

### 3. Auswahlregeln

Bis anhin hatten wir die Stärke, mit der ein externes Feld an ein atomares oder molekulares System koppelt als eine Konstante betrachtet. Jetzt machen wir den zusätzlichen Schritt, diese Konstante zu berechnen. Dafür betrachten wir zunächst das klassische Modell, wo ein klassischer elektrischer Dipol durch ein externes Feld getrieben wird. Bei der Betrachtung dieses Modells zeigt sich rasch, daß es für die Beschreibung von Atomen nicht sehr nützlich ist. Wesentlich geeigneter ist es für die Beschreibung der Schwingungsspektroskopie von Molekülen, da in diesem Fall die Kerne relativ schwer sind und eine klassische Beschreibung gerechtfertigt ist.

#### 3.1 Klassische Beschreibung der Vibrationsspektroskopie

Schwingungsspektroskopie in Molekülen setzt voraus, daß sich der Schwerpunkt der Ladung und der Masse nicht decken. Dies geschieht vor allem dann wenn Atome unterschiedlicher Elektronegativität eine Bindung eingehen.

Im Falle des Wassermoleküls ist die Elektronegativität des Sauerstoffatoms **Z: H<sub>2</sub>O** höher als diejenige des Wasserstoffatoms. Das Sauerstoffatom ist deshalb partiell positiv geladen, während das Wasserstoffatom partiell negativ geladen ist. Das Wassermolekül besitzt deshalb ein statisches elektrisches Dipolmoment.

Im Falle des CO<sub>2</sub> Moleküls besitzt wiederum das Sauerstoffatom die höhere **Z: CO<sub>2</sub>** Elektronegativität als das Kohlenstoffatom. Die beiden Sauerstoffe erhalten eine negative Teilladung, der Kohlenstoff eine positive. Allerdings besitzt das CO<sub>2</sub> Molekül aufgrund seiner hohen Symmetrie kein statisches Dipolmoment.

Wie wir bei der Diskussion der Lorentz-Lorenz Theorie gesehen haben wirkt das äußere Feld als eine treibende Kraft auf den Oszillator. Die Frage, die wir hier stellen lautet somit wie groß diese Kraft wird. Wir können sie als Ableitung der potentiellen Energie ausrechnen, welche gegeben ist als

$$U = -\vec{E} \cdot \vec{d} .$$

Die Kraft, die sich aus der Ableitung der potentiellen Energie ergibt, enthält offenbar zwei Terme,

$$U = -\partial \vec{E} / \partial x \cdot \vec{d} + \vec{E} \cdot \partial \vec{d} / \partial x = -i k E d + \vec{E} \cdot \partial \vec{d} / \partial x .$$

Der erste Term, der proportional zum Impuls der elektromagnetischen Welle ist, wirkt als eine Kraft auf das Gesamtmolekül, erzeugt also eine Schwerpunktsbewegung des Moleküls.

Er kann am besten verstanden werden als ein Übertrag von Impuls von den Photonen des Lichtfeldes auf das Molekül, resp. Atom. Seine Größe ist proportional zum Wellenvektor  $k$  und damit zur Frequenz der elektromagnetischen Welle. Für Radiofrequenzfelder ist dieser Beitrag vernachlässigbar. Im sichtbaren Bereich führt ein einzelnes Photon zu einer Geschwindigkeitsänderung von einigen cm/sec für ein Atom und entsprechend weniger für ein Molekül. Für ein Molekül ist dieser Beitrag somit immer noch klein, während bei einem Atom wiederholte Absorptions- Emissionszyklen in sehr große Kräfte resultieren, die man heute gezielt ausnutzt: Damit ist es möglich, Atome mit mehreren Mio. m/sec<sup>2</sup> zu beschleunigen, resp. abzubremesen. Ihre Geschwindigkeit kann so von mehreren 100 m/sec auf 0 reduziert werden während sie nur wenige cm zurücklegen. Diese Kräfte werden auch dazu benutzt, Atome zu kühlen, d.h. ihre thermische Bewegung zu reduzieren, damit erreicht man heute Temperaturen von weniger als 1 mK und hat z.B. Bose-Einstein Kondensation von Atomen erzeugt.

Hier soll uns aber primär der zweite Term interessieren. Er erzeugt eine Kraft

$$F = \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{d}}{\partial x} ,$$

wobei  $x$  die Schwingungskordinate beschreibt. Diese ist i.a. nicht direkt die Position eines Atoms, sondern bezeichnet eine Koordinate, welche die Bewegung der Kerne beschreibt. Entscheidend ist also daß sich bei der Schwingung das Dipolmoment des Moleküls verändert. Eine starke Absorptionslinie erwarten wir somit dann wenn sich zwei Kerne mit stark unterschiedlicher Elektronegativität gegeneinander bewegen, also z.B. HF, HCl etc., aber keine bei O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> etc.

Bei Molekülen mit mehr als zwei Atomen wird die Diskussion etwas **Z: Moleküle** aufwendiger. In diesem Fall hängt die potentielle Energie des Moleküls von sämtlichen internen Koordinaten ab und die Kraft, welche aufgrund des äußeren Feldes wirkt ist ebenfalls eine vektorielle Größe und die Bewegung kann nur in einem mehrdimensionalen Raum beschrieben werden.

Für den Fall eines linearen dreiatomigen **Z: CO<sub>2</sub> / elliptisches Potential** Moleküls wie CO<sub>2</sub> kann man die beiden Bindungslängen als Koordinaten verwenden. Das Potential als Funktion dieser beiden Koordinaten kann etwa diese Form annehmen. Die Bewegung wird nun besonders einfach wenn sie entlang der Hauptachsen dieser Ellipse läuft. Diese beiden Bewegungen werden als Eigenschwingungen des Systems bezeichnet. In diese Richtung kann die Bewegung durch einen harmonischen Oszillator beschrieben werden. Bei niedriger Anregungsenergie sind diese Oszillatoren voneinander unabhängig und schwingen mit ihrer Eigenfrequenz. Im Falle des CO<sub>2</sub> sind die Normalkoordinaten die symmetrische und die antisymmetrische Streckerschwingung.

Man sieht sehr leicht, daß entlang der Koordinate, welche die symmetrische Streckschwingung beschreibt, das Dipolmoment des Moleküls immer verschwindet. Wir erwarten deshalb, daß diese Normalschwingung nicht mit einem elektromagnetischen Feld angeregt werden kann. Dies entspricht auch dem experimentellen Befund.

Die asymmetrische Streckschwingung hingegen verändert die Symmetrie des Moleküls und ermöglicht deshalb das Auftreten eines Dipolmomentes. Offensichtlich ist hier das Dipolmoment eine antisymmetrische Funktion der Normalkoordinate. Die Ableitung des Dipolmomentes nach der Koordinate ist deshalb bei Nulldurchgang der Koordinate ungleich null.

Andere Moleküle ergeben andere Normalschwingungen, wie z.B. diese Schwingungen der C-H Bindungen.

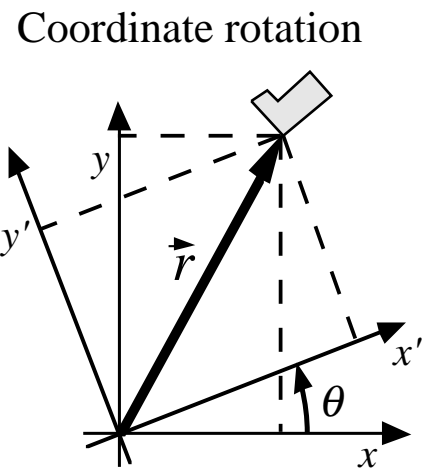
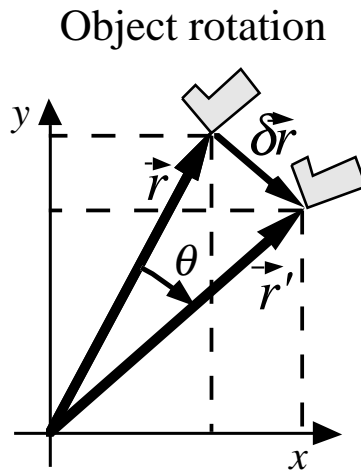
### **3.2 Rotationssymmetrie**

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.

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.

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 Gegen Uhrzeigersinn.



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

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

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.

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

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 Gleichung () von links mit  $P_R(z, -\theta)$  und berücksichtigen daß

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

Damit erhalten wir

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

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

### 3.3 Drehimpuls

Weil die Auswahlregeln für elektronische Übergänge in erster Linie durch die Erhaltung des Drehimpulses gegeben ist müssen wir hier kurz 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

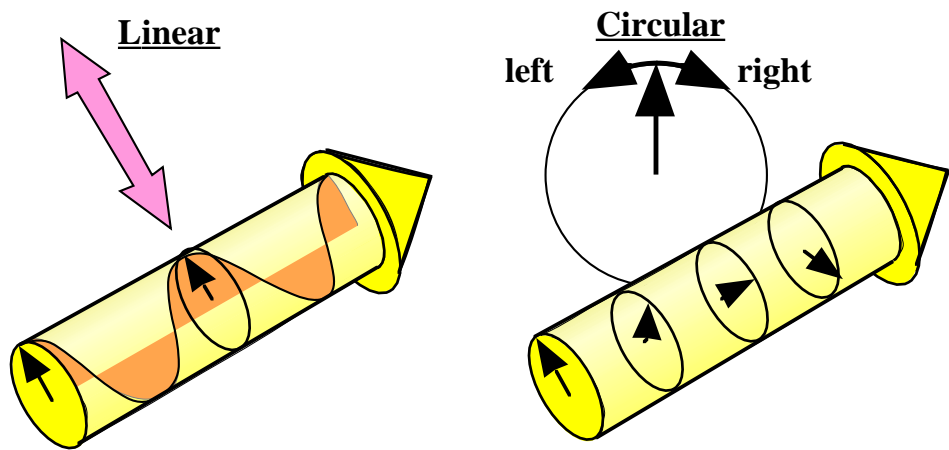
$$S = \hbar \quad m = 0, \pm 1$$

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 Spinzustände ausgedrückt werden, welche zirkular polarisiertes Licht beschreiben.

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 Eielektronenzustände nach Bahnquantenzahlen als s, p, d ... Orbitale mit Bahndrehimpuls  $l = 0..n$  geordnet. 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  $2l+1$  magnetische Quantenzahlen  $m = -l .. l$ .

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

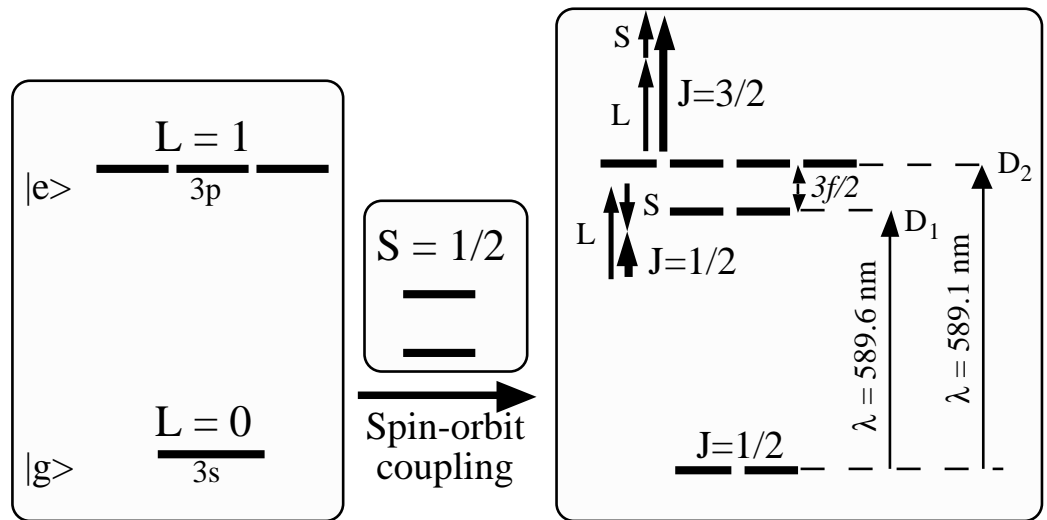
$$H_F = f \vec{L} \cdot \vec{S}, \quad ()$$

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.

Spin-Bahn Wechselwirkung in atomarem Natrium.

Der elektronische Grundzustand ist ein s Zustand, besitzt also keinen Bahndrehimpuls, während der angeregte 3p Zustand einen Bahndreh-



impuls  $L=1$  besitzt. Je nach relativer Orientierung der beiden Komponenten 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.

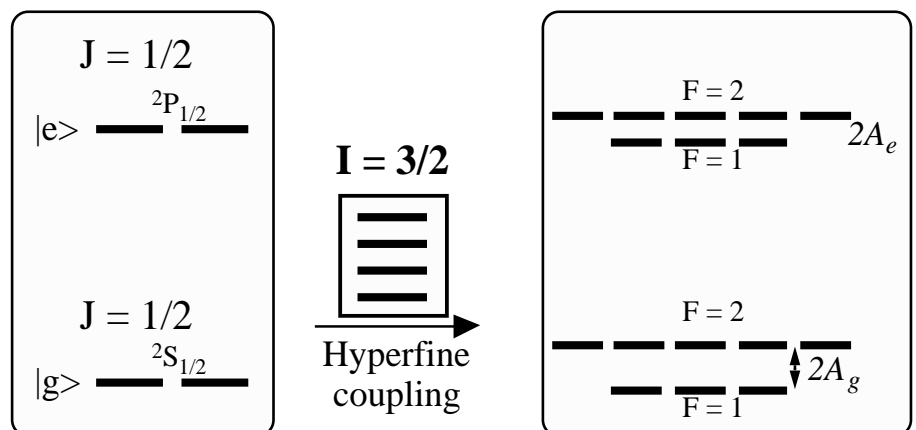
Eine ähnliche Kopplung existiert zwischen dem elektronischen und dem Kernspin, die als Hyperfeinkopplung bekannt ist.

$$H_{HF} = A \vec{J} \cdot \vec{I} , \quad ()$$

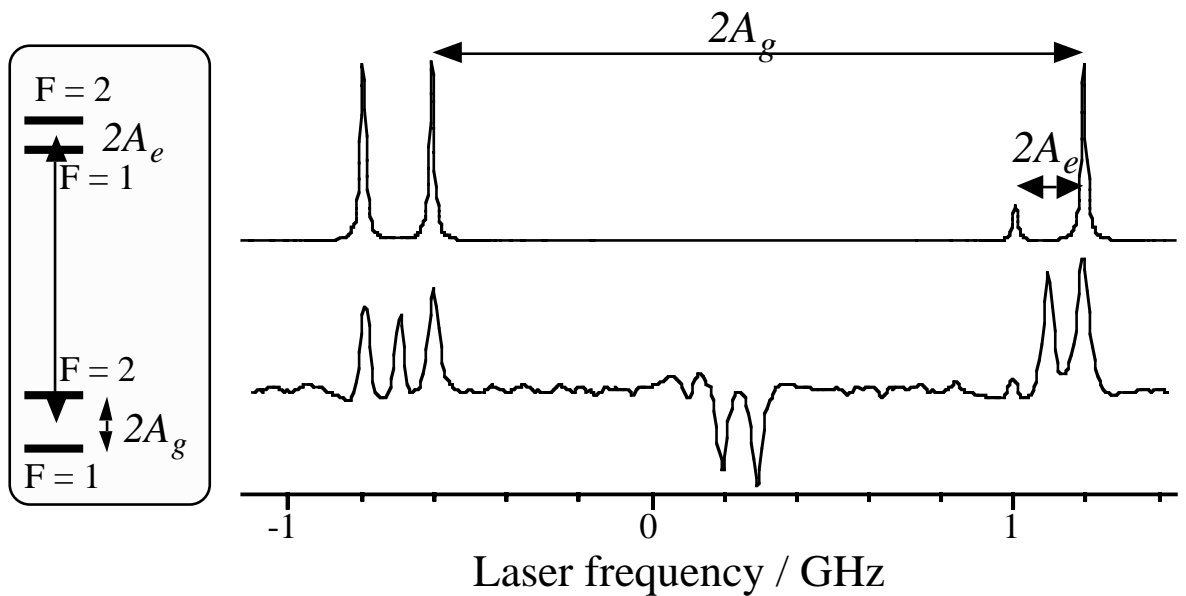
die Hyperfeinkopplungskonstante  $A$  hängt vom elektronischen Zustand ab. Für den Grundzustand von Na ist sie  $A_g = 900$  MHz und für den  $P_{1/2}$  angeregten Zustand 95 MHz.

Niveauschema der Na  $D_1$  Linie mit Einfluß der Hyperfeinwechselwirkung.

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  $A$ . und kann durch hochauflösende Laserspektroskopie gemessen werden



### 3.4 Transformationseigenschaften

Der Drehimpulsoperator erzeugt Rotationen um die entsprechende Achse. Die Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators sind somit automatisch Eigenfunktionen der Rotation. Mathematisch werden sie durch die sphärischen Harmonischen oder Kugelfunktionen dargestellt. Die ersten Funktionen sind

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

Wie man leicht sieht transformieren diese Funktionen besonders einfach unter Rotationen um die z-Achse:

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



Etwas aufwendiger sind Rotationen um andere Achsen. Mit Hilfe der Eulerwinkel kann man alle diese 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

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

Hierbei werden somit Funktionen mit dem gleichen Drehimpuls l und verschiedener Quantenzahl m gemischt. Die Elemente der Wigner-Rotationsmatrizen  $d'_{m'm}(\beta)$  können in der Literatur gefunden werden. [Weissbluth, 1978 #216; Edmonds, 1974 #2206; Brink, 1962 #2207].

Eine solche Rotationsmatrix hat die Dimension  $2l+1 \times 2l+1$  für eine Gruppe von Zuständen mit Drehimpuls l. **Z: Rotationsmatrizen**

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.

### 3.5 Die elektrische Dipolwechselwirkung

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:

$$H^{(1)}_{int} = -e \mathbf{E} \cdot \mathbf{r}$$

$$H^{(2)}_{int} = -e/m \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} . \quad ()$$

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  $E$ . Die zweite Form beschreibt die Wechselwirkung über die Kopplung zwischen dem elektronischen Impuls  $\vec{p}$  und dem elektromagnetischen Vektorpotential  $A$  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 für den Wechselwirkungsoperator. Wir können nun Symmetrieeigenschaften diskutieren, welche dazu führen, dass wir die meisten Matrixelemente dieses Operators vorhersagen können. Die erste Symmetrieoperation ist die Parität, eine Inversion am Zentrum des Koordinatensystems. Dadurch wird der Ortsvektor

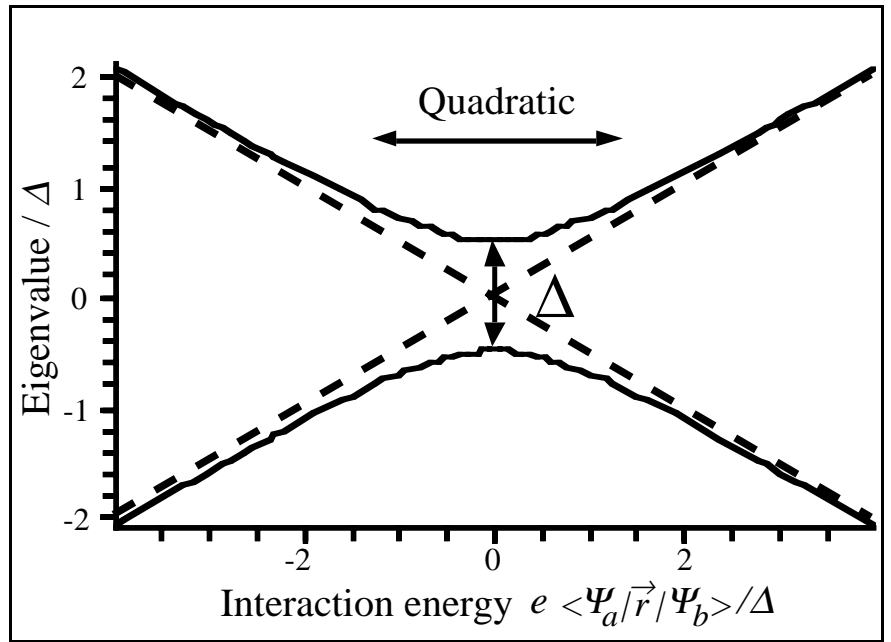
$$\vec{r} = \{x, y, z\} \text{ übergeführt in } -\vec{r} = \{-x, -y, -z\}.$$

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 und müssen deshalb unter einer solchen Operation invariant sein. Da die Parität eines Produktes durch das Produkt der Paritäten gegeben ist müssen die Paritäten der beiden Zustandsfunktionen  $\Psi_a$  und  $\Psi_b$  entgegengesetztes Vorzeichen haben. Deshalb müssen z.B. alle Matrixelemente verschwinden für  $\Psi_a = \Psi_b$ . Dies drückt man üblicherweise dadurch aus daß man sagt es existiere kein statisches elektrisches Dipolmoment.

Für die Wechselwirkung mit statischen elektrischen Feldern impliziert dies daß der Wechselwirkungsoperator keine Diagonalelemente aufweist. 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.

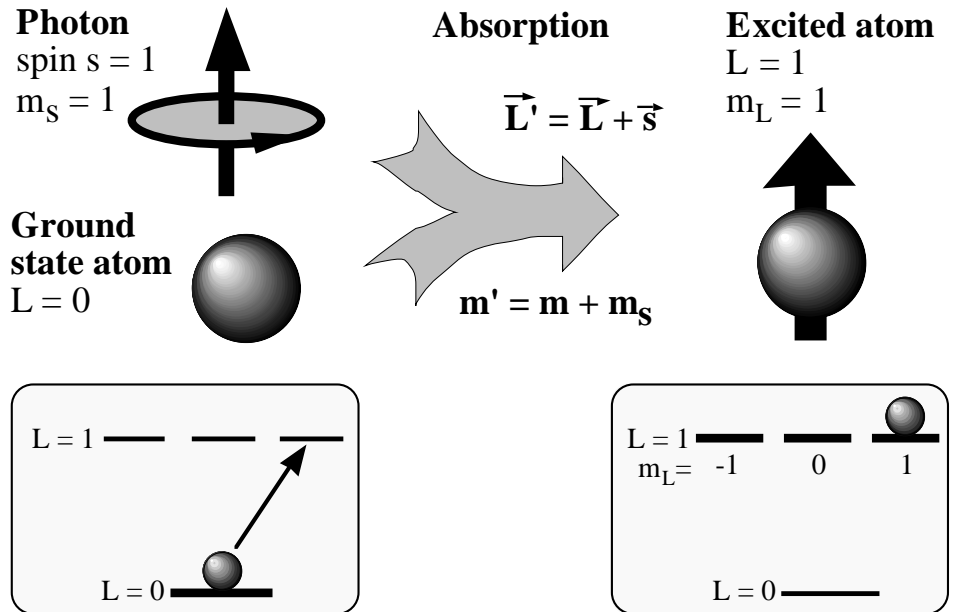
Die Figur zeigt den Übergang vom quadratischen zum linearen Starkschift als Funktion der Feldstärke. Dabei bezeichnet  $\Delta$  die Aufspaltung der ungestörten Zustände. Messungen dieser Art erlauben eine Bestimmung atomarer Polarisierbarkeiten (C.E. Tanner and C.E. Wieman, *'Precision measurement of the Stark shift in the  $6S_{1/2} \rightarrow 6P_{3/2}$  cesium transition using a frequency-stabilized laser diode'*, Phys. Rev. A **38**, 162-165 (1988).).



### 3.6 Photonen und Drehimpulserhaltung

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.

Figur xxx illustriert dies an einem einfachen Beispiel: 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 Einzelelektronensysteme wie z.B. Alkaliatome gilt ausserdem  $\Delta l \neq 0$ .

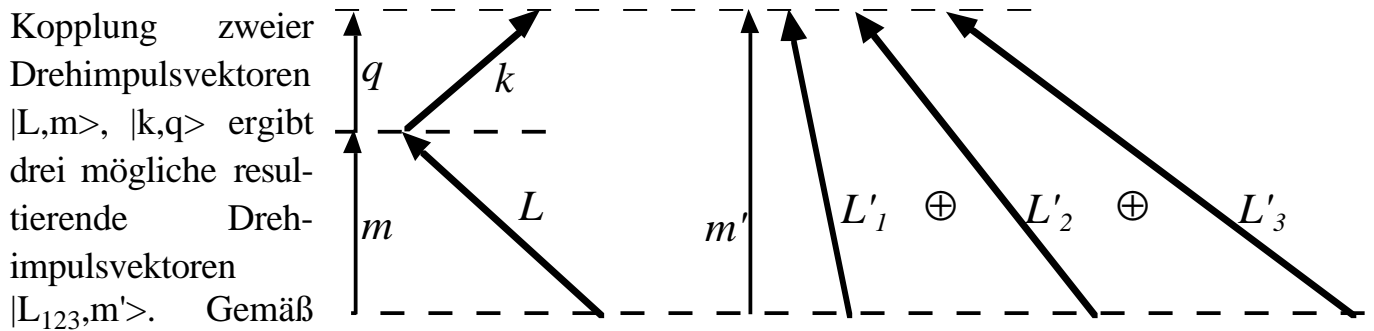
Wir betrachten als ein konkretes Beispiel den Übergang eines einzelnen Elektrons vom s- in ein p-Orbital: sein Drehimpuls ändert sich dabei von 0 zu 1. Wird dieser Übergang durch zirkular polarisiertes Licht angeregt, so gilt  $\Delta m_L = +1$ , und der angeregte Zustand kann nur die Quantenzahlen  $|L=1, m_L=1\rangle$  haben. Für zirkular polarisiertes Licht, das an einen  $L=0 \leftrightarrow L=1$  Übergang ankoppelt, gibt es damit nur einen einzigen möglichen Übergang, wie in Figur xxx gezeigt. Das elektrische Dipolmoment zwischen dem Grundzustand und dem elektronisch angeregten Zustand hat somit ein einziges nicht verschwindendes Matrixelement

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

Alle übrigen sind = 0.

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

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



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  $\pi$ -Licht gilt

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

Den Wert der drei nicht verschwindenden Matrixelemente erhält man mit Hilfe des Wigner-Eckardt Theorems:

### 3.7 Das Wigner-Eckart Theorem

Das Wigner-Eckart Theorem [Eckart, 1930 #2272; Wigner, 1931 #2273] 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:

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

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

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

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.

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  $A_0$  und  $A_{\pm 1}$  schreiben. Die Matrixelemente dieser drei Komponenten sind proportional zu denjenigen der sphärischen Vektorkomponenten  $r_0$  und  $r_{\pm 1}$ . Allgemeine Operatoren können wir aufteilen in Komponenten  $T_q^{(k)}$ , deren Matrixelemente sich wie folgt ergeben:

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

Die Größe in Klammern stelle ein 3J-Symbol dar. Es ist eine symmetrisierte Form der Vektorkopplungskoeffizienten der klassischen Drehimpulsvektoren. Numerische Werte dafür findet man in der Literatur [Weissbluth, 1978 #216; Edmonds, 1974 #2206; Brink, 1962 #2207]. 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.

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

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

das in Glg. xxx erscheint, hängt nicht von der Orientierungs-Quantenzahl m ab, kann aber von zusätzlichen Quantenzahlen abhängen, welche unter dem Symbol  $\alpha$  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.

### 3.8 Magnetische Dipolwechselwirkung

Die Wechselwirkung zwischen einem Magnetfeld  $\vec{B}$  und einem Atom wird durch den Zeemanoperator beschrieben

$$H_m = - \vec{\mu}_m \cdot \vec{B}, \quad ()$$

wobei  $\vec{\mu}$  das atomare magnetische Dipolmoment beschreibt. Im Gegensatz zum Ortsvektor  $\vec{r}$  ist das magnetische Dipolmoment ein axialer Vektor, d.h. er hat positive Parität. Damit hat das magnetische Dipolmoment auch Matrixelemente zwischen Zuständen gleicher Parität und damit auch Diagonalelemente

$$\langle \Psi_a | \vec{\mu}_m | \Psi_a \rangle.$$

Magnetische Dipolmomente sind in atomaren oder molekularen Systemen immer an Drehimpulse gekoppelt. Mögliche Quellen von Drehimpuls sind der Elektronen-Bahndrehimpuls, der Elektronenspin, und der Kernspin. Die Wechselwirkung zwischen diesen Drehimpulsen und dem externen Magnetfeld wird beschrieben durch

$$H_m = - (eh/2m) \vec{B} \cdot (\vec{L} + 2 \vec{S}) = - \mu_b \vec{B} \cdot (\vec{L} + 2 \vec{S}), \quad ()$$

wobei das Bohr'sche Magneton eingeführt wurde als

$$\mu_b = eh/2m = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ A m}^2 = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ J/T} = 14 \text{ GHz/T}.$$

Der Faktor 2 in der obigen Formel ist dabei eine Näherung für den g-Faktor des Elektrons, welche aber meist genügt.

Die Matrixelemente erhält man wiederum durch Ausnutzen der Symmetrie. Anstelle von  $I_x$ ,  $I_y$  und  $I_z$  benutzt man mit Vorteil die symmetrieangepassten Linearkombinationen

$$I_{\pm} = I_x \pm i I_y.$$

Wie man leicht zeigen kann gelten dafür die Vertauschungsrelationen

$$[I_z, I_{\pm}] = \pm I_{\pm}.$$

Damit erhält man die Matrixelemente

$$I_z |I, m\rangle = m |I, m\rangle$$

$$I_+ |I, m\rangle = \sqrt{I(I+1) - m(m+1)} |I, m+1\rangle$$

$$I_- |I, m\rangle = \sqrt{I(I+1) - m(m-1)} |I, m-1\rangle$$

Wie man sich leicht überzeugen kann erhält man daraus für einen Spin 1/2 die Pauli-Operatoren, multipliziert mit 1/2. Für höhere Spins ergeben sich die folgenden Matrizen:

Magnetische Dipolübergänge können zwischen beliebigen **Z: Spin-Matrizen** Zuständen auftreten. Die Matrixelemente sind jeweils etwa 5 Größenordnungen kleiner als die elektrischen Dipolelemente. Sie spielen deshalb in der optischen Spektroskopie nur dann eine Rolle wenn die elektrischen Dipolübergänge aus Symmetriegründen verboten sind.

Eine weitere Art von Übergängen sind **Z: Quadrupolmoment / d-Orbital** elektrische Quadrupolübergänge. Das elektrische Quadrupolmoment hat die Symmetrie eines d-Orbitals. Es wechselwirkt mit einer inhomogenen Feldverteilung einer elektromagnetischen Welle. Die Auswahlregeln sind durch ähnliche Symmetrieüberlegungen gegeben wie beim elektrischen Dipolmoment, wobei der Operator hier nicht wie ein Vektor transformiert, sondern wie ein Tensor zweiter Stufe. So ist er z.B. invariant unter einer Drehung um 180°. Seine Matrixelemente sind um etwa 8 Größenordnungen kleiner als diejenigen des elektrischen Dipoloperators und spielen deshalb nur dann eine Rolle wenn elektrisches und magnetisches Dipolmoment aus Symmetriegründen verschwinden.