Hendrik Vondracek
1. Februar 2009

EP III - Seminar

Auswahlregeln (Kap. 6.3.)

Motivation Beobachtet man ein Spektrum, so ist festzustellen, dass nicht jeder mögliche Übergang auch beobachtet werden kann. Neben der Energieerhaltung sind nämlich zudem Symmetrieüberlegungen und die Drehimpulserhaltung zu berücksichtigen. Es ist A_{ik} ein Einsteinkoeffzient und bezeichnet zudem die Wahrscheinlichkeit (je Sekunde), dass ein Atom vom Energiezustand E_i spontan in den Zustand E_k übergeht. Bei einem solchen Übergang wird ein Photon der Energie $E_{ph} = h\nu_{ik}$ emittiert. Betrachtet man N Atome im Zustand E_i so lässt sich die mittlere emittierte Leistung über die Definitionen:

$$\langle P \rangle = N_i \cdot A_{ik} \cdot h \cdot \nu_{ik} \text{mit}$$
$$A_{ik} = \frac{2}{3} \frac{q^2 \omega_{ik}^3}{\epsilon_0 c^3 h} | \int \psi_i^* \mathbf{r} \psi_k d\tau |^2$$

beschreiben. Wichtig ist, dass das Übergangsdipolmoment (oder auch Dipolmatrixelement) mindestens eine von 0 verschiedene Komponente hat. Man betrachtet also $\mathbf{M}_{ik} = q\psi_i^* \mathbf{r} \psi_k d\tau$ in einzelnen Komponenten:

$$\mathbf{M}_{ik}(x) = q\psi_i^* x \psi_k d\tau$$
$$\mathbf{M}_{ik}(y) = q\psi_i^* y \psi_k d\tau$$
$$\mathbf{M}_{ik}(z) = q\psi_i^* z \psi_k d\tau$$

Um dies näher auszuwerten können, soll ein einfaches Beispiel gewählt werden - in diesem Fall ein Wasserstoffatom unter Vernachlässigung des Elektronenspins. Es ist dann $\Psi_{n,l,m_l} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot R_{n,l}(r) \cdot \Theta_m^l(\vartheta) e^{im\varphi}$.
Als Quantisierungsachse wird (wie schon oft) die z-Achse gewählt. Schreibt man nun $\mathbf{M}_{ik}(z)$ auf, so zeigt sich, dass tatsächlich keine der drei Komponenten (r,φ,ϑ) null werden darf um zu verhindern, dass die Übergangswahrscheinlichkeit 0 wird. Es gilt nämlich:

$$\mathbf{M}_{ik}(z) = \frac{1}{2\pi} \int_{r=0}^{\infty} R_i R_k r^3 dr \cdot \int_{\vartheta=0}^{2\pi} \theta_{m_k}^{l_k} \theta_{m_i}^{l_i} \sin\vartheta \cos\vartheta d\vartheta \cdot \int_{\varphi=0}^{2\pi} e^{i(m_k - m_i)\varphi} d\varphi$$

Auswahlregeln für m Damit der letzte Faktor des Dipolmatrixelements $\neq 0$ ist, muss in der z-Komponente gelten:

$$m_i - m_k = \Delta m = 0$$

Betrachtet man nun noch die x- und y-Komponenten als komplexe Linearkombinationen $\mathbf{M}_{ik}(x) \pm \mathbf{M}_{ik}(y)$, so ergibt sich $\Delta m = \pm 1$. Auf eine explizite Berechnung soll hier verzichtet werden. Wichtig ist jedoch anzumerken, dass in der x- und y-Komponente zirkular polarisiertes Licht und in der z-Komponente linear polarisiertes Licht beschrieben wird. Abschließend kann zusammengefasst werden:

Photon	Absorption	Emission
σ^+ $\mathbf{s}_{phot} \uparrow\uparrow k$	$\Delta m = +1$	$\Delta m = -1$
σ^- $\mathbf{s}_{phot} \downarrow\uparrow k$	$\Delta m = -1$	$\Delta m = +1$
$\pi \langle \mathbf{s} \rangle = 0$	$\Delta m = 0$	$\Delta m = 0$

Auswahlregeln für l Nachdem sichergestellt wurde, dass der dritte Integralterm des Produkts $\neq 0$ ist, soll dies auch für den zweiten Term gewährleistet werden. Es lässt sich zeigen, dass aus dieser Forderung ($\int_{\vartheta=0}^{2\pi} \theta_{m_k}^{l_k} \theta_{m_i}^{l_i} \sin\vartheta \cos\vartheta d\vartheta \neq 0$ und $\int_{\vartheta=0}^{2\pi} \theta_{m_k}^{l_k} \theta_{m_i}^{l_i} \sin\vartheta^2 d\vartheta \neq 0$) folgt, dass gelten muss:

$$l_i - l_k = \Delta l = \pm 1$$

Am Einfachsten lässt sich dies durch das Betrachten von Paritäten zeigen: Die Wellenfunktionen der beiden beteiligten Übergänge müssen unterschiedliche Paritäten haben.

Auswahlregeln für s Da sich der Gesamspin S bei optischen Übergängen nicht änder (wie sich auch zeigen lässt) muss immer gelten

$$\Delta S = 0$$

Dies bedeutet, dass Übergänge vom Singulett- ins Triplettsystem verboten sind. Dies gilt streng nur bei leichten Atomen. Bei schweren Atomen wird die Spin-Bahn-Kopplung stärker und verbotene Übergänge werden möglich. Sie sind dann als schwache Interkombinationslinien zu beobachten.
Außerdem bleibt anzumerken, dass nur der Betrag des Gesamspins erhalten ist - seine Richtung relativ zum Bahndrehimpuls darf sich bei erlaubten Übergängen durchaus ändern.

Auswahlregeln für j Aus den Auswahlregeln für l,s folgt unmittelbar:

$$\Delta j = 0, \pm 1 \text{aber nicht} j_i = 0 \to j_k = 0$$

Wie wird nun $\Delta j = 0$ möglich, wo doch $\Delta l = \pm 1$ und $\Delta s = 0$ gilt? Grundlage hierfür ist, dass die Elektronen tatsächlich $\Delta s = -0$, $\Delta l = -1$ erfüllen, sich die zugehörigen Vektoren **s**, **l** jedoch dergestalt umorientieren, dass die Länge von **j** erhalten bleibt. Es tritt dann $\Delta m_s = \mp 1$ auf.

Zusammenfassung

Auswahlregel	**Bemerkungen**
$\Delta l = \pm 1$ (1 e-)	Δl gilt streng
$\Delta L = \pm 1$ (n e-) bei L-S-Kopplung	gerade Zustände kombinieren nur mit Ungeraden
$\Delta M = 0, \pm 1$	$\Delta M = 0$: linear polarisiertes Licht; $\Delta M = \pm 1$: zirkular polarisiertes Licht
$\Delta S = 0$	für leichte Atomen; bei schwereren Atome treten Interkombinationslinien auf
$\Delta J = 0, \pm 1$	$J = 0 \Rightarrow J = 0$ ist verboten.

Anmerkungen

- Auf eine ausführlicher Darstellung soll hier verzichtet werden - es sei auf das Skript und den Demtröder verwiesen
- Insbesondere sollen keine Multipol-Übergänge höherer Ordnung betrachtet werden
- Als Übungsaufgabe bietet sich u.U. Demtröder 3, S. 253, Aufgabe 1 an, auch wenn diese reichlich komppliziert scheint.