Dipolübergänge: Lebensdauer

Magnetische Dipolübergänge

Elektrische Quadrupolübergänge

Lebensdauer

Die Lebensdauer eines Zustands $|m\rangle$ ist umgekehrt proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit.

Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit, daß ein Photon mit Polarisation λ in den Raumwinkel $d\Omega_k$ abgestrahlt wird:

$|i\rangle$ initial state

$|f\rangle$ final state

$$dw_\lambda = \sum_{\vec{k} \in d\Omega_k} \Gamma_{i \to f;\, k, \lambda}$$

$$= \frac{\omega^3}{2\pi c^3 \hbar} \left| \vec{d}_{fi} \cdot \vec{\varepsilon}^{\,*}_{\vec{k},\lambda} \right|^2 d\Omega_k$$

Für die Lebensdauer müssen wir über die möglichen Polarisationszustände summieren und über das Impulsraum-Winkelelement integrieren:

$$w = \int \sum_\lambda dw_\lambda = \int d\Omega_k \sum_\lambda \frac{\omega^3}{2\pi c^3 \hbar} \left| \vec{d}_{fi} \cdot \vec{\varepsilon}^{\,*}_{\vec{k},\lambda} \right|^2$$

Für die Summe über Polarisationen gilt

$$\sum_\lambda \left(\varepsilon^\alpha_{\vec{k},\lambda} \right)^* \varepsilon^\beta_{\vec{k},\lambda} = \delta_{\alpha\beta} - \frac{k^\alpha k^\beta}{\vec{k}^2}$$

Wir betrachten konkret das H-Atom, Übergang von $2P \to 1S + \gamma$, also

$$|i\rangle = |\overset{n}{2}\,\overset{l}{1}\,\overset{m}{m_z}\rangle \qquad 2P$$

$$|f\rangle = |1\,0\,0\rangle \qquad 1S$$

Berechnung von $\langle 100 | \vec{X} | 21 m_z \rangle$:

Def $|\vec{X}| = r$; $\hat{e}_\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{e}_x \pm i \hat{e}_y)$

Wir können $\vec{X}$ als sphärischen Tensor vom Rang 1 ausdrücken, und damit durch $Y_{lm}(\theta, \varphi)$.

$$\vec{X} = r \Big(\frac{1}{\sqrt{2}} \hat{e}_+ \sin\theta \, e^{-i\varphi} + \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{e}_- \sin\theta \, e^{i\varphi} + \cos\theta \, \hat{e}_z \Big)$$

$$= r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \Big(\hat{e}_+ Y_{1,-1}(\theta, \varphi) - \hat{e}_- Y_{1,1}(\theta, \varphi) + \hat{e}_z Y_{10}(\theta, \varphi) \Big)$$

$Y_{10}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$; $Y_{1,1} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \, e^{i\varphi}$

$$Y_{1,-1} = -Y_{1,1}^*$$

$$e_+ Y_{1,-1} - e_- Y_{1,1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(e_x + i e_y)\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\,(\cos\varphi - i\sin\varphi)$$

$$+ \frac{1}{\sqrt{2}}(e_x - i e_y)\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\,(\cos\varphi + i\sin\varphi)$$

$$= \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,(e_x \sin\theta\cos\varphi + e_y \sin\theta\sin\varphi)$$

$$\int d\Omega\, Y_{lm} Y^*_{l'm'} = \delta_{ll'}\delta_{mm'}$$

$$Y^*_{l,m} = (-1)^m Y_{l,-m}$$

$\underline{1)\ m_z = 0 :}$ Fall $m' = m$ → nur z-Komponente von $\vec{X}$ trägt bei

$$\langle 100 | \vec{X} | 210 \rangle = \hat{e}_z \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle 100 | r \, Y_{10}(\theta,\varphi) | 210 \rangle$$

$$= \underbrace{\hat{e}_z \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int d\Omega \, Y_{00}^* Y_{10} Y_{10}}_{\frac{1}{\sqrt{3}}} \cdot \underbrace{\int_0^\infty dr \, r^3 R_{10}^*(r) R_{21}(r)}_{I_r}$$

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \; ; \; Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

$$= \hat{e}_z \frac{1}{\sqrt{3}} I_r \qquad\qquad I_r = \frac{a_0}{\sqrt{6}} \frac{2^8}{3^4}$$

$$\Rightarrow \sum_\lambda | \vec{d}_{fi} \cdot \vec{\varepsilon}^{\,*}_{\vec{k},\lambda} |^2$$

$$= \sum_\lambda (d_{fi}^\alpha)^* d_{fi}^\beta (\varepsilon_{k\lambda}^\alpha)^* \varepsilon_{k,\lambda}^\beta$$

$$= (d_{fi}^\alpha)^* d_{fi}^\beta \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{k^\alpha k^\beta}{\vec{k}^2} \right)$$

$$\underset{m=0}{=} \frac{e^2 I_r^2}{3} \hat{e}_z^\alpha \hat{e}_z^\beta \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{k^\alpha k^\beta}{\vec{k}^2} \right)$$

mit $\vec{k} = k(\sin\theta_k \cos\phi_k, \sin\theta_k \sin\phi_k, \cos\theta_k)$

$$\sum_\lambda |\underbrace{\vec{d}_{fi}}_{100 \to 210} \cdot \vec{\varepsilon}^{\,*}_{\vec{k},\lambda}|^2 = \frac{e^2 I_r^2}{3}(1-\cos^2\theta_k)$$

$$= \frac{e^2 I_r^2}{3}\sin^2\theta_k$$

Für $\theta_k = 0$ zeigt $\vec{k}$ in z-Richtung, dann

$$\sum_\lambda \vec{d}_{fi} \cdot \vec{\varepsilon}^{\,*}_{\vec{k},\lambda} = 0$$

2) $m_z = 1$: Fall $m' = m-1$: $x-iy$ trägt bei

$$\langle 100|\vec{x}|211\rangle = -\hat{e}_+ \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int d\Omega\, Y_{00}^* Y_{11} Y_{11}^{*} \cdot I_r$$

$$= -\hat{e}_+ \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot I_r$$

$Y_{lm}^* = (-1)^m Y_{l,-m}$

3) $m_z = -1$: Fall $m' = m+1 \to x+iy$ trägt bei

$$Y_{1,-1} Y_{1,-1}^* = -Y_{1,-1} Y_{1,1}$$
$$\to \hat{e}_-$$

$$\langle 100 | \vec{x} | 21-1 \rangle = \hat{e}_- \frac{1}{\sqrt{3}} I_r$$

$$\sum_\lambda | \vec{d}_{fi} \cdot \vec{\varepsilon}^{\,*}_{\vec{k},\lambda} |^2 = \frac{e^2 I_r^2}{3} \hat{e}_+^\alpha \hat{e}_-^\beta \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{k^\alpha k^\beta}{|\vec{k}|^2} \right)$$

100     $21, \pm 1$

$$= \frac{e^2 I_r^2}{3} \left(\hat{e}_+ \cdot \hat{e}_- - \frac{k_+ k_-}{|\vec{k}|^2} \right) = \frac{e^2 I_r^2}{3} \cdot \frac{1}{2} (1 + \cos^2\theta_k)$$

$$\vec{k} = k_+ \hat{e}_+ + k_- \hat{e}_- + k_z \hat{e}_z$$

$$\hat{e}_\pm \hat{e}_\mp = 1, \quad \hat{e}_\pm \cdot \hat{e}_\pm = 0, \quad \hat{e}_\pm \cdot \hat{e}_z = 0; \quad \hat{e}_z \cdot \hat{e}_z = 1$$

$$k_\pm = \frac{k}{\sqrt{2}} \sin\theta_k (\cos\phi_k \pm i \sin\phi_k)$$

$$\Rightarrow k_+ k_- = \frac{k^2}{2} \sin^2\theta_k$$

$$1 - \frac{1}{2}\sin^2\theta_k = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}(1 - \sin^2\theta_k)$$

$$= \frac{1}{2}(1 + \cos^2\theta_k)$$

Übergangswahrscheinlichkeit:

$$w = \frac{\omega^3}{2\pi c^3 \hbar} \int d\Omega_k \, \frac{e^2}{3} I_r^2 \cdot \begin{cases} \sin^2\theta_k & m_z = 0 \\ \frac{1}{2}(1+\cos^2\theta_k) & m_z = \pm 1 \end{cases}$$

Mittelung über alle m_z-Werte liefert

$$\overline{w} = \frac{1}{3} \sum_{m_z = 0, \pm 1} w = \frac{\omega^3}{2\pi c^3 \hbar} \int d\Omega_k \, \frac{e^2}{3} I_r^2 \cdot 2$$

isotrop: unabhängig von θ_k

$$I_r = \int_0^\infty r^2 dr \, R_{10}^*(r) R_{21}(r) \cdot r$$

mit $R_{10}(r) = 2 a_0^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$

$$R_{21}(r) = \frac{2}{\sqrt{3}} (2a_0)^{-\frac{3}{2}} \frac{r}{2a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

findet man

$$I_r = \frac{a_0}{\sqrt{6}} \frac{2^8}{3^4}$$

$$\Rightarrow \quad \bar{w} = \frac{4\,\omega^3 e^2}{3^2 c^3 \hbar} \frac{a_0^2\, 2^{16}}{6 \cdot 3^8} = \frac{\omega^3 e^2 a_0^2}{c^3 \hbar} \frac{2^{17}}{3^{11}}$$

Lebensdauer $\tau = \frac{1}{\bar{w}}$

$$\omega = \frac{1}{\hbar}(E_2 - E_1) = \frac{mc^2\alpha^2}{2\hbar}\left(-\frac{1}{4}+1\right)$$

$$= \frac{3}{8}\frac{mc^2\alpha^2}{\hbar} = \frac{3}{8}\frac{\hbar}{m}\frac{1}{a_0^2}$$

$a_0 = \frac{\hbar}{mc\alpha}$

$e^2 = 4\pi\alpha$

$$\Rightarrow \quad \frac{1}{\tau} \sim \alpha^5 \frac{mc^2}{\hbar} \approx 0.6 \cdot 10^9\ s^{-1}$$

3.9. Magnetische Dipolübergänge und elektrische Quadrupolübergänge

Wir hatten $e^{-i\vec{k}\vec{r}}$ entwickelt und für elektrische Dipolübergänge nur den führenden Term berücksichtigt. Nun betrachten wir den nächsten Term in der Entwicklung von

$$\langle n | \vec{j}_{\vec{k}} \cdot \vec{\varepsilon}^{\,*}_{\vec{k},\lambda} | m \rangle = \int d^3r \, \langle n | e^{-i\vec{k}\vec{r}} \, \vec{j}(\vec{r}) \cdot \vec{\varepsilon}^{\,*}_{\vec{k},\lambda} | m \rangle$$

Dieser ist bestimmt durch den Operator

$$\hat{O} = -i \, (\vec{k} \cdot \vec{r}) \left(\vec{j}(\vec{r}) \cdot \vec{\varepsilon}^{\,*}_{\vec{k},\lambda} \right),$$ den wir schreiben als

$$\hat{O} = -\frac{i}{2} \left[(\vec{k} \cdot \vec{r})(\vec{j} \cdot \vec{\varepsilon}^{\,*}_{\vec{k},\lambda}) - (\vec{\varepsilon}^{\,*}_{\vec{k},\lambda} \cdot \vec{r})(\vec{j} \cdot \vec{k}) \right]$$

$$-\frac{i}{2} \left[(\vec{k} \cdot \vec{r})(\vec{j} \cdot \vec{\varepsilon}^{\,*}_{\vec{k},\lambda}) + (\vec{\varepsilon}^{\,*}_{\vec{k},\lambda} \cdot \vec{r})(\vec{j} \cdot \vec{k}) \right]$$

$$=: \hat{O}_- + \hat{O}_+$$

Wir schreiben $\hat{O}_-$ in Komponenten: (Index $\vec{k},\lambda$ in $\varepsilon^*_{\vec{k},\lambda}$ implizit)

$$\hat{O}_- = -\frac{i}{2}\left[k_\alpha r_\beta j_\gamma \varepsilon^*_\delta \left(\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta} - \delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} \right) \right]$$

und verwenden

$$\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta} - \delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} = \varepsilon_{\rho\alpha\delta}\,\varepsilon_{\rho\beta\gamma} \Rightarrow$$

$$\hat{O}_- = -\frac{i}{2} k_\alpha r_\beta j_\gamma \varepsilon^*_\delta \varepsilon_{\rho\alpha\delta} \varepsilon_{\rho\beta\gamma}$$

$$= -\frac{i}{2} \left(\vec{k} \times \vec{\varepsilon}^{\,*} \right)_\rho \left(\vec{r} \times \vec{j} \right)_\rho$$

für mehrere Elektronen:

$$\vec{j}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i \left\{ \frac{\vec{p}_i}{m}, \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right\}$$

für ein Elektron: $\int d^3r\, \vec{j}(\vec{r}) = \frac{\vec{p}}{m}$

$$\Rightarrow \int d^3r\, \hat{O}_- = -\frac{i}{2m} (\vec{k} \times \vec{\varepsilon}^*) \cdot \underbrace{(\vec{r} \times \vec{p})}_{\vec{L}}$$

analog für mehrere Elektronen:

Gesamtdrehimpuls $\sum_i \vec{L}_i = \vec{L}$

$\Rightarrow$ $\hat{O}_-$ ist proportional zum Drehimpuls und damit zum magnetischen Moment

$$\left(\vec{\mu}_{Bahn} = \frac{e}{2mc} \vec{L} \; ; \; H_{Bahn} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}\right)$$

$\Rightarrow$ Bezeichnung <u>magnetischer Dipolübergang</u> (M1)

Das Matrixelement ist proportional zu

$$\frac{1}{2m} \langle l' m' | (\vec{k} \times \vec{\varepsilon}^*_{\vec{k},\lambda}) \cdot \vec{L} | l m \rangle$$

und nur von Null verschieden, wenn

$m' = m$ oder $m' = m \pm 1$ (1) und $l' = l$ (2).

Die Auswahlregeln (1), (2) können analog zu den Dipolübergangsauswahlregeln hergeleitet werden, (2) folgt sofort aus $[\vec{L}^2, \vec{L}] = 0$.

Betrachten wir nun $\hat{O}_+$:

$$\int d^3r \; \hat{O}_+ = -\frac{i}{2} k_j (\varepsilon^*_{k,\lambda})_l \int d^3r \left(j_l r_j + r_l j_j \right)$$

$$= -\frac{i}{2} k_j (\varepsilon^*_{k,\lambda})_l \frac{1}{2m} \sum_i \Big((p_i)_l (r_i)_j + (r_i)_j (p_i)_l + (r_i)_l (p_i)_j + (p_i)_j (r_i)_l \Big)$$

mit $H_0 = \sum_i \left(\frac{1}{2m} \vec{p}_i^{\,2} + V(\vec{r}_i) \right)$ und $[x_j, F(\vec{p})] = i\hbar \frac{\partial F}{\partial p_j}$

(F beliebige Funktion von $\vec{p}$)

gilt

$$[r_j r_l, H_0] = \frac{i\hbar}{m} (r_j p_l + p_j r_l) = [r_l r_j, H_0]$$

Damit

(i numeriert die Elektronen)

$$\int d^3r\, \hat{O}_r = -\frac{i}{2} k_j \left(\varepsilon^*_{\vec{k},\lambda}\right)_l \frac{1}{2m} \sum_i \left(\frac{2m}{i\hbar} \left[(r_i)_j (r_i)_l , H_0 \right] \right)$$

$$= -\frac{1}{2\hbar} \sum_i \left[(\vec{r}_i \cdot \vec{k}) (\vec{\varepsilon}^{\,*}_{\vec{k},\lambda} \cdot \vec{r}_i), H_0 \right]$$

Matrixelement in Energieeigenzuständen:

$$\langle n | \int d^3r\, \hat{O}_r | m \rangle = -\frac{1}{2\hbar} (E_m - E_n) \cdot \sum_i \langle n | (\vec{r}_i \cdot \vec{k}) (\vec{\varepsilon}^{\,*}_{\vec{k},\lambda} \cdot \vec{r}_i) | m \rangle$$

$$= -\frac{1}{2\hbar} (E_m - E_n) \cdot \vec{k}_j \left(\vec{\varepsilon}^{\,*}_{\vec{k},\lambda}\right)_l \sum_i \langle n | (r_i)_j (r_i)_l | m \rangle$$

$$= -\frac{1}{2\hbar} (E_m - E_n) \vec{k}_j \left(\vec{\varepsilon}^{\,*}_{\vec{k},\lambda}\right)_l \sum_i \langle n | \left((r_i)_j (r_i)_l - \frac{1}{3} \delta_{jl} \right) | m \rangle$$

kann addiert werden wegen $\vec{k} \cdot \vec{\varepsilon}_{\vec{k},\lambda} = 0$

$$Q_{jl} = \sum_i \left((r_i)_j \, (r_i)_l - \frac{1}{3} \delta_{jl} \right) \cdot e$$

entspricht dem elektrischen Quadrupoloperator

→ induziert elektrische Quadrupolübergänge (E2)

Auswahlregeln:

$l' = l \pm 2 \quad (l' = +2$ für $l = 0)$

$l' = l$ für $l \neq 0$

z. B. ist $2S \to 1S + \gamma$ nicht erlaubt als Quadrupolübergang

Wegen $\vec{k} \cdot \vec{r} \sim \alpha$ ist die Übergangswahrscheinlichkeit von M1 oder E2 gegenüber E1 um einen Faktor $\sim \alpha^2 \sim 10^{-4}$ kleiner.

Bisher haben wir den Spin nicht berücksichtigt.

Dazu müßten wir zusätzlich

$$H_{spin} = -\frac{g_e e}{2mc} \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{B}(\vec{r}_i, t),$$

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$$

mit zeitabhängiger Störungstheorie behandeln.

Dies führt auf die zusätzliche Auswahlregel

$$\Delta S = S' - S = 0$$