'm' | Y | lm \rangle$$

$$\Rightarrow \; d_{fi} \sim \begin{pmatrix} 1 \\ i \\ 0 \end{pmatrix}$$

z. B. für $\vec{k}$ in z-Richtung, $\varepsilon_+, \varepsilon_-$ in x-y-Ebene

zirkulär polarisierte Strahlung

$$\varepsilon_\pm = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (e_x \pm i e_y)$$

Wegen $\Delta l = 1$ sind Dipolübergänge von Niveaus mit großem n und l direkt in den Grundzustand nicht möglich. Der Zerfall in den Grundzustand ist nur stufenweise möglich.