2.4. Zerlegung nach linearer, zirkularer Polarisation

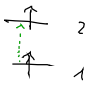
Ankopplung an Licht über Rabifrequenz: $\Omega_{ij} = \dfrac{\vec d_{ij}\cdot\vec E}{\hbar}$:

Dipolmoment $\vec d_{ij} = \int_S d^3r\; \vec\varphi_i^{\,*}(\vec r, s)\, q\vec r\; \vec\varphi_j(\vec r, s)$

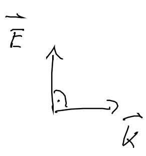
$$\vec\varphi_{i=\{n_i,l_i,m_{l_i},m_{s_i}\}} = \underbrace{N_i}_{\text{Normierung}}\;\underbrace{R_{n_i l_i}(r)}_{\text{Radialanteil}}\;\underbrace{\underbrace{P^{m_i}_{l_i}(\cos\vartheta)}_{\text{Legendrepolynome}}\; e^{i m_i \varphi}}_{\text{Kugelfunktionen}}\;\underbrace{\vec\chi_{m_{s_i}}}_{\text{Spinor } \binom{1}{0},\binom{0}{1}} \equiv \varphi_{n_i l_i m_{l_i}}\vec\chi_{m_{s_i}}$$

$$\vec d_{12} = q\int d^3r\; \varphi^*_{n_1 l_1 m_1}(\vec r)\;\vec r\;\varphi_{n_2 l_2 m_2}(\vec r)\;\underbrace{\vec\chi_{m_{s_1}}\cdot\vec\chi_{m_{s_2}}}_{\delta_{m_{s_1},m_{s_2}}}$$

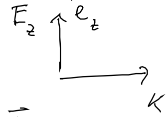
0.te Auswahlregel: Spin bleibt bei optischen Übergang erhalten



Zerlegung der Vektoren nach linear / zirkular

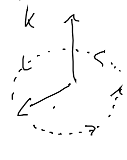


2 Fälle unterscheiden:



„lineare Polarisation“

$\vec E = \vec e_z \cdot E_0$



„zirkulare Polarisation“

$\vec E = E_\pm\, \vec e_\pm$

(links / rechts - zirkular)

zirkulare Basis $\vec e_\pm = \left(\vec e_x \mp i\vec e_y\right)\dfrac{1}{\sqrt 2}$ $\qquad \vec e_+^{\,*}\cdot\vec e_+ = 1$

$$\vec r = z\vec e_z + a_+\vec e_+ + a_-\vec e_-$$

$$a_\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} (x \pm i y)$$

Skalarprodukt aus $\vec{d}_{12} \cdot \vec{E}$ in dieser Basis beschreiben

$$\vec{d}_{12} \cdot \vec{E} = \underbrace{q \int d^3r \, \varphi_1^* \, z \, \varphi_2 \, E_z}_{\text{Absorption von linear polarisiertem Licht}} + \underbrace{\sum_{+/-} q \int d^3r \, \varphi_1^* (x \pm i y) \, \varphi_2 \, E_\mp}_{\text{von zirkular polarisiertem Licht}}$$

2.5. Dipolauswahlregeln f. H-ähnliche Atome

$$\left.\begin{matrix} d_z \\ \\ d_\pm \end{matrix}\right\} = \left| \begin{matrix} z = r\cos\vartheta \\ \\ x \pm iy = r\sin\vartheta \, e^{\pm i\varphi} \end{matrix} \right| = q \int_0^\infty dr \, r^2 \, R^*_{n_1 l_1}(r) \, r \, R_{n_2 l_2}(r) \qquad (1)$$

$$\cdot \int_0^{2\pi} d\varphi \, e^{-i m_1 \varphi} \begin{Bmatrix} 1 \\ e^{\pm i \varphi} \end{Bmatrix} e^{i m_2 \varphi} \qquad (2)$$

$$\cdot \int_0^{\pi} d\vartheta \sin\vartheta \, P_{l_1}^{m_1}(\cos\vartheta) \begin{Bmatrix} \cos\vartheta \\ \sin\vartheta \end{Bmatrix} P_{l_2}^{m_2}(\cos\vartheta) \qquad (3)$$

alle 3 Teilintegrale müssen $\neq 0$ sein damit WW mit Licht stattfindet:

(0) Spin Q_z bleibt erhalten: $m_{s_1} = m_{s_2}$

(1) 1. Auswahlregel: Keine Einschränkung bei optischen Übergängen bzgl. n

(2) $$d_z \sim \int_0^{2\pi} d\varphi \, e^{-i m_1 \varphi} e^{i m_2 \varphi} = \left. \frac{e^{-i(m_1 - m_2)\varphi}}{-i(m_1 - m_2)} \right|_0^{2\pi} = \begin{cases} m_1 = m_2 & \Rightarrow d_z \neq 0 \\ m_1 \neq m_2 & \Rightarrow d_z = 0 \end{cases}$$

$$\Rightarrow d_z \sim \delta_{m_1, m_2}$$

$$d_\pm \sim \int_0^{2\pi} d\varphi\, e^{-im_1\varphi}\, e^{\pm i\varphi}\, e^{im_2\varphi} \quad = \quad \delta_{m_1 \pm 1,\, m_2}$$

2. Auswahlregel: f. optische Übergänge muß $\Delta m = 0, \pm 1$ sein

$\Delta m = m_1 - m_2$

dabei gilt $\Delta m = 0$ f. linear polarisiertes Licht

$\Delta m = \pm 1$ f. zirkular polarisiertes Licht

③ $$d_z \sim \left| x = \cos\vartheta \right| \sim \int_{-1}^{1} dx\, P_{l_1}^{m_{l_1}}(x) \times P_{l_2}^{m_{l_2}}(x) \quad \text{mit } m_{l_1} = m_{l_2}$$

x stört zum Ausnutzen der Orthogonalitätsbeziehungen,

verwende daher: $(2l+1)\, x\, P_l^m(x) = (l-m+1)\, P_{l+1}^m + (l+m)\, P_{l-1}^m(x)$

mit $\Delta m = 0$ und der dann erzielten Orthogonalität folgt $\Delta l = l_2 - l_1 = \pm 1$

3. Auswahlregel: Bei optischen Übergängen muß $\Delta l = \pm 1$ sein,

dies gilt f. linear und zirkular Polarisation

Zusammenfassg: Keine Auswahlregel f. n

Drehimpuls QZ Ändg. um $\Delta l = \pm 1$

Magnet QZ Ändg $\Delta m = 0$ (linear), $\Delta m = \pm 1$ (zirkular)

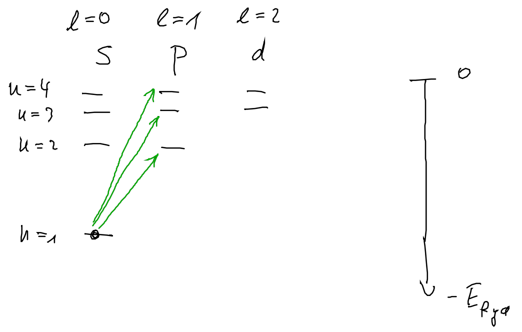
Spin QZ $\Delta m_s = 0$

kommen aus Erhaltungssätzen bei Licht-Materie WW (z.B. Drehimpuls)

3. Beispiele

3.1. Freie H-Atom

welche optische Übergänge sind beobachtbar und mit den energetisch Abständen in Übereinstimmung zu bringen?



Lyman-Serie $\Delta E = \left(1 - \frac{1}{n^2}\right) E_{Ryd}$

Balmer-Serie startet bei $n=2$

Bemerkung zu optische Übergänge: Auswahlregeln beziehen sich auf Dipolauswahlregeln ($\vec{r}$)
f. die nächste Ordnung (Quadrupole ($\vec{r}^{\,2}$)) gilt
$\Delta l = 0, \pm 2$, aber 10^5 schwächer als Dipole

$\vec{d} = 0 \;\hat{=}\;$ „dipolverboten"

Frage: können die and. QZ (l, m_l, m_s) auch spektroskopisch detektiert werden?
z.B. nur Hauptquantenzahl „n"

Ja, durch anlegen einer weiteren Störung werden die Wellenfunktionen „gesplittet" und damit bei verschieden Energien „lokalisiert".

3.2. H-Atom im Magnetfeld: Zeeman effekt

Anlegen eines Magnetfelds + Auswirkung auf opt. Spektrum

$\underline{H} = \underline{H}_{Atom} - \vec{\mu}\cdot\vec{B}$, $\vec{B}$ extern, statisches Magnetfeld

$\underline{H}_{S-B}$ sei klein gegen Magnetfeld, $H_{S-B} \to 0$, weglassen

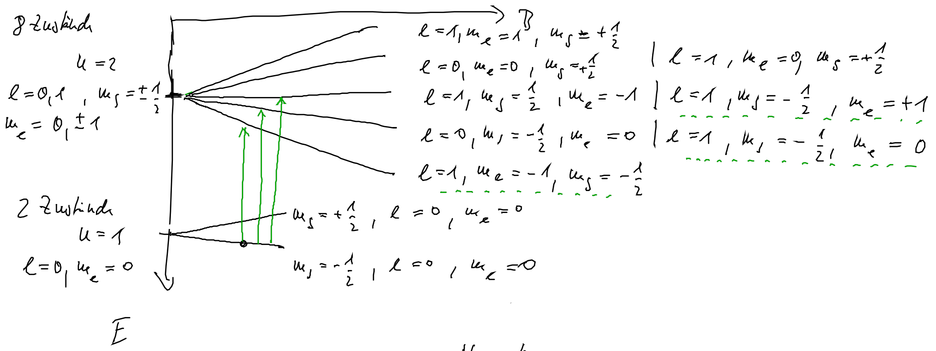
Lösung d. Pauligleichung bekannt:

Lsg.: $\varphi^{\pm}_{nlm}$ als Wasserstoffwellenfunktionen, unverändert

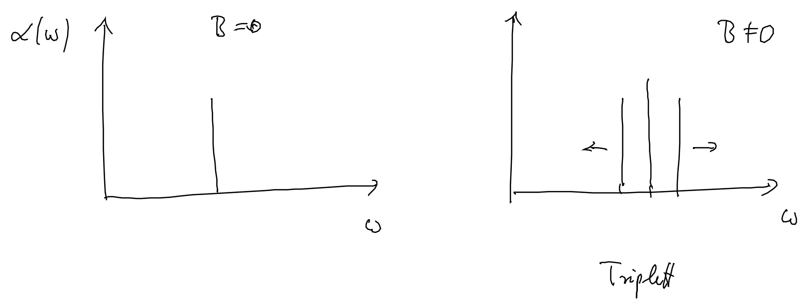
$$\varepsilon_{n,m_e,m_s=\pm} = \left(E_n + \mu_B \hbar \left(m_e \pm \frac{g}{2}\right)\right), \quad g \approx 2$$

E_n: Wasserstoffenergien

μ_B: Bohrsches Magneton (Zahl), $\mu_B \simeq B \frac{q}{2m_{el}}$



Absorption



Magnetfeld spaltet Linien auf und es entstehen im H-Atom Tripletts

Triplettaufspaltung: normaler Zeemaneffekt (H-Atom)

Abweichung: anomaler Zeemaneffekt (Na-Atom: 4 Linien: Spin-Bahn, F_{ne}, $\vec{J}$)

viel verbreiteter, daher: „normal“

3.3. Starkeffekt: statische elektrische Felder E

H-Atom: $\exists$ lineare $(\sim E)$ Energieverschiebung

andere Atome: $\sim E^2$

Eigenfunktion im elektrischen Feld nicht bekannt:

$$H\varphi = \varepsilon\varphi \qquad \varphi = \sum_n c_n \varphi_n \qquad \varphi_n: \text{ H-Atom Efkt. ohne E-Feld}$$

$$\varepsilon c_m = \varepsilon_m c_m - \sum_n \vec{d}_{mn} \cdot \vec{E}\, c_n$$

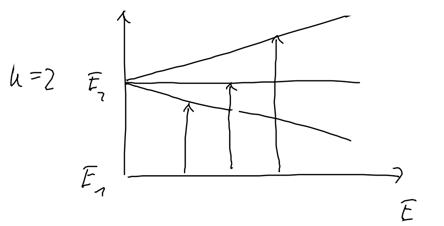
führt auf Matrixgleichung f. c_n's

einfachstes Bsp: $n = 2$ hat 8 Zustände $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ $(\cdot 2\ \text{Spin})$

$$d_{sp} \neq 0 \neq \underline{\underline{d_{sp_z}}} \quad \text{f. } \Delta l = \pm 1,\ \Delta m = 0$$

linear polarisiert

$$\varepsilon \to \varepsilon_\pm = E_2 \pm |\vec{d}_{sp_z} \cdot \vec{E}|$$



Aufspaltung d. E_2-Niveaus in 3 Niveaus f. $n=2$.