

4. Auswahlregeln

4. AUSWAHLREGELN	1
4.1 Symmetrie	2
4.1.1 Grundlagen	2
4.1.2 Parität	2
4.1.3 Rotationen	3
4.1.4 Rotation von Funktionen	4
4.1.5 Rotation von Operatoren	5
4.1.6 Das Wigner-Eckart Theorem	6
4.1.7 Irreduzible Tensoren	7
4.2 Drehimpuls	9
4.2.1 Drehimpuls und Polarisation des Lichts	9
4.2.2 Drehimpulserhaltung bei Absorption	10
4.2.3 Matrixelemente für Alkaliatome	10
4.2.4 Atomare Feinstruktur	12
4.2.5 Hyperfeinstruktur	13
4.2.6 Matrixelemente	14
4.2.7 Moleküle	16
4.2.8 GaAs	18

4.1 Symmetrie

4.1.1 Grundlagen

Ohne äußere Felder sind die Gleichungen, welche physikalische Systeme beschreiben, immer isotrop: es gibt keine bevorzugte Richtung im Raum. Ein System, das sich gemäß der Schrödingergleichung entwickelt behält seine anfängliche Symmetrie bei. Eine Berücksichtigung der Symmetrie kann deshalb wesentlich zur Lösung des Problems beitragen. Häufig ist es sogar möglich, allein aufgrund der Symmetrie relevante Aussagen zu machen, ohne überhaupt eine Bewegungsgleichung zu lösen. Jede Symmetrie entspricht auch einer Erhaltungsgröße. Im Falle der Rotationssymmetrie ist dies der Drehimpuls. Die mathematischen Grundlagen für diese Möglichkeiten werden von der Gruppentheorie geliefert.

Natürlich ist es an dieser Stelle nicht möglich, im Detail die Gruppentheorie zu behandeln. Wir möchten aber doch die wichtigsten Resultate diskutieren. **? Gruppentheorie bekannt ?**

Im Bereich des klassischen Elektromagnetismus beschreibt das Coulomb'sche Gesetz die Wechselwirkung geladener Teilchen wie Elektronen und Kerne mit externen Feldern. Im halbklassischen Formalismus kann der Hamiltonoperator, der die Wechselwirkung beschreibt, zwei mögliche Formen haben:

$$\mathcal{H}_{\text{int}}^{(1)} = -e \vec{E} \cdot \vec{r} . \quad \mathcal{H}_{\text{int}}^{(2)} = -e/m \vec{p} \cdot \vec{A} .$$

Die erste Form erhält man direkt über das Korrespondenzprinzip aus der klassischen Form der Wechselwirkung zwischen einem elektrischen Dipolmoment $e \vec{r}$ und dem elektrischen Feld \vec{E} . Die zweite Form beschreibt die Wechselwirkung über die Kopplung zwischen dem elektronischen Impuls \vec{p} und dem elektromagnetischen Vektorpotential \vec{A} und kann aus der Quantisierung der Bewegungsgleichung in einem externen Vektorpotential hergeleitet werden. Wenn man diese Form in eine Multipolreihe entwickelt findet man, dass in niedrigster Ordnung die beiden Formen übereinstimmen. Nur in ganz speziellen Fällen gibt es Unterschiede zwischen den beiden Formen, welche auf die unterschiedlichen Eichungen des elektromagnetischen Feldes zurückzuführen sind (W.E. Lamb, R.R. Schlicher, and M.O. Scully, 'Matter-field interaction in atomic physics and quantum optics', Phys. Rev. A 36, 2763-2772 (1987)).

Für diese Analyse berücksichtigen wir nur homogene Felder und benutzen die elektrische Dipolform $\vec{E} \cdot \vec{r}$ des Wechselwirkungsoperators.

4.1.2 Parität

Wir können nun Symmetrieeigenschaften diskutieren, welche dazu führen, dass wir die meisten Matrixelemente dieses Operators vorhersagen können. Die erste Symmetrieeoperation ist die Parität, eine Inversion am Zentrum des Koordinatensystems. Dadurch wird der Ortsvektor

$$\vec{r} = \{x, y, z\} \quad \text{übergeführt in} \quad \vec{-r} = \{-x, -y, -z\} .$$

Polare Vektoren wie der Ortsvektor \vec{r} haben negative Parität, sie wechseln das Vorzeichen unter Inversion am Ursprung.

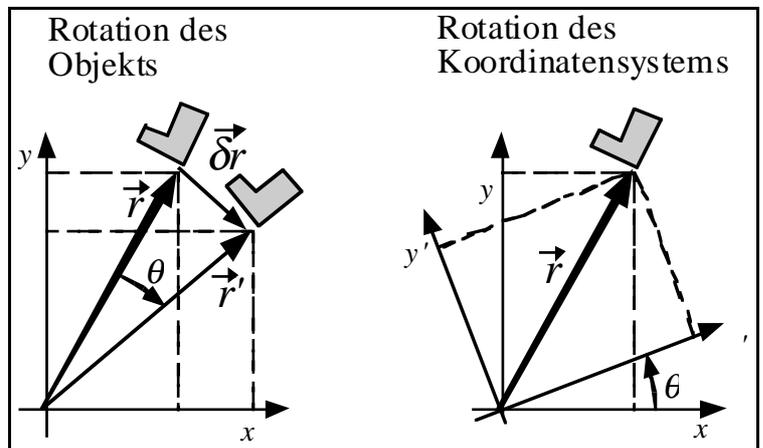
Matrixelemente $\langle \Psi_a | \vec{r} | \Psi_b \rangle$, sind Skalare, d.h. sie besitzen positive Parität. Da die Parität eines Produktes durch das Produkt der Paritäten gegeben ist müssen die Paritäten der beiden Zustandsfunktionen Ψ_a und Ψ_b entgegengesetztes Vorzeichen haben. Deshalb müssen z.B. alle Matrixelemente verschwinden für $\Psi_a = \Psi_b$. Eine Konsequenz davon ist dass Atome kein statisches elektrisches Dipolmoment aufweisen. Der Starkeffekt, d.h. die Verschiebung der Energieniveaus durch ein elektrisches Feld ist deshalb in niedrigen Feldern immer eine quadratische Funktion des Feldes. Eine lineare Verschiebung erhält man erst wenn die Wechselwirkung größer wird als die Nullfeldaufspaltung der betroffenen Zustände.

4.1.3 Rotationen

Als zweite Symmetrioperation betrachten wir die Rotationssymmetrie. Rotationen können auf unterschiedliche Arten beschreiben werden: entweder so dass sie ein Objekt rotieren, oder so dass sie das Koordinatensystem rotieren. Während es natürlicher erscheint, das Objekt zu rotieren ist es oft mathematisch einfacher, die Rotation auf das Koordinatensystem anzuwenden. Dies ist insbesondere dann der Fall wenn die mathematische Struktur des Objekts kompliziert oder ev. gar nicht explizit bekannt ist, wie z.B. bei einer quantenmechanischen Zustandsfunktion.

Die beiden Arten von Rotationen sind eng miteinander verbunden. Eine Rotation eines Objekts im Uhrzeigersinn ändert seine Koordinaten genau gleich wie eine Rotation des Koordinatensystems im Gegenuhrzeigersinn.

Die Objekte, deren Rotationseigenschaften uns interessieren, sind Zustandsfunktionen $\Psi(\vec{r})$. Wir schreiben eine Rotation der Zustandsfunktion um den Winkel θ um die z-Achse als



$$\Psi'(\vec{r}) = P_R(z, \theta) \Psi(\vec{r}) .$$

Um deren Rotationseigenschaften zu finden beginnen wir mit einer Rotation des Argumentes, d.h. des Koordinatenvektors \vec{r} . Eine Koordinatentransformation ergibt

$$\vec{r}' = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = R(z, \theta) \vec{r} = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} .$$

Die Rotation der Zustandsfunktion und die Transformation der Koordinaten hängen direkt voneinander ab: Wenn wir beide gleichzeitig rotieren muß die mathematische Form der Zustandsfunktion konstant bleiben.

$$P_R(z, \theta) \Psi(R(z, \theta) \vec{r}) = \Psi'(\vec{r}') = \Psi(\vec{r}) .$$

Wir benutzen diese Beziehung um die Rotation eines Objekts zu beschreiben, dessen mathematische Form nicht trivial ist, indem wir es durch eine Koordinatenrotation ausdrücken. Wir multiplizieren die Gleichung von links mit $P_R(z, -\theta)$ und berücksichtigen dass

$$P_R(z, -\theta) P_R(z, \theta) = \mathbb{1} .$$

Damit erhalten wir

$$\Psi(R(z, \theta) \vec{r}) = P_R(z, -\theta) \Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r}') .$$

Diese Beziehung ist eine mathematische Darstellung der gleichen Tatsache die in der Figur graphisch dargestellt ist: Anstelle einer Rotation des Objekts im Uhrzeigersinn um den Winkel θ kann man auch eine gegenläufige Rotation des Koordinatensystems durchführen.

4.1.4 Rotation von Funktionen

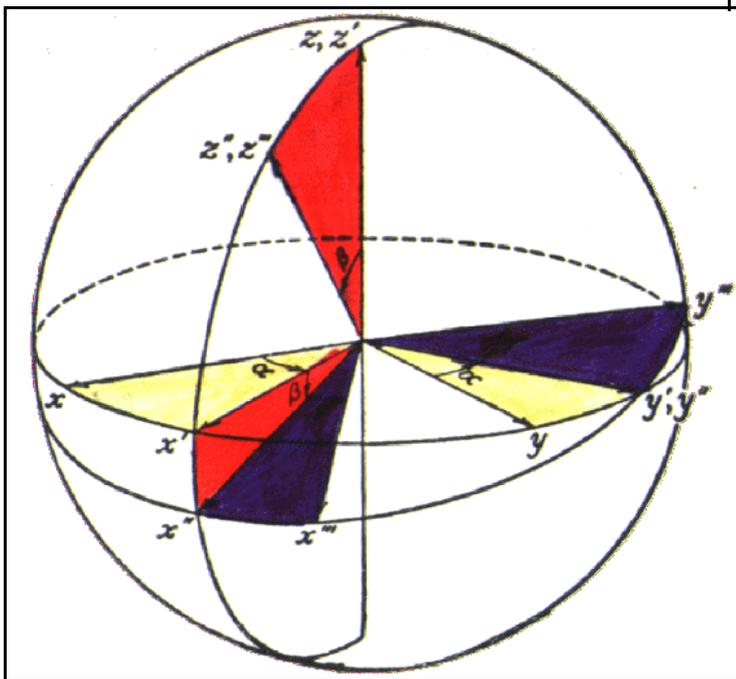
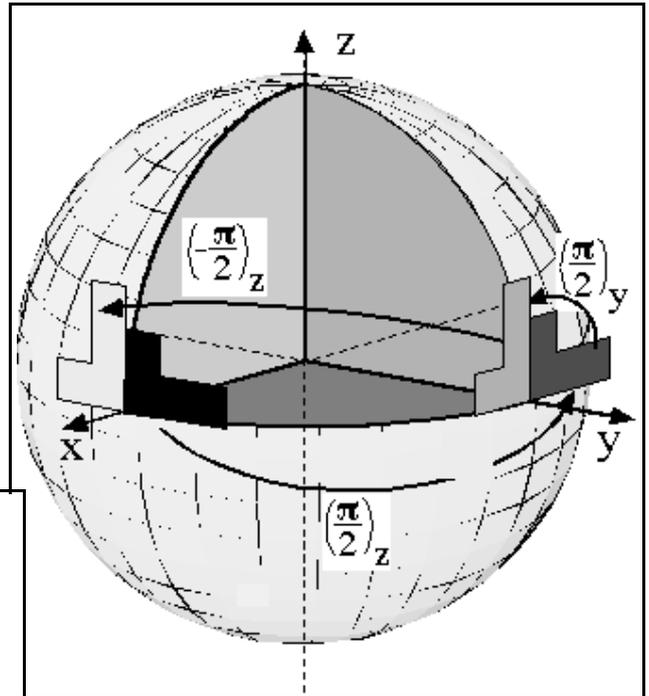
Da die Rotation einer allgemeinen Funktion relativ aufwendig sein kann ist es häufig sinnvoll, diese Funktionen in einer irreduziblen Basis darzustellen. Diese ist bekanntlich durch die sphärischen Harmonischen oder Kugelflächenfunktionen Y_{lm} definiert. Die ersten Funktionen sind

Diese Funktionen transformieren besonders einfach unter Rotationen um die z-Achse:

$$P_R(z, \alpha) Y_{lm}(\theta, \phi) = e^{im\alpha} Y_{lm}(\theta, \phi) .$$

l	m	Y_{lm}
0	0	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$
1	± 1	$\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\phi}$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}} \frac{1}{2} (3 \cos^2\theta - 1)$

Etwas aufwendiger sind Rotationen um andere Achsen. In der Figur wird anhand eines Beispiels gezeigt, dass jede Rotation durch eine Sequenz von maximal drei Rotationen um zwei feste Achsen dargestellt werden kann. In diesem Beispiel wird eine Rotation $(\pi/2)_x$ um die x-Achse durch eine Sequenz $(\pi/2)_z (\pi/2)_y (-\pi/2)_z$ ersetzt. Das schwarze Objekt stellt den Ausgangszustand dar, das weiße den Endzustand und die beiden grauen Zwischenzustände.



Dies verwendet man bei der Definition der Eulerwinkel. Sie stellen eine Möglichkeit dar, beliebige Rotationen um beliebige Achsen durch eine Sequenz von drei Rotationen um die y- und z-Achse beschreiben. Für Rotationen um die y-Achse findet man

$$P_R(y, \beta) Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \sum_{m'} d'_{m'm}(\beta) Y_{\ell m'}(\theta, \phi).$$

Hierbei werden somit Funktionen mit dem gleichen Drehimpuls ℓ und

verschiedener Quantenzahl m gemischt. Die Rotationsmatrix $d'_{m'm}(\beta)$ hat die Dimension $(2\ell + 1) \times (2\ell + 1)$ für eine Gruppe von Zuständen mit Drehimpuls ℓ . Die Matrixelemente sind tabelliert, z.B. in (M. Weissbluth, 'Atoms and molecules', Academic Press, San Diego (1978); D.M. Brink and G.R. Satchler, 'Angular Momentum', Clarendon Press, Oxford (1962); A.R. Edmonds, 'Angular momentum in quantum mechanics', Princeton University Press, Princeton (1974)).

4.1.5 Rotation von Operatoren

Wie in der Vorlesung Physik IV gezeigt werden die Rotationsoperatoren um eine Achse α durch den entsprechenden Drehimpulsoperator erzeugt,

$$R(\alpha, \theta) = e^{i\theta J_\alpha}.$$

Etwas anders gestalten sich Rotationen von Operatoren. Wir hatten dies bereits beim Übergang ins rotierende Koordinatensystem gefunden. Da Erwartungswerte unabhängig von einer gleichzeitigen Rotation von Operator und Zustandsfunktion sein müssen gilt

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | A | \Psi \rangle = \langle \Psi' | A' | \Psi' \rangle .$$

Für eine Rotation $e^{-i\theta J_z}$ um die z Achse muss gelten

$$|\Psi'\rangle = e^{i\theta J_z} |\Psi\rangle \text{ und } \langle\Psi'| = \langle\Psi| e^{-i\theta J_z}$$

und damit

$$\langle A \rangle = \langle\Psi'| A' |\Psi'\rangle = \langle\Psi| e^{-i\theta J_z} A' e^{i\theta J_z} |\Psi\rangle = \langle\Psi| A |\Psi\rangle ,$$

so dass der rotierte Operator

$$A' = e^{i\theta J_z} A e^{-i\theta J_z}$$

wird. Wenn wir $A = J_z$ setzen finden wir sofort dass die z-Komponente des Drehimpulses unter Drehungen um die z-Achse invariant ist. Dies gilt natürlich analog für alle Achsen.

4.1.6 Das Wigner-Eckart Theorem

Das Wigner-Eckart Theorem (C. Eckart, *'The application of group theory to the quantum dynamics of monatomic systems'*, Rev. Mod. Phys. 2, 305-380 (1930); E.P. Wigner, *'Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atomspektren'*, Vieweg, Braunschweig (1931).) ist ein außerordentlich mächtiges Hilfsmittel für die Berechnung der Matrixelemente von Operatoren mit bekannten Rotationseigenschaften. Es erlaubt uns, die Matrixelemente hinzuschreiben, wenn wir nur ein einziges nichtverschwindendes Element kennen. Es benutzt die Invarianz der Erwartungswerte unter Rotationen: Die Erwartungswerte selbst sind Skalare, also nicht von der Wahl des Koordinatensystems abhängig. Wir möchten hier keine mathematisch exakte Herleitung des Theorems durchführen, aber wenigstens die Idee nachvollziehen.

Die sphärischen Harmonischen stellen eine vollständige Basis dar, so dass wir alle dreidimensionalen Funktionen in dieser Basis entwickeln können:

$$|\Psi\rangle = \sum_{\ell m} c_{\ell m} Y_{\ell m} .$$

Dies lohnt sich deshalb weil wir Erwartungswerte durch Integration über den ganzen Raum berechnen :

$$\langle A \rangle = \iiint r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi \Psi^* A \Psi .$$

Wenn man den Integranden als Summe von sphärischen Harmonischen darstellt

$$\langle A \rangle = \iiint dr \sin\theta d\theta d\phi \{ c_{00} Y_{00} + c_{1-1} Y_{1-1} + c_{10} Y_{10} + \dots \} = c_{00} \iiint dr \sin\theta d\theta d\phi Y_{00} .$$

sieht man leicht, dass das Resultat direkt gegeben ist durch c_{00} , also durch den vollständig symmetrischen Teil des Integranden. Man kann deshalb die Berechnung der Matrixelemente erheblich vereinfachen wenn man die Orthogonalitätsrelationen für sphärische Harmonische verwendet.

4.1.7 Irreduzible Tensoren

Wir müssen jetzt lediglich die Operatoren in sog. irreduziblen Tensoren darstellen, also in Teile aufteilen, die wie sphärische Harmonische transformieren. Für einen Vektoroperator A wie den Dipoloperator sind dies die drei irreduzible Komponenten $T_0^{(1)}$ und $T_{\pm 1}^{(1)}$. Die Matrixelemente dieser drei Komponenten sind proportional zu denjenigen der sphärischen Vektorkomponenten r_0 und $r_{\pm 1}$. Die Matrixelemente aller dieser Operatoren sind bekannt; sie können geschrieben werden als

$$\langle \alpha, L, m | T_q^{(k)} | \alpha', L', m' \rangle = (-1)^{L-m} \begin{pmatrix} L & k & L' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \langle \alpha, L || T^{(k)} || \alpha', L' \rangle .$$

Dabei stellt L den Drehimpuls des Zustandes dar, m die z-Komponente, und α alle übrigen Quantenzahlen.

Die Größe in Klammern stellt ein 3J-Symbol dar. Es ist eine symmetrisierte Form der Vektorkopplungskoeffizienten der klassischen Drehimpulsvektoren. In der oberen Zeile stehen die Drehimpulsquantenzahlen der beiden Zustände und des Operators, in der unteren Zeile die magnetische Quantenzahl (z-Komponente).

Zu den wichtigsten Eigenschaften der 3J-Symbole gehört die Tatsache, dass sie verschwinden wenn die Addition der z-Komponenten nicht gegeben ist, d.h. für alle Elemente bei denen

$$-m + q + m' \neq 0 .$$

Diese Eigenschaft eliminiert bereits die meisten Matrixelemente.

Special Formulas for 3j Symbols

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = 0 \quad \text{if } j_1 + j_2 + j_3 \text{ is odd}$$

$$\begin{pmatrix} j + \frac{1}{2} & j & \frac{1}{2} \\ m & -m - \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} = (-1)^{j-m-1} \sqrt{\frac{j-m+1/2}{(2j+2)(2j+1)}}$$

$$\begin{pmatrix} j + 1 & j & 1 \\ m & -m - 1 & 1 \end{pmatrix} = (-1)^{j-m-1} \sqrt{\frac{(j-m)(j-m+1)}{(2j+3)(2j+2)(2j+1)}}$$

$$\begin{pmatrix} j + 1 & j & 1 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{j-m-1} \sqrt{\frac{(j+m+1)(j-m+1)}{(2j+3)(j+1)(2j+1)}}$$

$$\begin{pmatrix} j & j & 1 \\ m & -m - 1 & 1 \end{pmatrix} = (-1)^{j-m} \sqrt{\frac{(j-m)(j+m+1)}{(j+1)(2j+1)(2j)}}$$

$$\begin{pmatrix} j & j & 1 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{j-m} \frac{m}{\sqrt{(2j+1)(j+1)}}$$

$$\begin{pmatrix} j & j & 0 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{j-m} \frac{1}{\sqrt{2j+1}}$$

$$\begin{pmatrix} j & j & 2 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{j-m} \frac{3m^2 - j(j+1)}{\sqrt{(2j+3)(j+1)(2j+1)(2j-1)}}$$

Numerische Werte dafür findet man in der Literatur (M. Weissbluth, 'Atoms and molecules', Academic Press, San Diego (1978); D.M. Brink and G.R. Satchler, 'Angular Momentum', Clarendon Press, Oxford (1962); A.R. Edmonds, 'Angular momentum in quantum mechanics', Princeton University Press, Princeton (1974).).

Das 3J-Symbol enthält alle orientierungsabhängigen Informationen. Das reduzierte Operatorelement

$$\langle \alpha, L || T^{(k)} || \alpha', L' \rangle,$$

hängt nicht von der Orientierungs-Quantenzahl m ab, kann aber von zusätzlichen Quantenzahlen abhängen, welche unter dem Symbol α zusammengefasst sind. Dieses reduzierte Operatorelement erhalten wir sobald wir ein einziges Matrixelement explizit kennen. Das WE-Theorem liefert alle übrigen Matrixelemente sobald wir eines kennen.

j_1	j_2	j_3	m_1	m_2	m_3		j_1	j_2	j_3	m_1	m_2	m_3	
1	1	0	0	0	0	* <u>01</u>	3/2	3/2	1	1/2	-3/2	1	* <u>101</u>
2	1	1	0	0	0	<u>111</u>	3/2	3/2	1	1/2	-1/2	0	* <u>211</u>
2	2	0	0	0	0	<u>001</u>	3/2	3/2	1	3/2	-3/2	0	<u>211</u>
2	2	2	0	0	0	* <u>1011</u>	3/2	3/2	1	3/2	-1/2	-1	* <u>101</u>
3	2	1	0	0	0	* <u>0111</u>	2	1	1	-1	0	1	* <u>101</u>
3	3	0	0	0	0	* <u>0001</u>	2	1	1	0	-1	1	<u>111</u>
3	3	2	0	0	0	<u>2111</u>	2	1	1	0	0	0	<u>111</u>
4	2	2	0	0	0	<u>1011</u>	2	1	1	1	-1	0	* <u>101</u>
4	3	1	0	0	0	<u>2201</u>	2	1	1	1	0	-1	* <u>101</u>
4	3	3	0	0	0	* <u>1001,1</u>	2	1	1	2	-1	-1	<u>001</u>
4	4	0	0	0	0	<u>02</u>	2	3/2	1/2	0	-1/2	1/2	* <u>101</u>
4	4	2	0	0	0	* <u>2211,1</u>	2	3/2	1/2	1	-3/2	1/2	<u>201</u>
4	4	4	0	0	0	<u>1201,11</u>	2	3/2	1/2	1	-1/2	-1/2	<u>211</u>
1/2	1/2	0	1/2	-1/2	0	<u>1</u>	2	3/2	1/2	2	-3/2	-1/2	* <u>001</u>
1	1/2	1/2	0	-1/2	1/2	<u>11</u>	2	3/2	3/2	-1	-1/2	3/2	<u>101</u>
1	1/2	1/2	1	-1/2	-1/2	* <u>01</u>	2	3/2	3/2	0	-3/2	3/2	* <u>201</u>
1	1	0	0	0	0	* <u>01</u>	2	3/2	3/2	0	-1/2	1/2	* <u>201</u>
1	1	0	1	-1	0	<u>01</u>	2	3/2	3/2	1	-3/2	1/2	<u>101</u>
1	1	1	-1	0	1	<u>11</u>	2	3/2	3/2	1	-1/2	-1/2	0
1	1	1	0	-1	1	* <u>11</u>	2	3/2	3/2	2	-3/2	-1/2	* <u>101</u>
1	1	1	0	0	0	0	2	3/2	3/2	2	-1/2	-3/2	<u>101</u>
1	1	1	1	-1	0	<u>11</u>	2	2	0	0	0	0	<u>001</u>
1	1	1	1	0	-1	* <u>11</u>	2	2	0	1	-1	0	* <u>001</u>
3/2	1	1/2	-1/2	0	1/2	* <u>11</u>	2	2	0	2	-2	0	<u>001</u>
3/2	1	1/2	1/2	-1	1/2	<u>21</u>	2	2	1	-1	0	1	* <u>101</u>
3/2	1	1/2	1/2	0	-1/2	<u>11</u>	2	2	1	0	-1	1	<u>101</u>
3/2	1	1/2	3/2	-1	-1/2	* <u>2</u>	2	2	1	0	0	0	0
3/2	3/2	0	1/2	-1/2	0	* <u>2</u>	2	2	1	1	-2	1	* <u>011</u>
3/2	3/2	0	3/2	-3/2	0	<u>2</u>	2	2	1	1	-1	0	* <u>111</u>
3/2	3/2	1	-1/2	-1/2	1	<u>111</u>	2	2	1	1	0	-1	<u>101</u>

4.2 Drehimpuls

4.2.1 Drehimpuls und Polarisation des Lichts

Weil die Auswahlregeln für elektronische Übergänge in erster Linie durch die Erhaltung des Drehimpulses gegeben ist müssen wir zunächst diskutieren, wo Drehimpuls eine Rolle spielt. Er tritt sowohl in den Atomen und Molekülen, wie auch im Strahlungsfeld auf. Letzteres können wir relativ kurz behandeln.

In der klassischen (d.h. Maxwell'schen) Beschreibung des Strahlungsfeldes ist der Drehimpuls gegeben durch

$$\vec{r} \times \vec{p},$$

wobei \vec{r} die Position und \vec{p} den linearen Impuls beschreibt. Beim Strahlungsfeld beträgt der lineare Impuls

$$\vec{p} = \vec{E} \times \vec{B}$$

Der Drehimpuls ist damit gegeben als das Integral von

$$\vec{r} \times \vec{E} \times \vec{B}$$

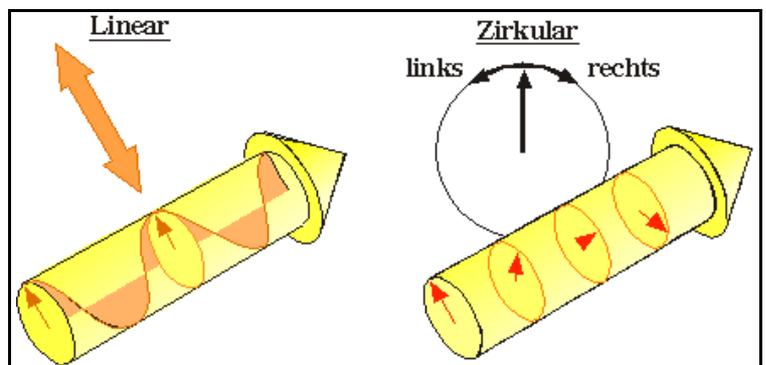
Wichtig wurde der Drehimpuls des Lichtes aber erst im Rahmen der quantenmechanischen Beschreibung. Man unterscheidet allgemein internen Drehimpuls, welcher als Spin bezeichnet wird, sowie externen, also Bahndrehimpuls. Letzterer hängt von der Wahl des Koordinatensystems ab und soll uns hier nicht weiter beschäftigen. Spindrehimpuls hingegen ist unabhängig von der Wahl des Koordinatensystems und wird von entscheidender Bedeutung sein. Jedes Photon besitzt einen Spin von

$$S = \hbar \quad m = 0, \pm 1$$

Die drei möglichen Spinzustände entsprechen orthogonalen Polarisationszuständen des Strahlungsfeldes, die üblicherweise als

$$\pi, \sigma_+ \text{ und } \sigma_-$$

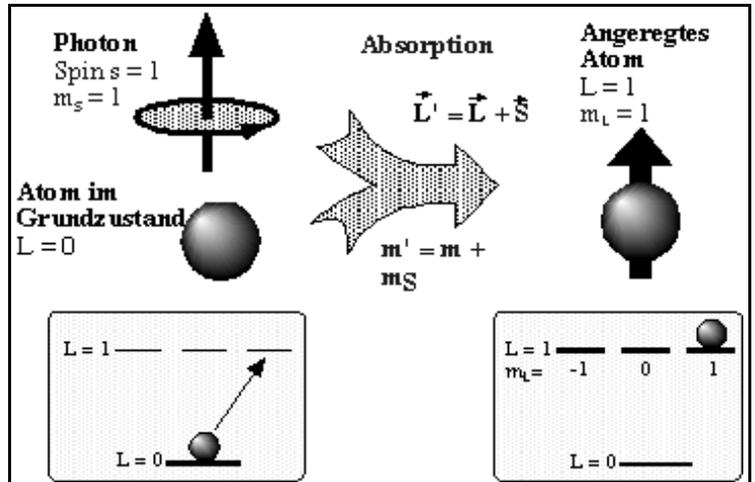
bezeichnet werden. Da Photonen relativistische Teilchen sind gibt es eine Einschränkung: Wenn wir die Quantisierungsachse parallel zur Ausbreitungsrichtung des Lichtes wählen kann der Zustand $m=0$ nicht bevölkert sein. Dies entspricht der Bedingung dass die Komponenten von E und B parallel zur Ausbreitungsrichtung des Lichtes verschwinden, dass also das Feld transversal ist. Sämtliche möglichen Polarisationszustände können durch die verbleibenden zwei Spinzustände ausgedrückt werden, welche zirkular polarisiertes Licht beschreiben.



4.2.2 Drehimpulserhaltung bei Absorption

Während wir explizite Rechnungen im halbklassischen Formalismus durchführen ist es oftmals nützlich, gewisse Aspekte rein quantenmechanisch zu diskutieren. Wir benutzen diese Methode für die Herleitung der Auswahlregeln für optische Übergänge. Im quantenmechanischen Formalismus wird die Wechselwirkung zwischen dem elektromagnetischen Feld und dem Material durch Photonen vermittelt.

Wir betrachten ein Atom, welches sich zu Beginn im elektronischen Grundzustand befindet. Dieser sei von sphärischer Symmetrie (ein s-Zustand), so dass sein Drehimpuls verschwindet. Es absorbiert ein Photon, dessen Drehimpuls \hbar parallel zur Quantisierungsachse orientiert ist. Drehimpulserhaltung bedingt dass das Atom nicht nur die Energie des Photons aufnimmt, sondern auch seinen Drehimpuls. Damit ist es nach der Absorption im gleichen Drehimpulszustand wie das Photon vorher. Der entsprechende Zustand hat also die Quantenzahlen $L=1$ und $m_L=1$. Allgemein ist der resultierende Drehimpulszustand des Atoms durch die Vektorsumme aus dem Drehimpuls des Atoms und demjenigen des Photons gegeben. Die untere Hälfte der Figur illustriert die Konsequenzen für ein einfaches atomares Energieschema: Der Grundzustand ist nicht entartet, während der angeregte Zustand aus drei Drehimpulszuständen besteht. Die Wechselwirkung mit zirkular polarisiertem Licht bevölkert selektiv denjenigen angeregten Zustand, dessen Drehimpulszustand gerade dem gesamten Drehimpuls von Grundzustand plus Photon entspricht.



Bei der Absorption eines Photons bestimmt die Energieerhaltung den Bereich der Energieskala, innerhalb dessen verschiedene Zustände aneinander gekoppelt werden können. In analoger Weise bestimmt die Erhaltung des Drehimpulses, welche Drehimpulszustände aneinander gekoppelt werden können. Die Stärke der Wechselwirkung hängt deshalb sowohl von den magnetischen Quantenzahlen wie auch von der Polarisation des Lichtes ab. Da Photonen einen Spin von $\hbar=1$ besitzen müssen sich die beiden Zustände um

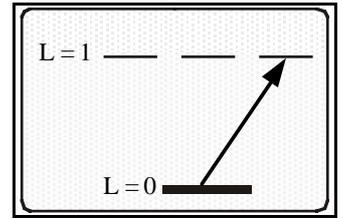
$$\Delta L = L' - L = 0 \quad \text{oder} \quad \pm 1$$

unterscheiden und außerdem können nicht beide Zustände den Wert $L'=L=0$ annehmen. Die magnetischen Quantenzahlen müssen die Bedingung $\Delta m_L = 0, \pm 1$ erfüllen. Für Ein-elektronensysteme wie z.B. Alkaliatome gilt außerdem $\Delta m \ll 0$.

4.2.3 Matrixelemente für Alkaliatome

Wir betrachten als konkretes Beispiel den Übergang eines einzelnen Elektrons vom s- in ein p-Orbital: sein Drehimpuls ändert sich dabei von 0 zu 1. Wird dieser Übergang durch zirkular polarisiertes Licht angeregt, so gilt $\Delta m_L = +1$, und der angeregte Zustand kann nur die Quantenzahlen $|L=1, m_L=1\rangle$ haben.

Für zirkular polarisiertes Licht, das an einen $L=0 \leftrightarrow L'=1$ Übergang ankoppelt, gibt es damit nur einen einzigen möglichen Übergang. Das elektrische Dipolmoment zwischen dem Grundzustand und dem elektronisch angeregten Zustand hat somit ein einziges nicht verschwindendes Matrixelement

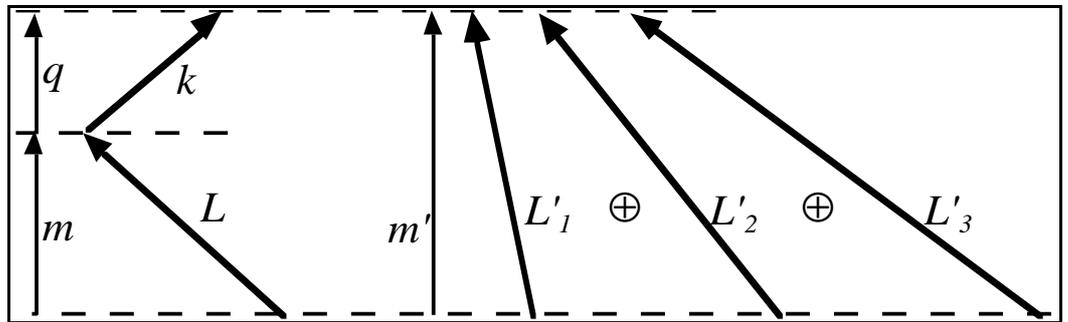


$$\langle e; L=1, m_L=1 | r_+ | g; L=0, m_L=0 \rangle = d_L .$$

Die Situation wird etwas komplizierter wenn der Ausgangszustand nicht kugelsymmetrisch ist. Ist der Ausgangszustand z.B. ein $L=1$ Zustand, so wird der Endzustand bestimmt durch die Vektorsumme der beiden Drehimpulse

$$\vec{L}_{\text{tot}} = \vec{L}_{\text{atom}} + \vec{L}_{\text{photon}}$$

Kopplung zweier Drehimpulsvektoren $|L, m\rangle, |k, q\rangle$ ergibt drei mögliche resultierende Drehimpulsvektoren $|L_{123}, m'\rangle$. Gemäß der Schwartz'schen



Ungleichung muß dieser resultierende Drehimpuls den Betrag $L = 0, 1$ oder 2 haben. Da sich auch die z-Komponenten addieren muss die Summe der beiden z-Komponenten gleich der z-Komponente der Summe sein. Außerdem muss der Betrag des Drehimpulses größer oder gleich den Komponenten sein. Damit muß für den Anfangszustand $|g; L=1, m_L=1\rangle$ und zirkular polarisiertes Licht gelten

$$\langle e; L_e=2, m_L=2 | r_+ | g; L_g=1, m_L=1 \rangle = d_L .$$

Die Matrixelemente für alle anderen Endzustände verschwinden. Für π -Licht gilt

$$\langle e; L_e, m_L=1 | r_0 | g; L_g=1, m_L=1 \rangle \neq 0 \text{ für } L_e = 1, 2 .$$

Das Matrixelement für $L_e = 0$ verschwindet wegen der Regel $m_L \leq L$. Für Einelektronensysteme verschwindet auch das Matrixelement für $L_e = 1$ aus Paritätsgründen.

Für σ_- erhält man 2 mögliche Übergänge

$$\langle e; L_e, m_L=0 | r_{-1} | g; L_g=1, m_L=1 \rangle \neq 0 \text{ für } L_e = 0, 2 .$$

Den Wert der Matrixelemente erhält man mit Hilfe des Wigner-Eckart Theorems.

4.2.4 Atomare Feinstruktur

Die Atome, resp. Moleküle enthalten ebenfalls Drehimpuls. Man unterscheidet hier verschiedene Reservoirs. In Molekülen enthält die Rotation des Gesamtmoleküls Drehimpuls. In Atomen findet man elektronischen Drehimpuls aufgrund der Bahnbewegung der Elektronen, aber auch internen, also Spin-Drehimpuls der Elektronen und Kerne. Der elektronische Drehimpuls wird mit den Symbolen L und S für Bahn- und Spindrehimpuls bezeichnet, sowie J für den Gesamtdrehimpuls

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}.$$

Der Spin-Drehimpuls der Kerne wird meist mit I bezeichnet und der gesamte atomare Drehimpuls mit

$$\vec{F} = \vec{J} + \vec{I} = \vec{L} + \vec{S} + \vec{I}.$$

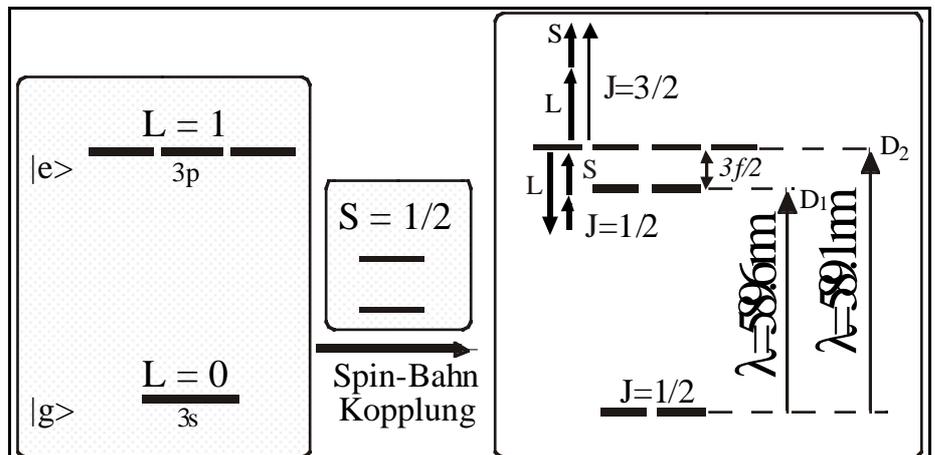
Im Bohr-Sommerfeld Modell des Atoms erschienen die Elektronen als Teilchen, welche um den Kern rotierten und so offensichtlich Drehimpuls enthielten. Im quantenmechanischen Modell ist diese Beziehung weniger offensichtlich, aber ihre praktische Bedeutung umso größer. Im freien Raum müssen Eigenzustände des Hamiltonoperators immer auch Eigenzustände des Drehimpulses sein. Wie beim Wasserstoffatom werden alle Einelektronenzustände entsprechend ihrem Bahndrehimpuls $\ell = 0..n$ als s, p, d ... Orbitale bezeichnet. Die Existenz von Orbitalen mit verschwindendem Bahndrehimpuls ist übrigens ein direkter Widerspruch zum Bohr-Sommerfeld Modell: Dort müssten Elektronen mit verschwindendem Bahndrehimpuls in den Kern stürzen. Jedem Bahndrehimpuls ℓ entsprechen $2\ell + 1$ magnetische Quantenzahlen $m = -\ell .. \ell$.

Neben dem Bahndrehimpuls müssen wir auch den Spin des Elektrons berücksichtigen. Die beiden Drehimpulse „spüren“ einander d.h. es existiert eine Kopplung

$$\mathcal{H}_F = f \vec{L} \cdot \vec{S},$$

wobei f die Kopplungskonstante darstellt. Die Energie des Systems hängt also von der relativen Orientierung der beiden Drehimpulskomponenten ab. Die Wechselwirkung erniedrigt die Symmetrie des Hamiltonoperators: Die Energie ist nur noch dann konstant wenn die beiden Teile gemeinsam rotiert werden. Dies bedeutet auch dass der reine Bahndrehimpuls keine Erhaltungsgröße mehr ist; lediglich der Gesamtdrehimpuls ist erhalten.

Wir betrachten als Beispiel die niedrigsten Zustände von Natrium. Der elektronische Grundzustand ist ein s Zustand, besitzt also keinen Bahndrehimpuls und einen gesamten elektronischen Drehimpuls $J = L+S = 1/2$. Der angeregte 3p Zustand besitzt hingegen einen Bahndrehimpuls $L = 1$. Je



nach relativer Orientierung der beiden Komponenten \vec{L} und \vec{S} wird die Summe $J = 3/2$ oder $J = 1/2$. Die Aufspaltung zwischen den beiden Zuständen beträgt $3f/2$, wie man aus dem Hamiltonoperator findet. Diese Aufspaltung wird als Feinstruktur bezeichnet und führt zur Aufspaltung der Na D-Linie in die D_1 und D_2 Linien. Die Aufspaltung beträgt bei Na 500 GHz und wesentlich mehr für die schwereren Alkaliatome.

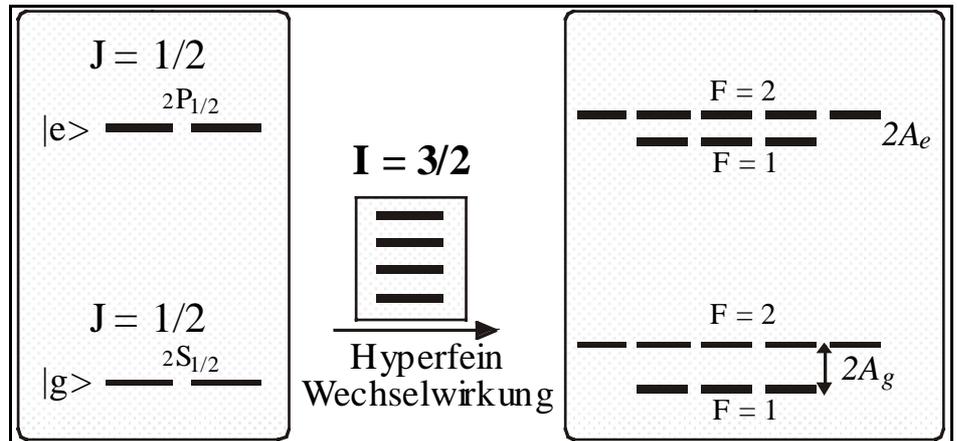
4.2.5 Hyperfeinstruktur

Eine ähnliche Kopplung existiert zwischen dem elektronischen und dem Kernspin, die als Hyperfeinkopplung bekannt ist.

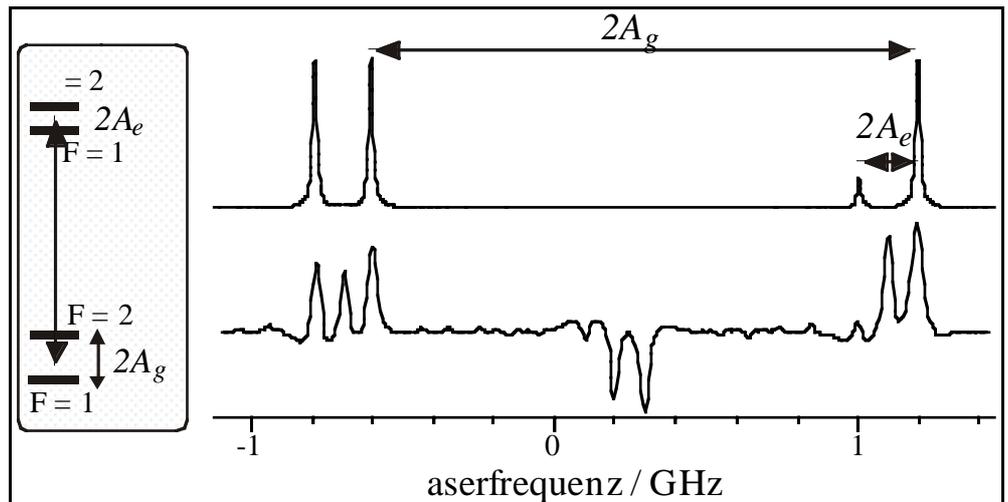
$$\mathcal{H}_{\text{HF}} = A \vec{J} \cdot \vec{I} ,$$

die Hyperfeinkopplungskonstante A hängt vom elektronischen Zustand ab. Für den Grundzustand von Na ist sie $A_g = 900$ MHz und für den $P_{1/2}$ angeregten Zustand 95 MHz.

Im Grund- wie im angeregten Zustand koppelt ein $J = 1/2$ elektronischer Drehimpuls an einen Kernspin $I = 3/2$, so dass wir zwei mögliche Gesamtdrehimpulse $F = 1$ und $F = 2$ erhalten. Die Aufspaltung zwischen diesen beiden Zuständen ist gegeben durch die Kopplungskonstante A .



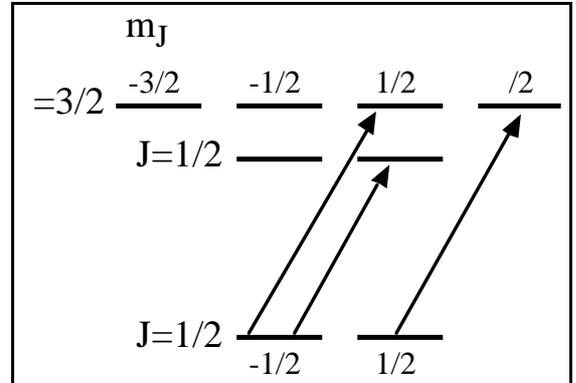
Im Gegensatz zur Feinstruktur ist die Hyperfeinstruktur zu klein um in einem Spektrometer gemessen zu werden; sie verschwindet sogar innerhalb der Dopplerradienbreite. Mit Hilfe hochauflösender Laserspektroskopie kann sie aber sehr exakt gemessen werden.



4.2.6 Matrixelemente

Da der Kopplungsoperator unabhängig ist vom Spin muss die Spinquantenzahl für Grund- und angeregten Zustand die gleiche sein. Wir diskutieren hier lediglich den Fall der LS-Kopplung. Die Berücksichtigung des Spins ändert dann lediglich die Niveaustuktur, nicht aber die Auswahlregeln.

Auch unter Berücksichtigung der Spin-Bahn Kopplung muss die Drehimpulserhaltung gelten. Für den einfachsten Fall, mit einem $J=1/2$ Grundzustand und einem $J=1/2$ / $J=3/2$ angeregten Zustand ist bei der Anregung mit σ_+ Licht für drei Übergänge der Drehimpuls erhalten. Wir können die entsprechenden Matrixelemente bestimmen z.B. indem wir die Zustände in die Basiszustände zerlegen. Für den letzten Übergang finden wir



$$\begin{aligned} \langle e; J=3/2, m_J=3/2 | r_+ | g; J=1/2, m_J=1/2 \rangle &= \\ &= \langle e; L=1, m_L=1, S=1/2, m_S=1/2 | r_+ | g; L=0, m_L=0, S=1/2, m_S=1/2 \rangle = d_L . \end{aligned}$$

Für den ersten Übergang finden wir

$$\begin{aligned} \langle e; J=3/2, m_J=1/2 | r_+ | g; J=1/2, m_J=-1/2 \rangle &= \\ &= \sqrt{\frac{1}{3}} \langle e; L=1, m_L=1, S=1/2, m_S=-1/2 | r_+ | g; L=0, m_L=0, S=1/2, m_S=-1/2 \rangle \\ &+ \sqrt{\frac{2}{3}} \langle e; L=1, m_L=0, S=1/2, m_S=1/2 | r_+ | g; L=0, m_L=0, S=1/2, m_S=-1/2 \rangle \end{aligned}$$

Der zweite Term verschwindet aufgrund der Orthogonalität der Spinzustände. Wir erhalten somit

$$\langle e; J=3/2, m_J=1/2 | r_+ | g; J=1/2, m_J=-1/2 \rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} d_L$$

und analog

$$\langle e; J=1/2, m_J=1/2 | r_+ | g; J=1/2, m_J=-1/2 \rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} d_L .$$

Anstelle dieser schrittweisen Berechnung kann man die Matrixelemente für die einzelnen Übergänge auch mit Hilfe des Wigner-Eckart Theorems berechnen. Für Übergänge von J_g nach J_e erhält man

$$\langle e; J_e, m_{J_e} | r_q | g; J_g, m_{J_g} \rangle = (-1)^{J - m_J} \begin{pmatrix} J_e & 1 & J_g \\ -m_{J_e} & q & m_{J_g} \end{pmatrix} \langle e; J_e || r_q || g; J_g \rangle.$$

Die reduzierten Matrixelemente ergeben sich aus dem Kopplungsschema von Spin- und Bahndrehimpuls. In geschlossener Form lauten sie

$$|\langle e; J_e || r || g; J_g \rangle|^2 = (2J_g + 1)(2J_e + 1) \left\{ \begin{matrix} J_g & 1 & J_e \\ L_e & S & L_g \end{matrix} \right\}^2 |\langle e; L_e || r || g; L_g \rangle|^2,$$

sofern der Spin S für beide Zustände identisch ist, und sonst Null. Das Symbol in geschweiften Klammern ist ein 6J Symbol; numerische Werte findet man in der Literatur.

Numerische Werte für 6J Symbole													
j_1	j_2	j_3	l_1	l_2	l_3		j_1	j_2	j_3	l_1	l_2	l_3	
1/2	1/2	0	0	0	1/2	*1	2	1	1	1	1	1	22
1/2	1/2	0	1/2	1/2	0	*2	2	1	1	2	1	1	202
1	1/2	1/2	0	1/2	1/2	2	2	3/2	1/2	0	1/2	3/2	2
1	1/2	1/2	1	1/2	1/2	22	2	3/2	1/2	1/2	1	1	21
1	1	0	0	0	1	01	2	3/2	1/2	1	1/2	3/2	201
1	1	0	1/2	1/2	1/2	11	2	3/2	1/2	1	3/2	1/2	4
1	1	0	1	1	0	02	2	3/2	1/2	1	3/2	3/2	*201
1	1	0	1	1	1	*02	2	3/2	1/2	3/2	1	1	311
1	1	1	1/2	1/2	1/2	*02	2	3/2	1/2	2	3/2	1/2	602
1	1	1	1	0	1	*02	2	3/2	1/2	2	3/2	3/2	*202
1	1	1	1	1	0	*02	2	3/2	3/2	0	3/2	3/2	*4
1	1	1	1	1	1	22	2	3/2	3/2	1/2	1	1	*31
3/2	1	1/2	0	1/2	1	*11	2	3/2	3/2	1	1/2	3/2	*201
3/2	1	1/2	1/2	1	1/2	*02	2	3/2	3/2	1	3/2	1/2	*201
3/2	1	1/2	1	1/2	1	*22	2	3/2	3/2	1	3/2	3/2	602
3/2	1	1/2	3/2	1	1/2	*42	2	3/2	3/2	3/2	1	1	*112
3/2	3/2	0	0	0	3/2	*1	2	3/2	3/2	2	1/2	3/2	*202
3/2	3/2	0	1/2	1/2	1	*3	2	3/2	3/2	2	3/2	1/2	*202
3/2	3/2	0	1	1	1/2	*21	2	3/2	3/2	2	3/2	3/2	402
3/2	3/2	0	1	1	3/2	21	2	2	0	0	0	2	001
3/2	3/2	0	3/2	3/2	0	*4	2	2	0	1/2	1/2	3/2	101
3/2	3/2	0	3/2	3/2	1	4	2	2	0	1	1	1	011
3/2	3/2	1	1/2	1/2	1	321	2	2	0	1	1	2	*011
3/2	3/2	1	1	0	3/2	21	2	2	0	3/2	3/2	1/2	201
3/2	3/2	1	1	1	1/2	321	2	2	0	3/2	3/2	3/2	*201
3/2	3/2	1	1	1	3/2	*121	2	2	0	2	2	0	002
3/2	3/2	1	3/2	1/2	1	22	2	2	0	2	2	1	*002
3/2	3/2	1	3/2	3/2	0	4	2	2	0	2	2	2	002
3/2	3/2	1	3/2	3/2	1	*4220,2	2	2	1	1/2	1/2	3/2	*201
2	1	1	0	1	1	02	2	2	1	1	0	2	*011

Für die D_1 Linie erhält man

$$\begin{pmatrix} J_g & 1 & J_e \\ L_e & S & L_g \end{pmatrix} (D_1) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 1 & \frac{1}{2} \\ 1 & \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{6}}$$

Somit wird die Übergangsstärke

$$|\langle e; J_e || r || g; J_g \rangle|^2 = \frac{2}{3} |\langle e; L_e || r || g; L_g \rangle|^2$$

und doppelt so groß für den D_2 Übergang.

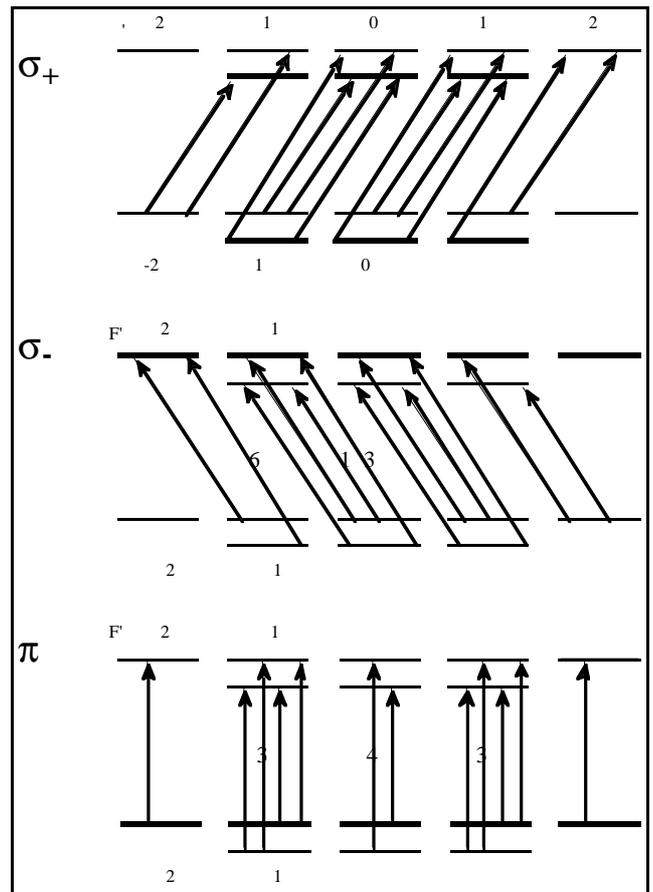
Berücksichtigt man zusätzlich den Kernspin, so erhält man in völliger Analogie das reduzierte Matrixelement als

$$|\langle e; F_e || r || g; F_g \rangle|^2 = (2F_g + 1)(2F_e + 1) \begin{pmatrix} F_g & 1 & F_e \\ J_e & I & J_g \end{pmatrix}^2 |\langle e; J_e || r || g; J_g \rangle|^2$$

4.2.7 Moleküle

Der wesentlichste Unterschied zwischen Atomen und Molekülen ist dass letztere nicht sphärische Symmetrie aufweisen. Damit fällt u.a. die Drehimpulserhaltung weg, d.h. die Summe von elektronischem Drehimpuls und Drehimpuls des Lichtes ist nicht mehr erhalten. Der gesamte Drehimpuls ist natürlich weiterhin erhalten, doch muss dafür auch der Rotationsdrehimpuls des Moleküls berücksichtigt werden.

Aufgrund der reduzierten Symmetrie können die Übergangsmatrixelemente nicht mehr aus der Erhaltung des Drehimpulses bestimmt werden. Viele Moleküle weisen aber andere Symmetrieelemente auf, welche Auswahlregeln zur Folge haben. Für jeden konkreten Fall bestimmt man zunächst die Symmetriegruppe des Moleküls. Dies bestimmt die irreduziblen Darstellungen, welche als Basis für die Berechnung von Übergangsmatrixelementen dienen.



Die Regel für einen erlaubten Übergang ist wie bei den Atomen die dass das Matrixelement die totalsymmetrische Darstellung enthalten muss.

Für die Bestimmung der Auswahlregeln müssen zunächst die einzelnen stationären Zustände bestimmten irreduziblen Darstellungen zugewiesen werden. Dafür verwendet man Tabellen zur Gruppentheorie wie hier für das Beispiel C_3 dargestellt. Irreduzible Darstellungen, die mit dem Buchstaben A gekennzeichnet sind, sind nicht entartet, während E eine zweifach entartete Darstellung bezeichnet. Funktionen, die rotationssymmetrisch bezüglich der dreifachen Achse sind (wie z.B. z) transformieren entsprechend A. Die Funktionen x und y gehören zur Darstellung E.

Ein Produkt von zwei totalsymmetrischen Darstellungen (A A) ist ebenfalls totalsymmetrisch. Ein Produkt A E transformiert gemäß E, während ein Produkt E E zweimal die totalsymmetrische Darstellung und einmal E enthält.

Interessieren wir uns für die Matrixelemente der z-Komponente des Dipoloperators so müssen wir Produkte

$$\langle \Psi_1 | z | \Psi_2 \rangle$$

finden, welche die totalsymmetrische Darstellung A enthalten. Da z zu A gehört muss das Produkt $\Psi_1 \Psi_2$ ebenfalls zu A gehören. Somit treten nur Übergänge von A nach A oder E nach E auf. Für die Komponenten x, y muss hingegen das Produkt in E liegen, so dass nur Übergänge von A nach E und umgekehrt auftreten.

In Festkörpern ist das Vorgehen grundsätzlich das gleiche. Metalle sind für optische Spektroskopie im allgemeinen nicht interessant. Bei Isolatoren sind resonante optische Effekte primär an Defekten und Verunreinigungen zu betrachten. Ein gutes Beispiel ist Rubin, bei dem die rote Farbe durch Cr Verunreinigungen erzeugt wird. Die Analyse ist in diesem Fall analog zu freien Atomen oder Molekülen, außer dass die Symmetrie durch die Matrix bestimmt wird. Im folgenden soll lediglich der Fall von Halbleitern diskutiert werden, welche für optische Anwendungen sehr wichtig sind.

P.W. Atkins, M.S. Child, and C.S.G. Phillips, 'Tables for group theory', Oxford University Press, Oxford (1970).

Charaktertabelle für Gruppe C_3

C_3 (3)	E	C_3	C_3^2	$\epsilon = \exp(2\pi i/3)$	
A	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E	$\begin{pmatrix} 1 & & \\ & \epsilon & \\ & & \epsilon^* \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \epsilon & & \\ & \epsilon^* & \\ & & \epsilon \end{pmatrix}$		$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(yz, xz)$

Produktregeln

2. For $C_2, C_3, C_6, D_3, D_6, C_{2v}, C_{3v}, C_{6v}, C_{2h}, C_{3h}, C_{6h}, D_{3h}, D_{6h}, D_{3d}, S_6$

	A_1	A_2	B_1	B_2	E_1	E_2
A_1	A_1	A_2	B_1	B_2	E_1	E_2
A_2		A_1	B_2	B_1	E_1	E_2
B_1			A_1	A_2	E_2	E_1
B_2				A_1	E_2	E_1
E_1					$A_1 + [A_2] + E_2$	$B_1 + B_2 + E_1$
E_2						$A_1 + [A_2] + E_2$

4.2.8 GaAs

Bei den Halbleitern soll hier nicht der allgemeine Fall diskutiert werden, sondern lediglich der relativ einfache aber wichtige Fall von kubischer Symmetrie wie er z.B. in GaAs auftritt. In diesem Fall ist die Symmetrie hoch genug dass weiterhin Drehimpulserhaltung gilt, so dass die Auswahlregeln praktisch vom freien Atom übernommen werden können.

In GaAs hat das Valenzband p-Charakter, d.h. die Elektronen (und Löcher) im Valenzband besitzen einen Drehimpuls $L_v = 1$. Das Leitungsband hat s Charakter, d.h. die Elektronen besitzen $L_c = 0$. Unter Berücksichtigung des Spins erhält man für das Valenzband die möglichen Drehimpulszustände $J_v=1/2$ und $J_v=3/2$. Die Spin-Bahn Wechselwirkung führt zu einer Aufspaltung, welche für GaAs 0.34 eV beträgt (für $k=0$). Der $J=1/2$ Zustand hat die niedrigere Energie und bildet ein zweifach entartetes Subband, während das obere Subband ($J=3/2$) für $k=0$ vierfach entartet ist.

Die Übergangsmatrixelemente sind praktisch identisch wie bei der D_2 Linie der Alkali-Atome wenn man berücksichtigt dass hier der $J=3/2$ Zustand unten und $J=1/2$ oben liegt.

