
Physik IV

Atome, Moleküle, Wärmestatistik

Vorlesungsskript zur Vorlesung im SS 2003

Prof. Dr. Rudolf Gross

Walther-Meissner-Institut
Bayerische Akademie der Wissenschaften
und
Lehrstuhl für Technische Physik (E23)
Technische Universität München

Walther-Meissner-Strasse 8
D-85748 Garching
Rudolf.Gross@wmi.badw.de

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	xiii
I Physik der Atome und Moleküle	1
1 Einführung in die Quantenphysik	3
1.1 Der Welle-Teilchen Dualismus	4
1.1.1 Dualismus des Lichtes	4
1.1.2 Dualismus der Materie	6
1.2 Materiewellen und Wellenfunktionen	10
1.2.1 Wellenpakete	11
1.2.2 Die Heisenbergsche Unschärferelation	13
1.2.3 Messprozess und Observable	17
1.2.4 Dispersion von Materiewellen	17
1.2.5 Gegenüberstellung Quantenphysik – klassische Physik	19
1.3 Grundlagen der Quantenmechanik	22
1.3.1 Schrödinger-Gleichung und Materiewellen	22
1.3.2 Operatoren	29
1.3.3 Erwartungswerte	33
1.3.4 Eigenwerte und Eigenfunktionen	34
1.3.5 Zulässige Operatoren	36
1.3.6 Vertiefungsthema: Quantenmechanische Bewegungsgleichung	37
1.3.7 Vertiefungsthema: Vertauschungsrelationen und Heisenbergsche Unschärferelation	38
1.3.8 Anwendungen	40
1.4 Ununterscheidbarkeit	41
1.5 Fermionen und Bosonen	45

1.5.1	Der Spin von Quantenteilchen	45
1.5.2	Quantenteilchen mit ganz- und halbzahligem Spin	46
1.6	Austauschsymmetrie und Pauli-Verbot	48
1.6.1	Die Austauschsymmetrie	48
1.6.2	Das Pauli-Verbot	50
1.7	Vertiefungsthema: Zur Axiomatik der Quantenmechanik	52
2	Aufbau der Atome	57
2.1	Historisches	58
2.2	Experimenteller Nachweis der Existenz von Atomen	59
2.3	Größe, Masse und elektrischer Aufbau von Atomen	63
2.3.1	Größe von Atomen	63
2.3.2	Der elektrische Aufbau von Atomen	64
2.3.3	Bestimmung der Atommasse	65
2.4	Die Struktur von Atomen	69
2.4.1	Geschichtliche Entwicklung	69
2.4.2	Grundlagen zu Streuexperimenten	71
3	Das Einelektronenatom	81
3.1	Experimentelle Grundlagen	82
3.1.1	Spektralanalyse	82
3.1.2	Anregung von Atomen	83
3.1.3	Das Spektrum des Wasserstoffs	84
3.2	Das Bohrsche Atommodell	88
3.3	Die Schrödinger-Gleichung für Einelektronenatome	94
3.3.1	Schwerpunkt- und Relativbewegung	94
3.3.2	Teilchen im kugelsymmetrischen Potenzial	96
3.3.3	Winkelabhängigkeit	98
3.3.4	Der Drehimpuls	106
3.3.5	Die Radialabhängigkeit	113
3.3.6	Quantenzahlen	119
3.3.7	Aufenthaltswahrscheinlichkeiten	122
3.4	Der Elektronenspin	125
3.4.1	Experimentelle Fakten	125
3.4.2	Vertiefungsthema: Theoretische Beschreibung des Spins	127

4	Das Wasserstoffatom	135
4.1	Experimentelle Befunde	136
4.2	Relativistische Korrektur der Energieniveaus	137
4.3	Die Spin-Bahn-Kopplung: Feinstruktur	139
4.3.1	Der Spin-Bahn-Kopplungsterm	139
4.3.2	Der Gesamtdrehimpuls	141
4.3.3	Energieniveaus des Wasserstoffatoms bei Spin-Bahn-Kopplung	143
4.3.4	Die Feinstruktur beim Wasserstoffatom	145
4.4	Die Lamb-Shift	148
4.5	Die Hyperfeinstruktur	154
4.6	Das Wasserstoffatom im Magnetfeld: Normaler Zeeman-Effekt	159
4.6.1	Klassisches Teilchen im Magnetfeld	159
4.6.2	Vertiefungsthema: Quantenmechanische Beschreibung	165
4.7	Anomaler Zeeman- und Paschen-Back-Effekt	168
4.7.1	Der anomale Zeeman-Effekt	168
4.7.2	Der Paschen-Back-Effekt	172
4.8	Der Stark-Effekt	175
4.9	Vollständiges Termschema des Wasserstoffatoms	176
4.10	Vertiefungsthemen	178
4.10.1	Das Modell des Elektrons	178
4.10.2	Vertiefungsthema: Das Korrespondenzprinzip	180
5	Wasserstoffähnliche Systeme	185
5.1	He^+ , Li^{++} und Be^{+++}	186
5.2	Die schweren Wasserstoffisotope	187
5.3	Rydbergatome	188
5.4	Exotische Atome	191
5.4.1	Myonische Atome	191
5.4.2	Anti-Wasserstoff	193
5.4.3	Positronium	194
5.5	Quarkonium	196
5.6	Exzitonen	196

6	Übergänge zwischen Energieniveaus	199
6.1	Übergangswahrscheinlichkeiten	200
6.1.1	Spontane und stimulierte Übergänge	200
6.2	Lebensdauer angeregter Zustände	205
6.3	Linienbreiten von Spektrallinien	208
6.3.1	Natürliche Linienbreite	209
6.3.2	Dopplerverbreiterung	211
6.3.3	Stoßverbreiterung	213
6.4	Übergangsmatrixelemente	217
6.4.1	Parität	219
6.4.2	Auswahlregeln	221
6.4.3	Auswahlregeln für die Bahndrehimpulsquantenzahl – Paritätsauswahlregeln . . .	222
6.4.4	Auswahlregeln für die magnetische Quantenzahl	223
6.4.5	Auswahlregeln für die Spinquantenzahl	227
6.4.6	Stärke des Dipolübergangs	228
6.4.7	Vertiefungsthema: Multipol-Übergänge höherer Ordnung	232
6.4.8	Vertiefungsthema: Zwei-Photonen-Übergänge	232
6.4.9	Vertiefungsthema: Spektrales Lochbrennen	234
7	Mehrelektronenatome	237
7.1	Das Heliumatom	238
7.1.1	Die Zentralfeldnäherung	239
7.1.2	Symmetrie der Wellenfunktion	243
7.2	Numerische Methoden und Näherungsverfahren	249
7.2.1	Das Modell unabhängiger Elektronen	249
7.2.2	Das Hartree-Verfahren	250
7.3	Der Gesamtdrehimpuls	252
7.3.1	Die L-S - oder Russel-Saunders-Kopplung	252
7.3.2	Die j-j -Kopplung	253
7.3.3	Termschema bei L-S-Kopplung	255
7.3.4	Beispiele für Drehimpulskopplungen und Termschemata	256
7.4	Der Grundzustand des Vielelektronenatoms – Hundzsche Regeln	258

7.5	Vertiefungsthema: Atomarer Magnetismus	261
7.6	Die Elektronenstruktur von Vielelektronenatomen	262
7.6.1	Schalen und Unterschalen	263
7.6.2	Aufbau der Atomhülle mit zunehmender Kernladungszahl	265
7.6.3	Das Periodensystem der Elemente	270
7.7	Spektren der Mehrelektronenatomen	273
7.7.1	Termschema des Heliumatoms	273
7.7.2	Alkalimetalle	275
7.7.3	Erdalkalimetalle	278
8	Angeregte Atomzustände	281
8.1	Einfachanregungen	283
8.1.1	Anregung und Rekombination durch Stoßprozesse	284
8.2	Komplexere Anregungsprozesse	286
8.2.1	Anregung mehrerer Elektronen – Autoionisation	286
8.2.2	Innerschalenanregungen	287
8.3	Röntgenstrahlung	289
8.3.1	Erzeugung von Röntgenstrahlung	290
8.3.2	Das Röntgenspektrum	292
8.3.3	Die Feinstruktur der Röntgenlinien	301
8.3.4	Vertiefungsthema: Streuung und Absorption von Röntgenstrahlung	303
8.3.5	Vertiefungsthema: Röntgenfluoreszenz	307
8.3.6	Vertiefungsthema: Monochromatisierung von Röntgenstrahlung	308
9	Moleküle	313
9.1	Das Einelektronen-Molekül — H_2^+ -Molekülion	316
9.1.1	Die Schrödinger-Gleichung des Einelektronenmoleküls	316
9.1.2	Die adiabatische Näherung	317
9.1.3	Lösung der elektronischen Wellengleichung	318
9.2	Das Vielelektronen-Molekül — H_2 -Molekül	328
9.2.1	Die Molekülorbitalnäherung	328
9.2.2	Die Heitler-London Näherung	330

9.2.3	Vergleich der Näherungen	332
9.2.4	Die Molekülbindung	334
9.3	Elektronische Zustände zweiatomiger Moleküle	336
9.4	Die Kernbewegung	340
9.4.1	Der starre Rotator	340
9.4.2	Molekülschwingungen	343
II	Wärme­statistik	349
10	Grundlagen der Wärmelehre	351
10.1	Systeme, Phasen und Gleichgewicht	352
10.1.1	Systeme	352
10.1.2	Phasen	352
10.1.3	Gleichgewicht	353
10.2	Zustandsgrößen	355
10.2.1	Definitionen	355
10.2.2	Die Temperatur	357
10.2.3	Der Druck	357
10.2.4	Teilchenzahl, Stoffmenge und Avogadrozahl	358
10.2.5	Die Entropie	359
10.3	Die thermodynamischen Potenziale	360
10.3.1	Prinzip der maximalen Entropie und minimalen Energie	360
10.3.2	Innere Energie als Potenzial	360
10.3.3	Entropie als thermodynamisches Potenzial	361
10.3.4	Die freie Energie oder das Helmholtz-Potenzial	361
10.3.5	Die Enthalpie	362
10.3.6	Die freie Enthalpie oder das Gibbsche Potenzial	363
10.3.7	Die Maxwell-Relationen	364
10.3.8	Thermodynamische Stabilität	365
10.4	Die kinetische Gastheorie	367
10.4.1	Druck und Temperatur	367
10.4.2	Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung	368
10.4.3	Freiheitsgrade	369
10.4.4	Der Gleichverteilungssatz	370

10.5	Energieformen, Zustandsänderungen und Hauptsätze	371
10.5.1	Energieformen	371
10.5.2	Energieumwandlung	373
10.5.3	Die Wärmekapazität	374
10.5.4	Zustandsänderungen	375
11	Statistische Beschreibung	377
11.1	Grundbegriffe der Statistik	379
11.1.1	Wahrscheinlichkeiten	379
11.1.2	Mittelwert, Mittelwert der Abweichung, Schwankung	380
11.2	Phasenraum und Verteilungen	382
11.2.1	Mikro- und Makrozustände	382
11.2.2	Der Phasenraum	382
11.2.3	Verteilungen	383
11.3	Das Spin-1/2 System	386
11.3.1	Die Magnetisierung	387
11.3.2	Entartung der Zustände	388
11.3.3	Statistische Eigenschaften der Magnetisierung	390
11.3.4	Die Gauß-Verteilung für große N	392
11.3.5	Die Energie des Spin-1/2-Systems	393
11.4	Grundlegende Annahmen der Wärmephysik	394
11.4.1	Zeitmittel und Scharmittel	396
11.5	Systeme in thermischem Kontakt	399
11.6	Entropie, Temperatur und chemisches Potenzial	406
11.6.1	Entropie	406
11.6.2	Statistische Definition der Temperatur	408
11.6.3	Statistische Definition des chemischen Potenzials	408
11.6.4	Der 3. Hauptsatz	409
11.6.5	Der 2. Hauptsatz	409
11.6.6	Wärmefluss	410
11.6.7	Teilchenfluss	411
11.6.8	Zusammenhang zwischen statistischen und thermodynamischen Größen	412
11.7	Der Zeitpfeil	415
11.8	Magnetische Kühlung	416

12 Verteilungsfunktionen	423
12.1 Repräsentative Ensemble	424
12.1.1 Abgeschlossenes System	424
12.1.2 System in Kontakt mit einem Wärmereservoir	424
12.1.3 System in Kontakt mit einem Wärme- und Teilchenreservoir	425
12.2 Gibbs- und Boltzmann-Faktoren	426
12.2.1 Der Gibbs-Faktor	428
12.2.2 Der Boltzmann-Faktor	428
12.3 Zustandssummen und Mittelwerte	431
12.3.1 Große Zustandssumme	431
12.3.2 Mittelwerte	431
12.3.3 Zustandssumme	433
12.3.4 Verteilungsfunktionen und ihre Eigenschaften	436
12.4 Anwendungen der Verteilungsfunktionen	438
12.4.1 Das ideale einatomige Gas	438
12.4.2 Gültigkeit der klassischen Näherung	441
12.4.3 Der Gleichverteilungssatz	442
12.5 Die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung	446
12.5.1 Verteilung des Geschwindigkeitsbetrages	448
12.5.2 Verteilung einer Geschwindigkeitskomponente	451
12.5.3 Die barometrische Höhenformel	453
12.5.4 Thermalisierung	454
13 Quantenstatistik	461
13.1 Identische Teilchen	462
13.1.1 Klassischer Fall: Maxwell-Boltzmann-Statistik	462
13.1.2 Quantenmechanischer Fall	462
13.2 Die quantenmechanischen Verteilungsfunktionen	465
13.2.1 Quantenstatistische Beschreibung	465
13.2.2 Photonen-Statistik	468
13.2.3 Die Fermi-Dirac-Statistik	469
13.2.4 Die Bose-Einstein-Statistik	472
13.2.5 Quantenstatistik im klassischen Grenzfall	473
13.3 Die Zustandsdichte	477

13.3.1	Das freie Elektronengas	480
13.3.2	Das Photonengas	484
13.4	Vertiefungsthema:	
	Die Bose-Einstein Kondensation	487
13.4.1	Historische Entwicklung	487
13.4.2	Temperatur der Bose-Einstein Kondensation	488
13.4.3	Realisierung eines Bose-Einstein Kondensats	494
13.4.4	Beobachtung der Bose-Einstein Kondensation	498
13.4.5	Atomlaser und Kohärenz	500
III	Anhang	505
A	Rutherfordsche Streuformel	507
B	Krummlinige Koordinaten	512
C	\hat{L}_i, \hat{L}^2 in Kugelkoordinaten	518
D	Vertauschungsrelationen \hat{L}_i, \hat{L}^2	520
E	Heliumatom	522
F	Literatur	525
G	SI-Einheiten	527
G.1	Geschichte des SI Systems	527
G.2	Die SI Basiseinheiten	529
G.3	Einige von den SI Einheiten abgeleitete Einheiten	530
G.4	Vorsätze	532
G.5	Abgeleitete Einheiten und Umrechnungsfaktoren	533
H	Physikalische Konstanten	537

Kapitel 6

Übergänge zwischen Energieniveaus

Wir haben uns bisher hauptsächlich mit den stationären elektronischen Zuständen von Einelektronenatomen beschäftigt. Diese konnten mit Wellenfunktionen bzw. den diese charakterisierenden Quantenzahlen beschrieben werden. Bei den experimentell zugänglichen optischen Spektren von Atomen handelt es sich aber um die Signaturen von Übergängen zwischen solchen Zuständen. Deshalb waren wir in den vorangegangenen Kapiteln bereits an der einen oder anderen Stelle dazu gezwungen, ohne nähere Angabe des Grundes von *Auswahlregeln* zu sprechen, die angeben, zwischen welchen Energieniveaus Übergänge möglich sind. Übergänge zwischen Energieniveaus gehen durch Emission oder Absorption von Photonen vor sich. Diese Prozesse erfordern eine Wechselwirkung des Atoms mit elektromagnetischer Strahlung. Wir werden uns deshalb in diesem Kapitel mit der Wechselwirkung von Atomen mit elektromagnetischer Strahlung auseinandersetzen müssen.

Im Bohrschen Atommodell wurde bereits phänomenologisch berücksichtigt, dass ein Atomzustand E_i durch Emission bzw. Absorption eines Photons der Energie $h\nu_{ik} = \hbar\omega_{ik}$ in einen anderen Zustand E_k übergehen kann, wenn der Energiesatz

$$E_i - E_k = h\nu_{ik} = \hbar\omega_{ik}$$

erfüllt ist. Experimentell stellt man allerdings fest, dass nicht alle gemäß dem Termschema möglichen Frequenzen auftreten und dass ferner die Intensitäten der einzelnen Linien stark variieren. Kann man mit Hilfe des Bohrschen Modells noch Aussagen über die Frequenzen der emittierten bzw. absorbierten Strahlung machen, so versagt dieses einfache Modell, wenn es darum geht, Aussagen über die erlaubten Übergänge, die Intensitäten oder die Linienbreiten zu machen.

Wir wollen in diesem Kapitel diskutieren, wie die Auswahlregeln und die Intensitäten der auftretenden Spektrallinien aus den Wellenfunktionen der Atomzustände berechnet werden können. Dabei wird es sich zeigen, dass es gewisse Auswahlregeln hinsichtlich der Drehimpulsänderungen bei atomaren Übergängen gibt. Wir werden ferner diskutieren, wieso die beobachteten Spektrallinien nicht streng monochromatisch sind, sondern eine Frequenzverteilung um eine Mittenfrequenz $\nu_{ik} = (E_i - E_k)/h$ besitzen. Insbesondere werden wir auf die Breiten und Profile der Spektrallinien zu sprechen kommen.

Bei Übergängen zwischen zwei Zuständen eines äußeren, schwach gebundenen Hüllenelektrons liegt die Energiedifferenz im eV-Bereich und die Frequenz zwischen dem infraroten und ultravioletten Spektralbereich, also häufig im sichtbaren Bereich. Deshalb wird das anregbare Elektron auch häufig als *Leuchtelektron* bezeichnet. Macht man jedoch Übergänge zwischen stark gebundenen, inneren Elektronen, so ist die Energiedifferenz wesentlich größer und die emittierte Wellenlänge liegt im Röntgenbereich.

6.1 Übergangswahrscheinlichkeiten

Einige der im Folgenden vorgestellten Sachverhalte wurden in Physik III bei der Diskussion des Lasers bereits eingehend beschrieben und werden hier nur kurz wiederholt.

6.1.1 Spontane und stimulierte Übergänge

Elektronen in Atomen besetzen Zustände mit diskreten Energien und es erfolgen Übergänge zwischen diesen Energieniveaus durch Emission oder Absorption von Lichtquanten. Die quantenhafte Absorption und Emission von Licht durch Atome soll im Folgenden nun etwas eingehender betrachtet werden. Um die prinzipiellen Vorgänge zu verstehen, reicht es dabei aus, von den vielen Energieniveaus der Atome zunächst nur zwei zu betrachten, die im Folgenden mit E_i und E_k bezeichnet werden.

Spontane Emission

Spontane Emission tritt auf, wenn sich das Atom in einem angeregten Zustand E_i befindet und durch Wechselwirkung mit dem Vakuumfeld in einen weniger angeregten Zustand E_k übergeht. Da dieser Übergang völlig statistisch und zu einem nicht vorhersagbaren Zeitpunkt erfolgt, spricht man von *spontaner Emission*. Die emittierten Photonen besitzen dadurch eine zufällige Phase. Die Emission erfolgt in beliebige Raumrichtungen, mit beliebiger Polarisation und mit einer Frequenz, die statistisch innerhalb der Linienbreite $\delta\omega = 1/\tau_i$ schwankt. Hierbei ist τ_i die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustands E_i . Die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit

$$W_{ik} = A_{ik} \tag{6.1.1}$$

für spontane Emission ist unabhängig von der spektralen Energiedichte $u(\omega) = n(\omega) \hbar\omega$, wobei $n(\omega)$ die Zahl der Photonen pro Frequenzintervall ist. Der Koeffizient A_{ik} heißt *Einstein-Koeffizient der spontanen Emission*.

Die Ursache für die spontane Emission ist die Nullpunktsenergie. Wir hatten in Physik III bereits diskutiert, dass die Energie des Strahlungsfeldes nie Null werden kann, sondern dass pro mögliche stehende Welle in einem Hohlraum im Mittel mindestens die Energie $\hbar\omega/2$ vorhanden ist. Befinden sich angeregte Atome in diesem Hohlraum, so wirkt auf sie stets diese Nullpunktsenergie, selbst wenn von außen kein Strahlungsfeld eingekoppelt wird. Die spontane Emission kann also auch als induzierte Emission, hervorgerufen durch die Nullpunktsfluktuationen des Strahlungsfeldes, betrachtet werden. Die Abhängigkeit der spontanen Emission von der Anwesenheit des Vakuumfeldes wurde sehr schön in den Experimenten über die Strahlung von Atomen in mikroskopisch kleinen Hohlraumresonatoren demonstriert. Werden die Abmessungen des Hohlraumes so klein, dass die erste Mode eine Frequenz oberhalb der Übergangsfrequenz des Atoms besitzt, gibt es keine Vakuumfluktuationen mit der richtigen Frequenz, um diesen Übergang anzuregen.¹

¹W. Jhe et al., Phys. Rev. Lett. **58**, 666 (1987); S. Haroche, D. Kleppner, Physics Today **42**, 24 (1989).

Stimulierte Absorption

Ein Atom kann unter Absorption eines Lichtquants vom Energiezustand E_k in den höheren Zustand E_i übergehen, falls die Energie des Lichts etwa der Energiedifferenz entspricht.² Die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit

$$W_{ki} = B_{ki} u(\omega) \quad (6.1.2)$$

für einen solchen Übergang ist proportional zur spektralen Energiedichte $u(\omega)$, der Koeffizient B_{ki} heißt *Einstein-Koeffizient der Absorption*.

Stimulierte Emission

Die stimulierte Emission ist die genaue Umkehrung der Absorption. Stimulierte Emission tritt auf, wenn sich ein Atom im Zustand E_i befindet und gleichzeitig von einem elektromagnetischen Feld beeinflusst wird, das größer als das Vakuumfeld ist. Das Atom, angeregt mit der Frequenz ω_{ik} , geht in den Zustand E_k über. Die Phase der dabei emittierten Welle ist diejenige des schwingenden Dipols, die wiederum derjenigen der anregenden Welle entspricht. Daher wird bei der stimulierten Emission eine zweite Welle erzeugt, die phasenkohärent zur ersten ist (vergleiche Physik III). Außerdem stimmen Polarisation und Richtung der stimulierenden und der emittierten Welle überein.

Die Wahrscheinlichkeit für die stimulierte Emission

$$W_{ik} = B_{ik} u(\omega) \quad (6.1.3)$$

ist ebenfalls proportional zu $u(\omega)$. Der Koeffizient B_{ik} heißt *Einstein-Koeffizient der stimulierten Emission*.

Beziehung zwischen stimulierter und spontaner Emissionsrate

Wir benutzen nun eine einfache Argumentation, die von **Einstein** entwickelt wurde, um eine Beziehung zwischen stimulierter und spontaner Emissionsrate abzuleiten (siehe hierzu Abb. 6.1). Einstein betrachtete den Gleichgewichtszustand eines großen Ensembles von Atomen in Anwesenheit von isotroper Schwarzkörperstrahlung mit einer Energiedichte $u(\omega, T)$, wie sie durch die Plank'sche Strahlungsformel

$$u(\omega) = \frac{\hbar}{c^3 \pi^2} \frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \quad (6.1.4)$$

gegeben ist. Aufgrund der *Boltzmann-Statistik* kennen wir die Gleichgewichtsverhältnisse der Besetzungszahlen n_k im Zustand E_k und n_i im Zustand E_i :

²Da die Energieniveaus eine endliche Breite haben (mindestens die natürliche Linienbreite), muss die Bedingung $\hbar\omega_{ik} = E_i - E_k$ nicht exakt erfüllt sein.

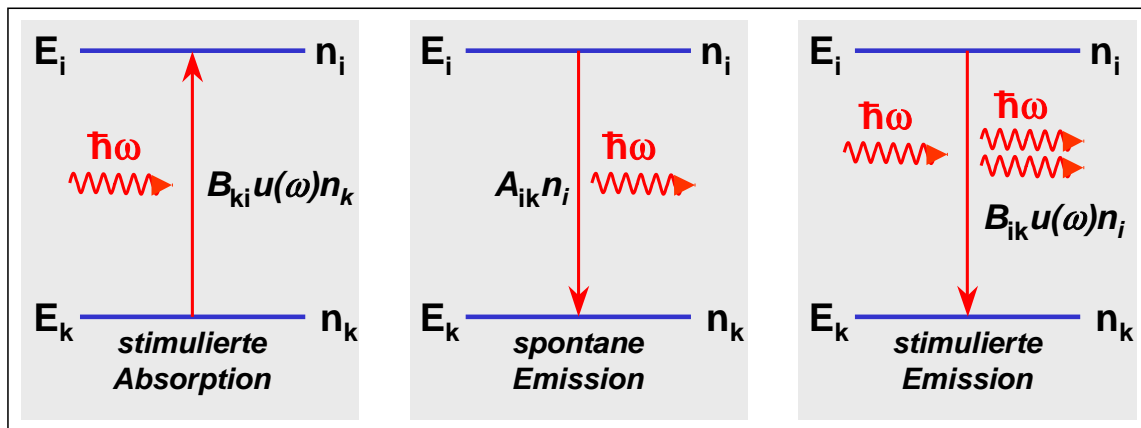


Abbildung 6.1: Strahlungsübergänge nach Einstein.

$$\frac{n_i}{n_k} = \frac{g_i}{g_k} \exp\left(-\frac{E_i - E_k}{k_B T}\right) = \frac{g_i}{g_k} \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{ik}}{k_B T}\right). \quad (6.1.5)$$

Hierbei ist die Zahl $g = 2j + 1$ das statistische Gewicht eines Zustands mit Quantenzahl j (d.h. die Zahl der entarteten Unterniveaus). Die spontanen Übergänge vom Zustand E_i nach E_k hängen vom Vakuumfeld ab, das nicht in $u(\omega)$ enthalten ist. Die Rate der stimulierten Übergänge ist proportional zu $u(\omega)$. Daher ist die Übergangsrate von E_i nach E_k gegeben durch

$$r_{ik} = A_{ik}n_i + B_{ik}u(\omega)n_i, \quad (6.1.6)$$

wobei A_{ik} und B_{ik} die *Einsteinkoeffizienten* für die spontane und stimulierte Emission sind.

Die Übergangsrate von E_k nach E_i wird nur durch die Absorption bestimmt, es fehlt der Beitrag der spontanen Emission. Völlig symmetrisch zur stimulierten Emission erhält man

$$r_{ki} = B_{ki}u(\omega)n_k. \quad (6.1.7)$$

Im Gleichgewichtszustand können wir diese beiden Raten gleichsetzen und nach $u(\omega)$ auflösen: Wir erhalten

$$u(\omega) = \frac{A_{ik}/B_{ik}}{(g_k/g_i)(B_{ki}/B_{ik})(e^{\hbar\omega_{ik}/k_B T} - 1)}, \quad (6.1.8)$$

Setzt man diesen Ausdruck der spektralen Energiedichte (6.1.4) gleich, so erhält man

$$\frac{B_{ik}}{B_{ki}} = \frac{g_i}{g_k} \quad (6.1.9)$$

$$\frac{A_{ik}}{B_{ik}} = \frac{\hbar\omega_{ik}^3}{c^3\pi^2} \quad (6.1.10)$$

Wir sehen, dass bei gleichem statistischen Gewichten $g_i = g_k$ die Einstein-Koeffizienten für die stimulierte Emission und Absorption gleich sind.

Damit die Komponente der spontanen Emission vernachlässigbar wird, muss nach (6.1.6) die Energiedichte $u(\omega)$ die Gleichung

$$B_{ik}u(\omega) \gg A_{ik} \quad (6.1.11)$$

erfüllen, die nach Einsetzen von (6.1.10) für das A_{ik}/B_{ik} Verhältnis das Resultat

$$u(\omega) \gg \frac{\hbar\omega^3}{c^3\pi^2} \quad (6.1.12)$$

ergibt. Da $u(\omega) = (\hbar\omega^3/c^3\pi^2)\langle n \rangle$ (der Ausdruck $\hbar\omega^3/c^3\pi^2$ gibt gerade die mittlere Zahl der Moden pro Volumen- und Frequenzeinheit an, vergleiche Physik III), bedeutet dies, dass in der Mode mit der Frequenz ω die mittlere Zahl der Photonen $\langle n \rangle \gg 1$ sein muss.

Mit $u(\omega) = (\hbar\omega^3/c^3\pi^2)\langle n \rangle$ lässt sich das Verhältnis von stimulierter und spontaner Emission als

$$\frac{B_{ik}u(\omega)n_i}{A_{ik}n_i} = \langle n \rangle \quad (6.1.13)$$

schreiben. Wir erhalten also das wichtige Ergebnis:

Das Verhältnis von stimulierter zu spontaner Emission in einer Mode des Strahlungsfeldes ist gleich der mittleren Zahl der Photonen in dieser Mode.

In Abb. 6.2 haben wir die mittlere Photonenzahl pro Mode des Strahlungsfeldes als Funktion der Temperatur und der Frequenz geplottet. Man erkennt, dass in einem thermischen Strahlungsfeld für Temperaturen unterhalb von 1000 K die mittlere Besetzungszahl $\langle n \rangle$ im sichtbaren Spektralbereich klein gegenüber eins ist. Das bedeutet, dass im Sichtbaren die spontane Emission bei weitem die stimulierte Emission

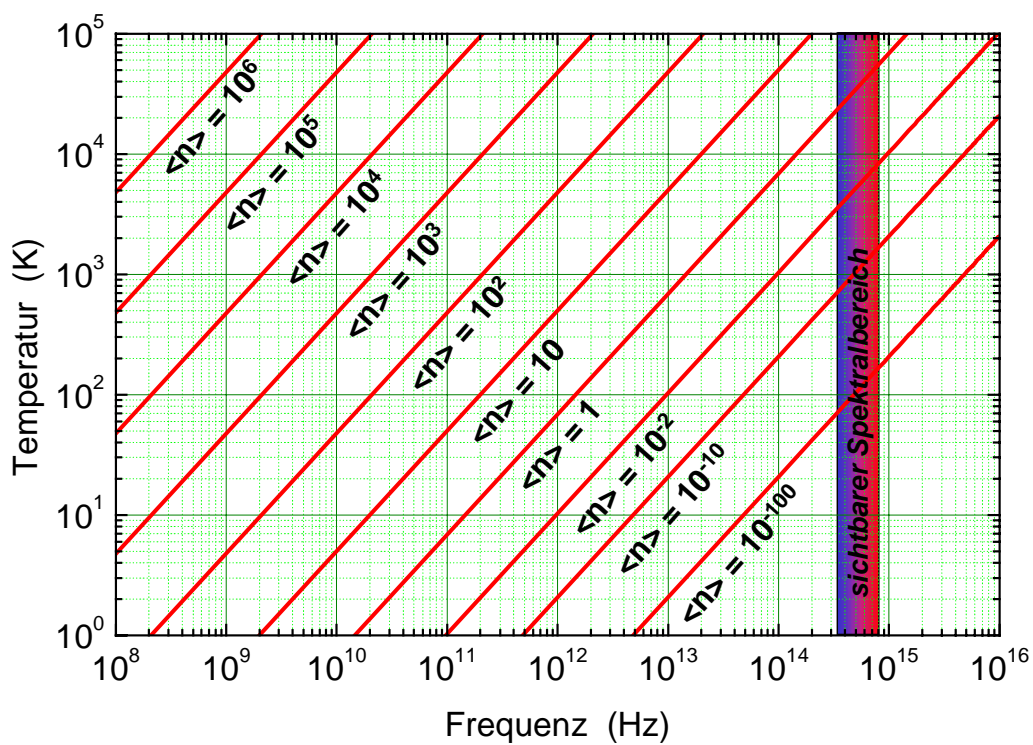


Abbildung 6.2: Mittlere Photonenzahl $\langle n \rangle$ pro Mode des Strahlungsfeldes im thermischen Gleichgewicht als Funktion der Temperatur und der Frequenz. Der sichtbare Spektralbereich ist farbig hinterlegt.

überwiegt (vergleiche hierzu auch die Diskussion zum Laser in Physik III).

6.2 Lebensdauer angeregter Zustände

Wir haben in Abb. 6.1 die Prozesse skizziert, die zur Emission und Absorption von Licht führen. Wir müssen uns zunächst ganz allgemein fragen, warum z.B. ein atomarer Zustand unter Abgabe eines Photons in einen anderen Zustand übergeht. Wir haben ja gelernt, dass die in den letzten Kapitel betrachteten quantenmechanischen Zustände mit wohldefinierter Energie E_n in einem abgeschlossenen System stationär sind. Dies bedeutet, dass ein Atom, welches sich in einem angeregten Niveau E_n befindet, für immer dort verbleiben sollte.³ Experimentell zeigt sich aber, dass jedes atomare System mit einer charakteristischen *Lebensdauer* in energetisch tiefer liegende Zustände zerfällt, falls diese zugänglich sind. Dieses Verhalten ist darin begründet, dass kein physikalisches System als wirklich isoliert betrachtet werden kann: Die Welt ist eine durch die Kraftfelder gekoppelte Einheit.⁴ In Abwesenheit anderer Störungen (z.B. Elektronenstöße) ist die Kopplung an das Strahlungsfeld für die Emission und Absorption von Licht durch atomare Systeme entscheidend. Für die spontane Emission sind hierbei Vakuumfluktuationen verantwortlich.⁵

Ist A_{ik} die im vorigen Abschnitt definierte Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit dafür, dass ein Atom im Zustand E_i unter Aussendung eines Photons der Energie $\hbar\omega_{ik}$ in den tieferen Zustand E_k übergeht, so ist die Zahl der pro Zeitintervall dt in den Zustand E_k übergehenden Atome gegeben durch

$$dN_i = -A_{ik}N_i dt \quad . \quad (6.2.1)$$

Hierbei ist N_i die Zahl der Atome im Zustand E_i . Kann der Zustand E_i in mehrere tiefere Endzustände übergehen, so erhalten wir

$$dN_i = -A_i N_i dt \quad (6.2.2)$$

mit⁶

$$A_i = \sum_{n_k < n_i} \sum_{l_k=0}^{n_k-1} \sum_{m_k=-l_k}^{+l_k} A_i^{n_k, l_k, m_k} \quad . \quad (6.2.3)$$

Hierbei haben wir exemplarisch über alle möglichen Quantenzahlen des Endzustandes E_k summiert.

³Diese Tatsache ist ja gerade das Fundament der erfolgreichen Beschreibung des Atoms durch die Quantenmechanik, da die quantenmechanische Beschreibung es erlaubt, das klassische Strahlungsproblem mit seinen für das Atom katastrophalen Folgen zu umgehen.

⁴Falls es eine zu unserer Welt parallele Welt geben sollte, die nicht an unsere Welt ankoppelt, so werden wir nie etwas von der Existenz dieser Welt erfahren.

⁵Bitte beachten Sie, dass wir hier im Grunde noch eine statistische Begründung (entropisches Argument) nachliefern müssten, die erklärt, warum das gekoppelte System es bevorzugt, Energie vom atomaren System ins Strahlungsfeld zu pumpen und nicht umgekehrt. Oder anders ausgedrückt: Warum ist die spontane Absorption nicht beobachtbar?

⁶Wir gehen dabei davon aus, dass die energetisch tiefer liegenden atomaren Niveaus (n_k, l_k, m_k) nicht besetzt sind, so dass die Elektronen dorthin absteigen können. Beim Wasserstoffatom mit nur einem Elektron ist dies notgedrungen der Fall. Bei Mehrelektronenatomen sind die Einstein-Koeffizienten, welche als Endzustände besetzte Niveaus aufweisen, gleich Null, da nach dem Pauli-Prinzip zwei Fermionen – Teilchen mit Spin $1/2$ – nicht den gleichen Zustand einnehmen können.

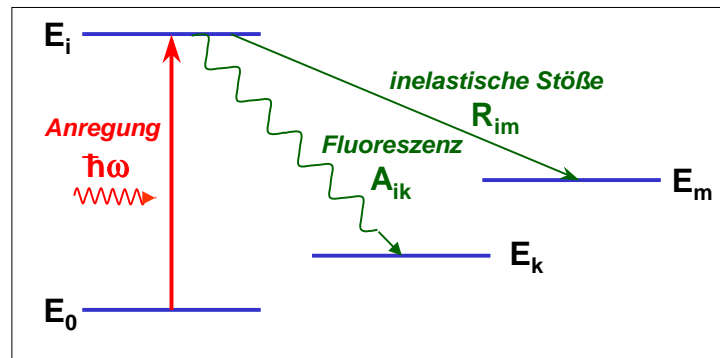


Abbildung 6.3: Entvölkerung des angeregten Zustands E_i durch spontane Emission und durch inelastische Stöße.

Integration von (6.2.2) ergibt die zeitabhängige Besetzungsdichte

$$N_i(t) = N_i(0) \exp(-A_i t) . \quad (6.2.4)$$

Hierbei ist $N_i(0)$ die Zahl der Atome im angeregten Zustand zum (willkürlich gewählten) Zeitnullpunkt. Wir erhalten also ein charakteristisches Zerfallsgesetz (siehe Abb. 6.4a) mit einer *mittleren Lebensdauer*

$$\tau_i = 1/A_i \quad (6.2.5)$$

des angeregten Zustandes E_i . Durch Messung von τ_i lässt sich somit die Summe der Einstein-Koeffizienten (6.2.3) bestimmen.

Tragen noch andere Prozesse (z.B. inelastische Stöße, siehe Abb. 6.3) zur Abnahme von N_i mit einer Wahrscheinlichkeit R_i bei, so gilt

$$dN_i = -(A_i + R_i)N_i dt \quad (6.2.6)$$

und wir erhalten

$$N_i(t) = N_i(0) \exp[-(A_i + R_i)t] \quad (6.2.7)$$

mit der *effektiven Lebensdauer*

$$\tau_i^{\text{eff}} = \frac{1}{A_i + R_i} . \quad (6.2.8)$$

Wird das Niveau E_i der Atome A z.B. durch spontane Emission und durch inelastische Stöße mit Atomen B entleert, so erhalten wir für die stoßinduzierte Entvölkerungswahrscheinlichkeit

$$R_i = n_B \cdot v_{AB} \cdot \sigma_{\text{inel}} , \quad (6.2.9)$$

wobei $v_{AB} = \sqrt{8k_B T / \pi \mu}$ die mittlere Relativgeschwindigkeit der beiden Atome bei der Temperatur T , n_B die Dichte der Stoßpartner B , σ_{inel} der Streuquerschnitt für inelastische Stöße und $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$ die reduzierte Masse der Stoßpartner ist. Die Dichte n_B lässt sich mit Hilfe der allgemeinen Gasgleichung $pV = Nk_B T$ durch $n_B = N_B / V = p / k_B T$, also durch die leicht messbaren Größen Druck und die Temperatur ausdrücken.

6.3 Linienbreiten von Spektrallinien

Wir haben uns bereits in Physik III mit der Tatsache beschäftigt, dass die beim Übergang eines Atoms vom Zustand E_i in den Zustand E_k abgegebene elektromagnetische Strahlung nicht monochromatisch ist, sondern eine gewisse spektrale Verteilung $P_\nu(\nu - \nu_0)$ um eine Mittenfrequenz $\nu_0 = \nu_{ik}$ besitzt. Wir bezeichnen $P_\nu(\nu)$ als *spektrale Leistungsdichte*, das heißt die pro Frequenzeinheit um die Frequenz ν abgestrahlte Leistung. Die Verteilung $P_\nu(\nu - \nu_0)$ nennt man das *Linienprofil* einer Spektrallinie (siehe Abb. 6.4b). Das Frequenzintervall $\delta\nu = \nu_1 - \nu_2$ zwischen den Frequenzen ν_1 und ν_2 , bei denen die spektrale Leistungsdichte auf die Hälfte abgenommen hat, bezeichnet man als die *volle Halbwertsbreite* (FWHM: Full Width at Half Maximum). Den Ausdruck $\delta\nu/\nu_0$ bezeichnet man als die *relative Halbwertsbreite*. Mit $\lambda = c/\nu$ ergibt sich

$$\delta\lambda = -\frac{c}{\nu^2}\delta\nu = -\frac{\lambda}{\nu}\delta\nu.$$

Damit lässt sich die relative Halbwertsbreite als

$$\left| \frac{\delta\lambda}{\lambda} \right| = \left| \frac{\delta\nu}{\nu} \right| = \left| \frac{\delta\omega}{\omega} \right| \quad (6.3.1)$$

schreiben. Man sieht, dass die relativen Halbwertsbreiten in allen Schreibweisen gleich sind.

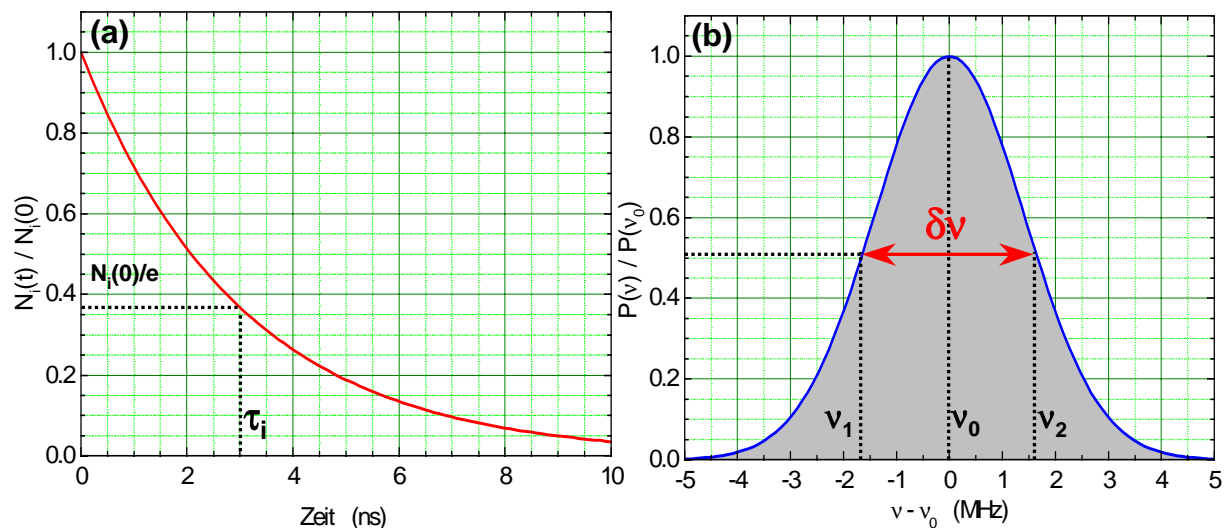


Abbildung 6.4: (a) Zeitliche Änderung der Besetzungszahl $N_i(t)$ eines angeregten Zustands bei zeitlich konstanter Zerfallswahrscheinlichkeit. (b) Linienprofil einer Spektrallinie.

Es gibt mehrere Gründe für eine endliche Linienbreite von Spektrallinien. Wir werden in den folgenden Abschnitten die wichtigsten physikalischen Mechanismen und die daraus resultierenden Linienbreiten vorstellen, insbesondere werden wir die *natürliche Linienbreite*, die *Dopplerverbreiterung* und die *Stoßverbreiterung* diskutieren.

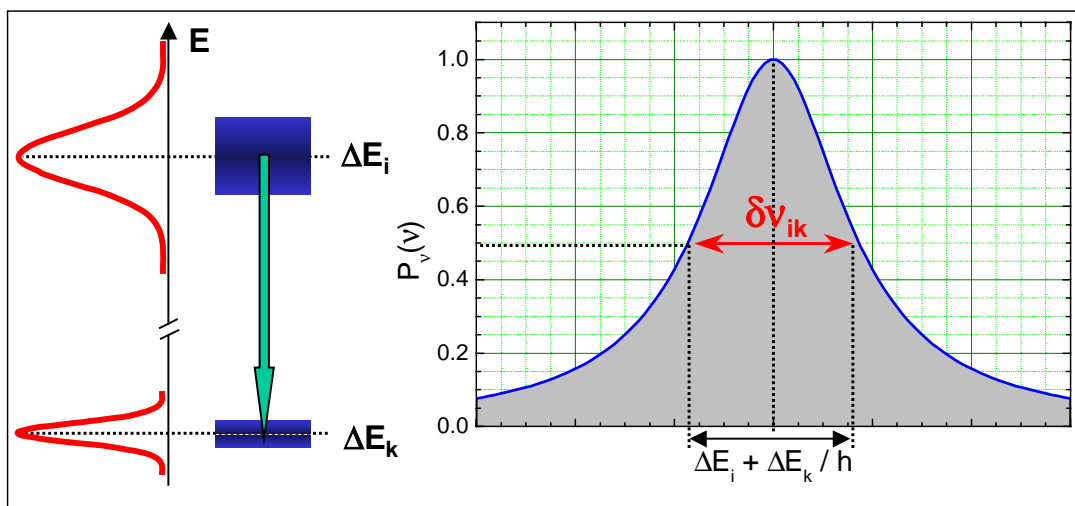


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung der natürlichen Linienbreite als Folge der Energieunschärfe der am Übergang beteiligten Niveaus.

6.3.1 Natürliche Linienbreite

Eine Spektrallinie hat ihren Ursprung in den Quantenübergängen zwischen zwei Energieniveaus E_i und E_k eines Atoms oder Moleküls. Dabei wird die Frequenz $\omega_{ik} = (E_i - E_k)/\hbar$ abgestrahlt. Die atomaren oder molekularen Zustände sind aber bis auf den Grundzustand nicht stationär, d.h. ein Atom, das sich im angeregten Zustand mit der Energie E_i befindet, wird innerhalb der mittleren Lebensdauer τ_i des angeregten Zustands in den Grundzustand übergehen. Gemäß der Heisenberg'schen Unschärferelation ist der Wert E_i daher um den Wert $\delta E_i \simeq \hbar/\tau_i$ verschmiert. Ebenso gilt $\delta E_k \simeq \hbar/\tau_k$. Die Frequenzunschärfe der beim Übergang von E_i nach E_k ausgesandten Welle ist dann (siehe Abb. 6.5)

$$\delta \omega_{ik} = \left(\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_k} \right) \quad \text{oder} \quad (6.3.2)$$

$$\delta \nu_{ik} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_k} \right). \quad (6.3.3)$$

Diese Frequenzunschärfe wird als *natürliche Linienbreite* bezeichnet. Sie ist im Allgemeinen kleiner als die Dopplerverbreiterung oder die Verbreiterung aufgrund atomarer Stöße, die wir weiter unten noch diskutieren werden, und deshalb experimentell schwierig zu beobachten.

Linienform

Wir wollen nun kurz auf die Linienform $P_\nu(\nu)$ zu sprechen kommen. Im Wellenbild entspricht die Ausstrahlung eines Photons einer gedämpften ebenen Welle (siehe Abb. 6.6a), da die Lichtintensität, die von dem Übergang $E_i \rightarrow E_k$ stammt, ja endlich ist und irgendwann verbraucht ist. Das heißt, die Abstrahldauer des Atoms ist endlich. Beginnt die Abstrahlung bei $t = 0$, so können wir für die elektrische Feldstärke schreiben:

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \exp\left(-\frac{\Gamma}{2}t\right) \exp(i\omega_0 t). \quad (6.3.4)$$

Die genaue Bedeutung der Dämpfungskonstanten Γ diskutieren wir später.

Um die spektralen Anteile der gedämpften Welle zu ermitteln, schreiben wir $\mathbf{E}(t)$ als Fourier-Integral

$$E(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) \exp(i\omega t) d\omega, \quad (6.3.5)$$

wobei für die Fourier-Koeffizienten

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} E(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (6.3.6)$$

gilt. Für den gedämpften Wellenzug (6.3.4) erhalten wir

$$F(\omega) = -E_0 \left[\frac{1}{i(\omega_0 - \omega) - (\Gamma/2)} + \frac{1}{i(-\omega_0 - \omega) - (\Gamma/2)} \right]. \quad (6.3.7)$$

Da $\omega_0 - \omega \ll \omega_0 + \omega$ und wir ferner annehmen wollen, dass die Dämpfung schwach ist, d.h. $\Gamma \ll \omega_0 + \omega$, können wir den zweiten Term in den eckigen Klammer in (6.3.7) gegenüber dem ersten Term vernachlässigen und wir erhalten die spektrale Leistungsdichte $P_\omega(\omega) \propto F(\omega)F^*(\omega)$ der Spektrallinie zu

$$\begin{aligned} P_\omega(\omega) \propto |F(\omega)|^2 &= E_0^2 \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \\ P_\omega(\omega) &= P_0 \frac{\Gamma/2\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + (\Gamma/2)^2}. \end{aligned} \quad (6.3.8)$$

Dabei ist der Faktor im Zähler der zweiten Zeile gerade so gewählt, dass $\int_0^\infty P(\omega) d\omega = P_0$, d.h. dass die Integration der spektralen Leistungsdichte über die Frequenz gerade P_0 ergibt.⁷ Eine Kurve dieser Form bezeichnet man als *Lorentz-Kurve* (siehe Abb. 6.6b), weshalb man das Profil der Spektrallinien als *Lorentz-Profil* bezeichnet. Die Lorentzkurve ist im Zentralbereich spitzer als eine Gauss-Kurve und fällt weiter entfernt von der Mittenfrequenz langsamer ab als eine Gauss-Kurve.

Es lässt sich leicht zeigen, dass die Dämpfungskonstante Γ gerade die volle Breite beim halben Wert der Maximalintensität angibt (FWHM). Aus dem oben diskutierten Zusammenhang folgt dann für die natürliche Linienbreite

$$\delta\omega_{\text{nat}} = \Gamma = \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_k}. \quad (6.3.9)$$

⁷Manchmal wird für P_0 auch die spektrale Leistungsdichte im Maximum der Kurve verwendet, dann ergibt sich der Faktor im Zähler zu $\Gamma^2/4$.

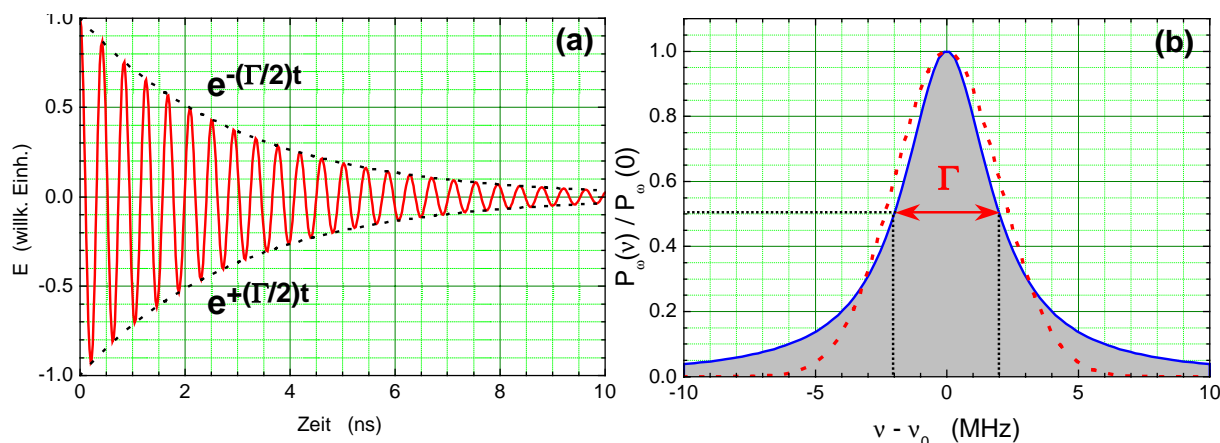


Abbildung 6.6: (a) Gedämpfter Wellenzug. (b) Lorentzprofil einer Spektrallinie als Fourier-Transformierte des gedämpften Wellenzuges. Zum Vergleich ist gestrichelt ein Gauss-Profil gezeigt, das in der Mitte weniger spitz ist, weit entfernt von der Mittenfrequenz aber schneller abfällt als das Lorentz-Profil.

Man bezeichnet Γ aufgrund diesen Zusammenhangs häufig als natürliche Linienbreite.

Insgesamt können wir festhalten:

Die natürliche Form einer Spektrallinie ist ein Lorentz-Profil. Ihre volle Halbwertsbreite bezeichnen wir als natürliche Linienbreite, da sie ohne fremde Einflüsse nur durch die endliche Abstrahldauer des Atoms entsteht.

Bei vielen atomaren Übergängen ist die natürliche Linienbreite sehr klein. So erhalten wir z.B. experimentell im Falle der Natrium D-Linie $\delta\nu_{\text{nat}}(3p_{1/2} \rightarrow 3s_{1/2}) = 10 \text{ MHz}$. Dies entspricht einer Lebensdauer des $3p_{1/2}$ -Niveaus von 16 ns. Da die Frequenz bei 500 THz liegt, ist die Dämpfung der ausgesandten Lichtwelle in einer klassischen Betrachtung sehr klein. Erst nach etwa 10 Millionen Schwingungsperioden ist die Amplitude auf $1/e$ ihres Anfangswertes abgefallen. Metastabile Zustände wie das $2s_{1/2}$ -Niveau des H-Atoms haben, wie schon erwähnt, Lebensdauern im Sekundenbereich. Die Linienbreite beträgt dann nur wenige Hz.

6.3.2 Dopplerverbreiterung

Die abstrahlenden Atome befinden sich nicht in Ruhe, sondern bewegen sich mit einer mittleren Geschwindigkeit v . Wir betrachten deshalb jetzt die Strahlung, die von einem isolierten Atom eines Gases der Temperatur T ausgeht. Das Atom soll eine Masse m besitzen und während der Lichtemission eine Geschwindigkeit v_x in Beobachtungsrichtung haben. Aufgrund dieser Geschwindigkeit wird die Spektrallinie durch den *Dopplereffekt* verschoben.⁸ Wir nehmen an, dass die Geschwindigkeitsverteilung im Gas durch eine Gauß-Verteilung⁹

$$n_i(v_x)dv_x = C \exp\left(\frac{-mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x \tag{6.3.10}$$

⁸Dieser Effekt ist uns allen dadurch bekannt, dass sich die wahrgenommenen Frequenz eines Signalhorns auf einem Feuerwehrauto verschiebt, je nachdem, ob sich das Auto auf uns zu oder von uns weg bewegt.

⁹ $n_i(v_x)dv_x$ gibt die Zahl der Atome pro Volumeneinheit im Zustand E_i mit einer Geschwindigkeit v_x im Intervall $[v_x, v_x + dv_x]$ an. N_i ist die Gesamtzahl aller Atome im Zustand E_i . Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Atome ist $v_w = \sqrt{2k_B T/m}^{1/2}$.

mit $C = N_i \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}}$ beschrieben werden kann und die Dopplerverschiebung

$$\omega - \omega_0 = \omega_0 v_x / c = k_x v_x \quad (6.3.11)$$

ist. Da die emittierte bzw. absorbierte Strahlungsleistung $P(\omega)$ proportional zu $n_i(v_x)$ ist, erhalten wir, indem wir v_x und dv_x durch ω und $d\omega$ ausdrücken, für die spektrale Leistungsdichte

$$P(\omega) = C \exp\left(\frac{-m(\omega - \omega_0)^2 c^2}{2\omega_0^2 k_B T}\right). \quad (6.3.12)$$

Das heißt, der Dopplereffekt hat die zunächst ideal scharfe Spektrallinie zur einer Linie mit einem Gauß-Profil $\exp(-x^2/2\sigma^2)$ mit

$$\sigma = \omega_0 \sqrt{\frac{k_B T}{mc^2}} \quad (6.3.13)$$

verbreitert. Die volle Halbwertsbreite der Linie (FWHM: full width at half maximum) beträgt für ein Gauß-Profil $\sqrt{8 \ln 2} \sigma = 2.35 \sigma$, wir erhalten für die Linienbreite also

$$\delta \omega_{\text{Doppler}} = \frac{\omega_0}{c} \sqrt{\frac{8 k_B T \ln 2}{m}}. \quad (6.3.14)$$

Drückt man die Halbwertsbreite in Wellenlängen aus, so erhält man $\delta \lambda_{\text{Doppler}} = 2.35 \lambda_0 \sqrt{k_B T / mc^2}$. Wir können (6.3.14) durch Verwenden der Molmasse $m_{\text{mol}} = N_A \cdot m$ und der allgemeinen Gaskonstante $R = N_A \cdot k_B$ weiter umformen und erhalten

$$\delta \omega_{\text{Doppler}} = \omega_0 \sqrt{\frac{T}{m_{\text{mol}}}} \sqrt{\frac{8 R \ln 2}{c^2}} = 7.17 \times 10^{-7} \omega_0 \sqrt{\frac{T}{m_{\text{mol}}}} [s^{-1}], \quad (6.3.15)$$

wobei die letzte Identität nur dann gilt, wenn wir T in K und m_{mol} in g/mol einsetzen.

Wir können zusammenfassend festhalten:

Die Bewegung der Atome führt zu einer Dopplerverbreiterung der Spektrallinien, die linear mit der Frequenz und proportional zu \sqrt{T} ansteigt, mit zunehmender Masse der Atome aber proportional zu $1/\sqrt{m}$ abnimmt. Typischerweise ist die Dopplerverbreiterung im sichtbaren Spektralbereich bei Raumtemperatur um etwa 2 Größenordnungen größer als die natürliche Linienbreite.

Beispiel: Für die Kr^{84} Linie mit $\lambda_0 = 560 \text{ nm}$ erhalten wir mit $m_{\text{Kr}} = 1.4 \times 10^{-22} \text{ g}$ bei $T = 80 \text{ K}$ eine Halbwertsbreite von $1.6 \times 10^{-11} \text{ m} \simeq 0.02 \text{ nm}$. Dies stimmt relativ gut mit dem beobachteten Wert von etwa 0.03 nm überein.

6.3.3 Stoßverbreiterung

Mit der Annahme eines isolierten Atoms erhalten wir noch nicht die vollständige Linienbreite. Wir müssen noch berücksichtigen, dass es in einem Gas immer zu Stößen mit den Nachbaratomen kommt. Gemäß der kinetischen Gastheorie ist die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen für ein bestimmtes Atom durch

$$\tau_a = \frac{1}{4NvA} \quad (6.3.16)$$

gegeben. Hierbei ist N die Zahl der Atome pro Volumeneinheit und A ihr Streuquerschnitt. Wichtig ist, dass v und N von der Temperatur und dem Druck des Gases abhängen. Für ein ideales Gas gilt

$$Nv = p\sqrt{\frac{3}{mk_B T}}, \quad (6.3.17)$$

woraus

$$\tau_a = \text{const.} \cdot \sqrt{T}/p \quad (6.3.18)$$

folgt.

Um die Stoßverbreiterung im Detail zu diskutieren, müssen wir elastische und inelastische Stöße berücksichtigen:

Elastische Stöße

Bei elastischen Stößen wird die Energie aus dem elektronischen System nur ins Strahlungsfeld, nicht aber an den Partner oder an die Schwerpunktsbewegung abgegeben. Im Falle des elastischen Stoßes reduziert sich die Wechselwirkung daher auf eine Störung der Phase $\exp(i\frac{E_i}{\hbar}t)$ der elektronischen Niveaus. Man spricht daher auch von Phasenstörungsstößen. Insbesondere wird die Intensität der Emission (Fluoreszenz) – über die volle Breite der Emissionslinie integriert – durch elastische Stöße nicht reduziert.

In Abb. 6.7 ist veranschaulicht, wie Spektrallinien durch elastische Stöße sowohl verbreitert als auch verschoben werden. Die Energien der Niveaus E_i und E_k hängen vom Abstand R der beiden Stoßpartner ab, da sich beim Stoßprozess die beiden Elektronenwolken überlappen und es dadurch zu einer Wechselwirkung kommt. Im gezeigten Fall ist die Wechselwirkung der beiden Stoßpartner attraktiv, d.h. die Energieniveaus werden für kleine R abgesenkt. Da die Verschiebung bei gegebenem Abstand im Allgemeinen für zwei Niveaus (Elektronenverteilungen) unterschiedlich ausfällt, kommt es zu einer Verteilung von Übergangsfrequenzen $\omega_{ik} = (E_i - E_k)/\hbar$. Dabei ist für die Frequenz der Abstand der Stoßpartner zum Zeitpunkt der Lichtemission ausschlaggebend. Diese Abstände sind normalerweise statistisch um den Mittelwert R_m verteilt, der von Temperatur und Druck des Gases abhängt. Entsprechend sind die Frequenzen ν_{ik} statistisch verteilt um einen Mittelwert $\nu_{ik}(R_m)$, der im Allgemeinen gegenüber der Frequenz

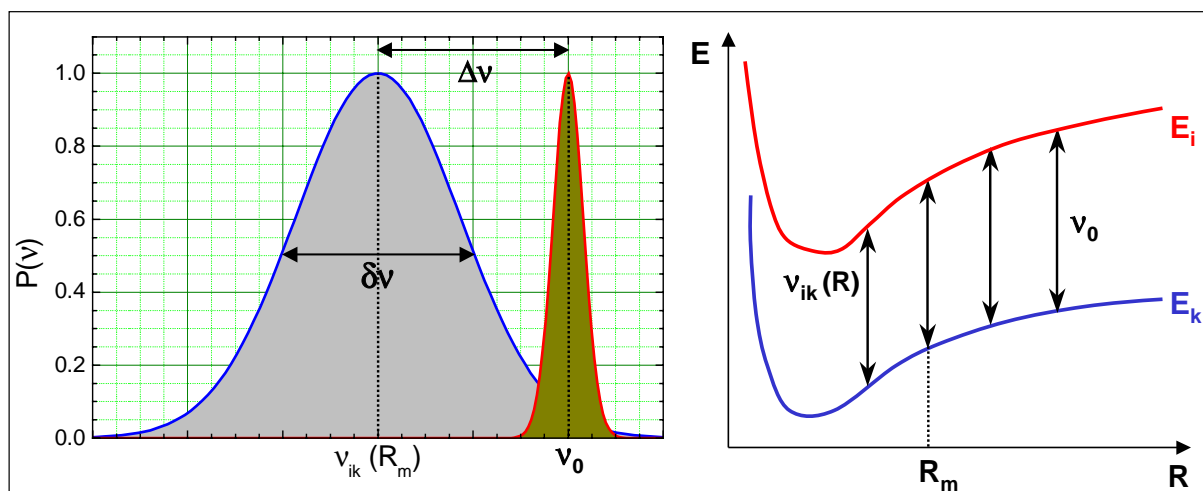


Abbildung 6.7: Zur Veranschaulichung der Stoßverbreiterung und Verschiebung von Spektrallinien durch elastische Stöße. Gezeigt sind die Potenzialkurven der Stoßpartner sowie die Linienform ohne Stöße und die um Δv verschobene, verbreiterte Linie.

v_0 des ungestörten Atoms verschoben ist. Wichtig ist, dass die Energieniveaus nur während der Wechselwirkungszeit geringfügig verschoben sind, nach der Wechselwirkung aber wieder ihren ursprünglichen Wert besitzen: der Stoßprozess ist elastisch.

Wir wollen kurz die Linienform durch elastische Stöße diskutieren. Dazu nehmen wir an, dass der elastische Stoß nicht die Schwingungsamplitude ändert, sondern nur die Phasenkorrelation zwischen den emittierten Wellen vor und nach dem Stoß zerstört (die Verschiebung der Linie soll hier nicht berücksichtigt werden). Wir sprechen deshalb von *Phasenstörungsstößen*. Ist der Phasensprung während eines Stoßprozesses groß genug, so kann angenommen werden, dass keine Phasenkorrelation mehr zwischen der Schwingung vor und nach dem Stoß besteht. Wir können in diesem Fall die gesamte Emission als Serie unkorrelierter Emissionsprozesse betrachten, wobei jeder eine mittlere Dauer τ_a hat. Die tatsächliche Dauer der Emissionsprozesse wird um den Mittelwert τ_a Poisson-verteilt sein. Das heißt, die Wahrscheinlichkeit, einen Emissionsprozess in dem Zeitfenster zwischen τ und $\tau + \tau_a$ zu beobachten, ist gegeben durch¹⁰

$$p_e(\tau) = \frac{1}{\tau_a} \exp(-\tau/\tau_a) . \quad (6.3.19)$$

Damit bestehen die emittierten Wellen aus Wellenzügen mit einer Frequenz ω_0 und einer zufallsverteilten Phase, sie beginnen bei einer zufälligen Zeit und haben eine statistisch verteilte Dauer entsprechend (6.3.19).

Wir müssen jetzt die spektrale Dichte dieser Wellen analysieren. Es lässt sich zeigen, dass das Spektrum durch

¹⁰Es lässt sich leicht zeigen, dass sich mit dieser Wahrscheinlichkeitsverteilung der Erwartungswert $\int_0^{\infty} \tau p(\tau) d\tau = \tau_a$ für die Dauer eines Emissionsprozesses ergibt. Hierbei muss die Identität $\int x e^{ax} dx = \frac{e^{ax}}{a^2} (ax - 1)$ verwendet werden. Die Varianz der Exponentialverteilung beträgt $\sigma^2 = \tau_a^2$.

$$P(\omega) \propto \int_0^{\infty} \left[\int_{-\tau/2}^{\tau/2} \exp(i\omega_0 t) \exp(-i\omega t) dt \right]^2 p_e(\tau) d\tau \quad (6.3.20)$$

gegeben ist. Das innere Integral in diesem Ausdruck entspricht der Fourier-Transformierten einer harmonischen Welle der Dauer τ , das äußere Integral repräsentiert das statistische Mittel. Das innere Integral ergibt $\tau \sin[(\omega - \omega_0)\tau/2]/[(\omega - \omega_0)\tau/2]$. Damit kann man (6.3.20) zu

$$\begin{aligned} P(\omega) &\propto \frac{4}{\tau_a(\omega - \omega_0)^2} \int_0^{\infty} \exp(-\tau/\tau_a) \sin^2[(\omega - \omega_0)\tau/2] d\tau \\ &= P_0 \frac{\frac{2/\tau_a}{2\pi}}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{1}{\tau_a}\right)^2} \end{aligned} \quad (6.3.21)$$

umschreiben, wobei $P_0 = \int_0^{\infty} P(\omega) d\omega$. Diese Funktion ist eine *Lorentz-Funktion* mit einer Halbwertsbreite $\Gamma = 2/\tau_a$.

Inelastische Stöße

Bei inelastischen Stößen findet eine vollständige oder teilweise Umwandlung in kinetische Energie bzw. Übertragung von innerer Energie an den Stoßpartner statt. Der Stoß reduziert damit die Energieabgabe des Atoms (Fluoreszenz) an das Strahlungsfeld, weshalb er auch als löschend bezeichnet wird. Durch die stoßinduzierte Relaxation des Atoms von Zustand E_i nach E_k wird die effektive Lebensdauer des Zustands E_i verkürzt und dadurch die Linienbreite der Strahlung von E_i vergrößert. Die durch stoßinduzierte Relaxation verursachte Linienverbreiterung steigt linear mit dem Druck eines Gases an, weshalb man sie auch als *Druckverbreiterung* bezeichnet.

Die stoßinduzierte Übergangswahrscheinlichkeit ist durch $R_{ik} = n_B \cdot v_{AB} \cdot \sigma_{ik}^{\text{inel}}$ (vergleiche (6.2.9)) gegeben, wobei $v_{AB} = \sqrt{8k_B T / \pi \mu}$ die mittlere Relativgeschwindigkeit der beiden Atome bei der Temperatur T , $n_B = N_B/V$ die Dichte der Stoßpartner B , $\sigma_{ik}^{\text{inel}}$ der Streuquerschnitt für inelastische Stöße und $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$ die reduzierte Masse der Stoßpartner ist. Wir können mit Hilfe der allgemeinen Gasgleichung $pV = Nk_B T$ die Dichte der Stoßpartner B durch $n_B = N_B/V = p/k_B T$ ausdrücken und erhalten

$$R_{ik} = p \cdot \sigma_{ik}^{\text{inel}} \sqrt{\frac{8}{k_B T \pi \mu}} \quad (6.3.22)$$

Betrachtet man die inelastischen Stöße im Rahmen eines klassischen Modells des gedämpften harmonischen Oszillators, so kann man die inelastischen Stöße als Änderungen der Schwingungsamplitude auffassen. Dies kann man pauschal als zusätzliche Dämpfung Γ_{inel} betrachten. Gemäß den oben gemachten Überlegungen erwartet man dann ein Lorentz-Profil mit der Linienbreite $\delta\omega = \Gamma_{\text{inel}}$.

Zusammenfassend können wir festhalten:

Sowohl elastische als auch inelastische Stöße führen zu einer Verbreiterung der Spektrallinien. In beiden Fällen erhält man ein Lorentz-Profil. Bei elastischen Stößen kommt es neben der Verbreiterung mit einer Halbwertsbreite $\Gamma = 2/\tau_a$ auch zu einer Verschiebung der Linien.

Hinweis: In der Praxis führen sowohl Doppler- als auch Stoßverbreiterung zu der verbreiterten, beobachteten Form der Spektrallinien. Es liegt deshalb meist kein reines Gauß- oder Lorentz-Profil vor.

6.4 Übergangsmatrixelemente

In der bisherigen Diskussion haben wir keine weiteren Angaben zu den Koeffizienten $A_i^{n_k, l_k, m_k}$ in (6.2.3), welche die Rate für Absorptions- bzw. Emissionsprozesse bestimmen, gemacht. Das Berechnen dieser Koeffizienten ist durch die Tatsache erschwert, dass die Störung des elektronischen Systems durch das äußere elektromagnetische Feld nicht stationär, sondern von der Zeit explizit abhängig ist. Da wir die Prinzipien der zeitabhängigen Störungsrechnung hier nicht darlegen wollen, sehen wir uns gezwungen auf eine strenge Darstellung zu verzichten. Die für den Experimentator wesentlichen Aussagen lassen sich aber auch ohne strenge, mathematische Herleitung formulieren.¹¹ Wie die quantenmechanische Behandlung (zeitabhängige Störungsrechnung) zeigt, ist die Wahrscheinlichkeit für einen strahlenden Übergang vom Zustand E_i in den Zustand E_k in niedrigster Ordnung dem Absolutquadrat des Matrixelementes M_{ik} des Wechselwirkungsoperators \widehat{W} proportional:

$$M_{ik} = |\langle i | \widehat{W} | k \rangle|^2 . \quad (6.4.1)$$

Das Matrixelement¹² ist dabei, wie in der Formel angedeutet, bezüglich des Anfangszustandes $|i\rangle$ und des Endzustandes $|k\rangle$ des elektronischen Übergangs zu bilden und schreibt sich in der wellenmechanischen Darstellung als

$$M_{ik} = \int_V \Psi_i^*(\mathbf{r}) \widehat{W}(\mathbf{r}) \Psi_k(\mathbf{r}) dV . \quad (6.4.2)$$

Die Wechselwirkung der Elektronen mit einem äußeren Feld ist durch (vergleiche hierzu (4.6.23) in Abschnitt 4.6.2)

$$\widehat{W} = \frac{e}{m_e} \widehat{\mathbf{A}} \cdot \widehat{\mathbf{p}} \quad (6.4.3)$$

gegeben. Wie sich weiter unten herausstellen wird, ist es zweckmäßig, für das Vektorpotenzial \mathbf{A} im Falle des elektromagnetischen Strahlungsfeldes einen Fourier-Ansatz der Form

$$\mathbf{A} = A_0 \widehat{\mathbf{e}} \left(e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right) \quad (6.4.4)$$

¹¹Die Emission und Absorption von Licht ist, wie schon erwähnt wurde, auf die Wechselwirkung der geladenen Materie mit dem elektromagnetischen Feld zurückzuführen, welches eigentlich auch quantisiert werden müsste. Es zeigt sich, dass die wesentlichen Aussagen schon gewonnen werden können, wenn wir das System halbklassisch beschreiben, d.h. wenn wir die Quantenstruktur des elektromagnetischen Feldes nicht in den Hamilton-Operator einfließen lassen. Das Strahlungsfeld tritt nur im Operator $A(\mathbf{r}, t)$ auf. Dieser wirkt auf die Zustände des Elektrons als zeitabhängiges äußeres Feld.

¹²Wir können die Erwartungswerte M_{ik} für alle Übergänge eines Atoms in einer Matrix anordnen, deren von Null verschiedene Elemente gerade alle möglichen Übergänge und ihre Amplituden angeben. Deshalb bezeichnen wir die M_{ik} als Matrixelemente.

zu wählen, d.h. eine in Richtung \mathbf{k} laufende Welle mit Polarisationsvektor $\hat{\mathbf{e}}$ zu betrachten. Wir können dann, wie in der klassischen Elektrodynamik, die elektromagnetische Strahlung nach Multipolen entwickeln. Die bekannteste Form dieser Multipolstrahlung ist der oszillierende Dipol (Hertzscher Dipol). Die elektrische Dipolkomponente ergibt sich als niedrigste Ordnung, wenn man die Exponentialfunktion in (6.4.4) entwickelt:

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 1 + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \frac{1}{2}(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})^2 + \dots \quad (6.4.5)$$

Für sichtbares Licht ist $k \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Da die Wellenfunktionen eine typische Ausdehnung von wenigen Å aufweisen, ist in den Bereichen, in denen die Wellenfunktion nicht verschwindet, $kr \sim 10^{-3}$. Wir dürfen daher alle höheren Glieder in der Entwicklung (6.4.5) in guter Näherung vernachlässigen. Die dominante Komponente der von Atomen emittierten Strahlung hat Dipolcharakter.

Das Matrixelement (6.4.1) schreibt sich in der Dipolnäherung $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \approx 1$ als

$$M_{ik} \propto \langle i | e\hat{\mathbf{p}} | k \rangle \propto \langle i | e\hat{\mathbf{r}} | k \rangle \propto \langle i | \hat{\mathbf{p}}_{el} | k \rangle, \quad (6.4.6)$$

wobei $\hat{\mathbf{p}}_{el} = -e\hat{\mathbf{r}}$ der Operator des elektrischen Dipolmoments ist. Die zweite Proportionalität kann mit Hilfe der Vertauschungsrelation¹³

$$[\hat{\mathbf{r}}, \hat{H}_0] = [\hat{\mathbf{r}}, \frac{1}{2m_e}\hat{\mathbf{p}}^2] = \frac{i\hbar}{m_e}\hat{\mathbf{p}} \quad (6.4.7)$$

über

$$\langle i | \hat{\mathbf{p}} | k \rangle = \frac{m_e}{i\hbar} \langle i | \hat{\mathbf{r}}\hat{H}_0 - \hat{H}_0\hat{\mathbf{r}} | k \rangle = \frac{m_e}{i\hbar} (E_i - E_k) \langle i | \hat{\mathbf{r}} | k \rangle \propto \langle i | \hat{\mathbf{r}} | k \rangle \quad (6.4.8)$$

abgeleitet werden. Geht man in der Entwicklung obiger Exponentialfunktion einen Schritt weiter, so kommt man zu den magnetischen Dipolen und elektrischen Quadrupolen. Sie werden aber nur dann von Bedeutung, wenn die elektrischen Dipolelemente Null sind.

¹³Es gilt:

$$\frac{1}{2m_e}[\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}^2] = \frac{1}{2m_e}(\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}^2 - \hat{\mathbf{p}}^2\hat{\mathbf{r}}) = \frac{1}{2m_e}(\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}^2 - \hat{\mathbf{p}}[\hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{r}}]).$$

Mit $[\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}] = \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{r}} = i\hbar$ können wir umformen zu

$$\frac{1}{2m_e}[\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}^2] = \frac{1}{2m_e}(\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}^2 - \hat{\mathbf{p}}(\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}} - i\hbar)) = \frac{1}{2m_e}(\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}^2 - (\hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{r}})\hat{\mathbf{p}} + i\hbar\hat{\mathbf{p}})$$

und unter nochmaliger Benutzung der Identität $[\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}] = \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{r}} = i\hbar$ zu

$$\frac{1}{2m_e}[\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}^2] = \frac{1}{2m_e}(\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}^2 + (i\hbar - \hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{r}})\hat{\mathbf{p}} + i\hbar\hat{\mathbf{p}}),$$

woraus sich

$$\frac{1}{2m_e}[\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}^2] = \frac{1}{2m_e}(\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}^2 + 2i\hbar\hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}) = \frac{i\hbar\hat{\mathbf{p}}}{m_e}$$

ergibt.

6.4.1 Parität

Wir wollen uns jetzt mit der Berechnung des Dipolmatrixelements (6.4.6) beschäftigen. Dabei sind wir zunächst vor allem daran interessiert, die Bedingungen ausfindig zu machen, welche zum Verschwinden des Matrixelements führen. In diesem Zusammenhang ist es sinnvoll, uns kurz dem Verhalten der Wellenfunktionen bei Inversion des Raums zuzuwenden. Da heißt, wir müssen uns mit dem Übergang

$$\Psi(\mathbf{r}) \rightarrow \Psi(-\mathbf{r})$$

beschäftigen. Man nennt das Verhalten einer Funktion bei Spiegelung aller Koordinaten am Ursprung ihre *Parität*.

Sind bei einer Zweikörperwechselwirkung beide Partner völlig gleichberechtigt, so können wir ein System nicht von seinem Spiegelbild unterscheiden. Das Potential $V(\mathbf{r})$ muss daher invariant gegen die Inversion des Raums sein.¹⁴ Ein Beispiel für ein invariantes Potenzial ist das Coulomb-Potenzial, welches nur von $|\mathbf{r}|$ abhängt.¹⁵ Da

$$\nabla_{\mathbf{r}}^2 = \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) = \left(\frac{d^2}{d(-x)^2} + \frac{d^2}{d(-y)^2} + \frac{d^2}{d(-z)^2} \right) = \nabla_{-\mathbf{r}}^2 \quad (6.4.9)$$

gilt somit

$$\hat{H}(\mathbf{r}) = \hat{H}(-\mathbf{r}) . \quad (6.4.10)$$

Ist $\Psi(\mathbf{r})$ eine Eigenfunktion von \hat{H} , dann ist es auch $\Psi(-\mathbf{r})$, da

$$\hat{H}(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) = \hat{H}(-\mathbf{r})\Psi(-\mathbf{r}) = E\Psi(-\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r})\Psi(-\mathbf{r}) . \quad (6.4.11)$$

¹⁴Die Inversion ist nicht mit einer Drehung des Raums zu verwechseln. Wir sprechen hier also insbesondere nicht von der Isotropie des Raums. Die Inversion kann als Spiegelung an einer Ebene (z.B. (x, y)) gefolgt von einer 180° -Rotation um die dazu senkrechte Achse (also die z -Achse) betrachtet werden. Die Drehung des Raums um ϕ ist eine notgedrungene Symmetrioperation des Systems. Wir können immer den passiven Standpunkt einnehmen und ein gedrehtes System erzeugen, indem wir unser Bezugssystem um $-\phi$ drehen. Die Physik des davon nicht berührten Systems darf sich dabei nicht verändern. Es besteht somit kein Unterschied zwischen Inversionsinvarianz und Spiegelinvarianz. Bei der Inversion ist es - im Gegensatz zur Drehung - für den Beobachter allerdings nicht möglich, einen passiven Standpunkt einzunehmen, d.h. sich selbst zu invertieren oder zu spiegeln und das System unverändert zu lassen. Die Inversionssymmetrie muss daher für jedes physikalische System experimentell überprüft werden.

¹⁵Die Links-Rechts-Symmetrie ist in der Natur an vielen Stellen verletzt. So sind die von Lebewesen auf der Erde produzierten Zucker alle von der selben Händigkeit. Dies wurde schon von Pasteur im Jahre 1848 an Hand der optischen Aktivität entdeckt. Links- bzw. rechtshändige Moleküle drehen, wie in der Optik gelernt, die Polarisation des Lichts in unterschiedliche Richtungen. Allerdings können beide Zuckervarianten im Labor synthetisiert werden, so dass man davon ausging, dass die Gesetze der Natur rechts-links-symmetrisch seien. Im Jahre 1957 wurde die wissenschaftliche Gemeinde eines Besseren belehrt. Die Inversionssymmetrie ist bei der schwachen Wechselwirkung verletzt. Beim β -Zerfall des ^{60}Co werden die Elektronen bevorzugt gegen die Spinrichtung des Kerns emittiert. Da der Spin ein Pseudovektor ist, ändert er seine Richtung bei Inversion nicht. Der Elektronenstrom als normaler Vektor tut dies aber sehr wohl. Es unterscheiden sich deshalb Bild und Spiegelbild. Das Experiment, welches in der Gruppe von Frau Wu durchgeführt wurde, war zur damaligen Zeit bei weitem nicht trivial. Um die Cobaltkerne zu orientieren, müssen die Spins der Kerne durch adiabatische Entmagnetisierung auf wenige hundertstel Kelvin abgekühlt werden.

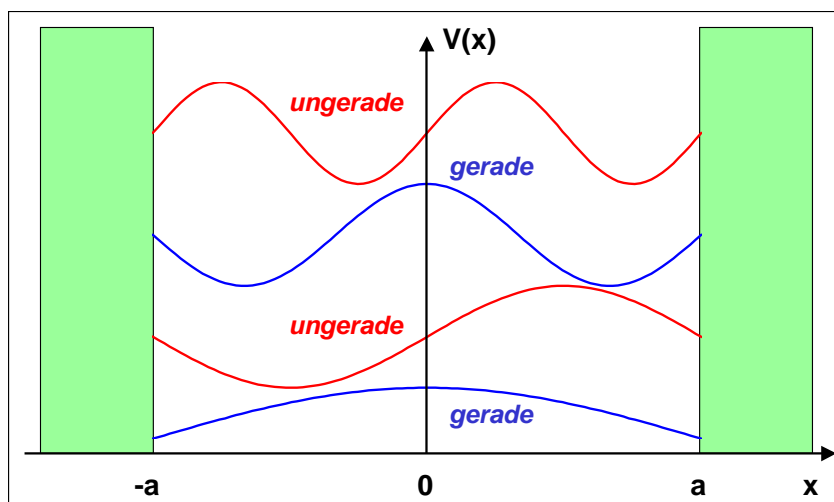


Abbildung 6.8: Eigenfunktionen gerader und ungerader Parität im Fall des eindimensionalen Potenzialtopfs unendlicher Tiefe.

Ist der Eigenwert E nicht entartet, so kann sich $\Psi(-\mathbf{r})$ nur durch einen komplexen Phasenfaktor von $\Psi(\mathbf{r})$ unterscheiden. Das heißt, es gilt:

$$\Psi(-\mathbf{r}) = \alpha \Psi(\mathbf{r}) . \quad (6.4.12)$$

Nochmalige Anwendung der Inversion ergibt

$$\Psi(\mathbf{r}) = \alpha^2 \Psi(\mathbf{r}) \quad (6.4.13)$$

und damit

$$\alpha^2 = 1 \quad \text{oder} \quad \alpha = \pm 1 \quad (6.4.14)$$

Wellenfunktionen mit

$$\Psi(\mathbf{r}) = +\Psi(-\mathbf{r}) \quad (6.4.15)$$

nennt man gerade oder von *gerader Parität*, solche mit

$$\Psi(\mathbf{r}) = -\Psi(-\mathbf{r}) \quad (6.4.16)$$

ungerade oder von *ungerader Parität*.

Wir haben bisher nur gezeigt, dass nichtentartete Wellenfunktionen eine wohldefinierte Parität aufweisen. Das eben abgeleitete Ergebnis ist aber allgemein gültig. Der Paritätsoperator $\hat{\Pi}$, der $\Psi(\mathbf{r})$ auf $\Psi(-\mathbf{r})$ abbildet, ist idempotent, d.h. es gilt $\hat{\Pi}^2 = 1$, und besitzt damit die Eigenwerte ± 1 . Vertauscht $\hat{\Pi}$ mit \hat{H} , d.h. ist der Hamilton-Operator invariant gegenüber Inversion, so lassen sich die Eigenfunktionen von \hat{H} so wählen, dass sie gleichzeitig Eigenfunktionen von $\hat{\Pi}$ sind. Beispiele gerader und ungerader Wellenfunktionen hatten wir für den Fall des Kastenpotenzials bereits in Physik III kennengelernt (siehe hierzu auch Abb. 6.8).

6.4.2 Auswahlregeln

Nicht jeder der nach dem Energiesatz $\hbar\omega_{ik} = E_i - E_k$ möglichen Übergänge wird in den Spektren von Atomen auch tatsächlich beobachtet. Außer der Energieerhaltung müssen auch noch andere Erhaltungssätze wie die Erhaltung des Drehimpulses und des Spins erfüllt sein. Ferner spielen bestimmte Symmetrieprinzipien eine Rolle. Wir werden sehen, dass nur solche Übergänge erlaubt sind, für welche die Einstein-Koeffizienten A_{ik} bzw. B_{ik} nicht verschwinden. Da wir uns nur auf elektrische Dipolübergänge konzentrieren, ist dies gleichbedeutend damit, dass das *Übergangsdipolmoment* (6.4.1) (häufig auch *Übergangsmatrixelement* genannt) nicht verschwindet.

Wir wollen nun die Tatsache, dass Wellenfunktionen eine wohldefinierte Parität aufweisen, bei der Berechnung von Matrixelementen anwenden. Dazu betrachten wir als einführendes Beispiel den Erwartungswert des Dipoloperators $\hat{\mathbf{p}}_{el} = -e\hat{\mathbf{r}}$ bezüglich eines stationären Zustands $|c\rangle$:

$$-\langle c|e\hat{\mathbf{r}}|c\rangle = -e \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{r}} \Psi(\mathbf{r}) dV . \quad (6.4.17)$$

Auf Grund der Parität gilt

$$\begin{aligned} C &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{r}} \Psi(\mathbf{r}) dV \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(-\mathbf{r}) -\hat{\mathbf{r}} \Psi(-\mathbf{r}) dV \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \alpha \Psi^*(\mathbf{r}) -\hat{\mathbf{r}} \alpha \Psi(\mathbf{r}) dV \\ &= -\alpha^2 \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{r}} \Psi(\mathbf{r}) dV \\ &= -C \end{aligned} \quad (6.4.18)$$

und damit

$$C = 0 . \quad (6.4.19)$$

Der stationäre Zustände besitzt also kein Dipolmoment. Es kommt daher nicht zur Abstrahlung von Energie, was erneut die Stabilität der atomaren Zustände unterstreicht. Dies hätte man natürlich ohne Rechnung aus der Gleichberechtigung aller Raumrichtungen ableiten können.

Der Ausdruck (6.4.18) macht folgendes deutlich:

Die Übergangsmatrixelemente eines ungeraden Operators

$$\hat{W}(\mathbf{r}) = -\hat{W}(-\mathbf{r})$$

wie des Dipoloperators $-e\hat{\mathbf{r}}$ können nur dann von Null verschieden sein, wenn die darin eingehenden Zustände $|i\rangle$ und $|k\rangle$ unterschiedliche Parität aufweisen.

6.4.3 Auswahlregeln für die Bahndrehimpulsquantenzahl – Paritätsauswahlregeln

Wir wollen jetzt diesen Sachverhalt auf die Wellenfunktionen von Eielektronenzuständen in kugelsymmetrischen Potenzialen anwenden. In Polarkoordinaten ist die Paritätsoperation durch den Übergang (siehe Abb. 6.9)

$$\vartheta \rightarrow \pi - \vartheta \quad \varphi \rightarrow \varphi + \pi \quad (6.4.20)$$

gegeben. Die Winkelanteile der Wellenfunktionen transformieren sich unter dieser Operation wie

$$Y_l^m(\pi - \vartheta, \varphi + \pi) \rightarrow (-1)^l Y_l^m(\vartheta, \varphi) . \quad (6.4.21)$$

Ein Paritätswechsel ist daher nur dann möglich, wenn l_i gerade und l_k ungerade ist bzw. umgekehrt. Das bedeutet, dass sich *die Bahndrehimpulsquantenzahl bei einem erlaubten Dipolübergang um eine ungerade Zahl ändern muss*. Dieser Sachverhalt wurde von **O. Laporte** zum ersten Mal festgehalten. Er heißt deshalb auch *Laporte'sches Gesetz*.¹⁶ Da mit dem Übergang eine Veränderung des Bahndrehimpulses von $\hbar\Delta l$ mit $\Delta l = \dots, -5, -3, -1, 1, 3, 5, \dots$ einhergeht und der Drehimpuls eines einzelnen Photon $\pm\hbar$ ist, kann sich der Drehimpuls des Atoms bei Emission oder Absorption eines Photons um höchstens $\pm\hbar$ ändern. Damit erhalten wir die Paritätsauswahlregel:

Es sind nur solche Übergänge erlaubt, bei denen die Drehimpulsquantenzahl l die Auswahlregel

$$\Delta l = l_i - l_k = \pm 1 . \quad (6.4.22)$$

erfüllt.

¹⁶Dieselbe Gesetzmäßigkeit erhält man natürlich auch, wenn man die Matrixelemente explizit berechnet. Die Rechnung muss dann aber für jedes Matrixelement getrennt durchgeführt werden. Man erkennt unmittelbar die Eleganz der gruppentheoretischen Analyse. Diese auf der Spiegelsymmetrie der elektromagnetischen Wechselwirkung beruhende Ableitung des Laporte'schen Gesetzes wurde zuerst von **Eugene Wigner** 1927 vorgestellt. Das Laporte'sche Auswahlgesetz kann auch im Korpuskularbild ohne explizite Erwähnung des Matrixelements hergeleitet werden. Man muss dazu beachten, dass der Zustand des Photons eine Parität $\alpha_{\text{Photon}} = -1$ aufweist. Man erinnere sich an die Tatsache, dass Photonen chiral (händig), d.h. entweder links- oder rechtsdrehend sind. Sie werden daher mit zirkular polarisiertem Licht in Verbindung gebracht. Bei Spiegelung ändert sich die Drehrichtung von zirkular polarisiertem Licht. Die Parität des Photons ist daher -1 . Sie entspricht der Parität des Dipolwechselwirkungsoperators $e\hat{r}$. (Die menschlichen Hände sind ebenfalls chiral, d.h. $\alpha_{\text{Hand}} = -1$. Die rechte Hand geht bei Inversion in die linke und umgekehrt über.)

Vor dem elektronischen Übergang besteht das System aus dem atomaren Ausgangszustand $|i\rangle$, der die Parität $(-1)^{l_i}$ aufweist. Nach dem Übergang liegt ein atomarer Zustand $|k\rangle$ mit Parität $(-1)^{l_k}$ vor. Zusätzlich wurde ein Photon mit Parität -1 geschaffen. Die Parität des Gesamtzustands ist durch

$$\alpha_{\text{Photon}} \cdot \alpha_{\text{Elektron}} = -1 \cdot (-1)^{l_k} = (-1)^{l_k+1}$$

gegeben. Der Gesamtzustand ist mathematisch als das direkte Produkt von atomarem Zustand und Zustand des Photonenfeldes definiert – in völliger Analogie zum direkten Produkt von Orts- und Spinfunktionen. Die Parität eines zusammengesetzten Systems ist somit das Produkt der Paritäten der Einzelkomponenten. Da der Paritätsoperator $\hat{\Pi}$ mit \hat{H} vertauscht, ist die Parität eine Erhaltungsgröße. Damit muss gelten

$$(-1)^{l_i} = -(-1)^{l_k}$$

d.h. die Parität des elektronischen Zustands muss wechseln.

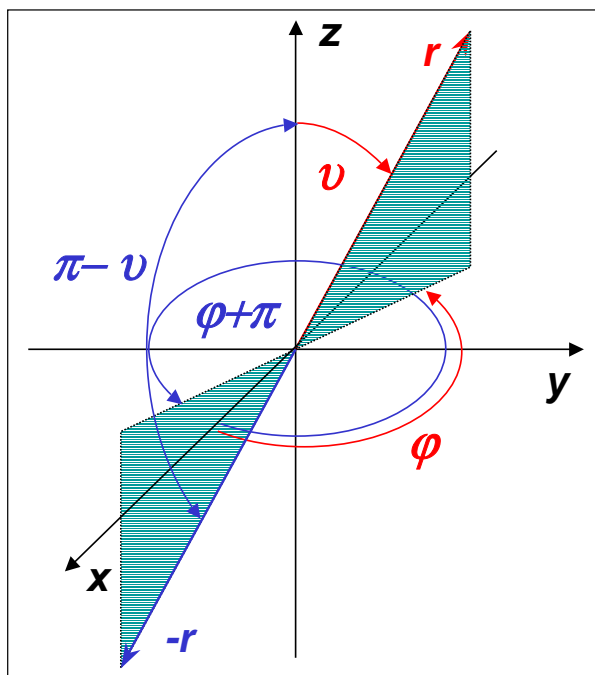


Abbildung 6.9: Veränderung der Polarkoordinaten bei Raumspiegelung.

Bei Emission oder Absorption mehrerer Photonen kann sich bei elektrischer Dipolstrahlung der Drehimpuls nur um $0, \pm\hbar, \pm 2\hbar, \dots$ ändern,¹⁷ wodurch die Auswahlregel modifiziert wird.

6.4.4 Auswahlregeln für die magnetische Quantenzahl

Nachdem wir unter Benutzung der Paritätseigenschaften die Auswahlregel für den Bahndrehimpuls l abgeleitet haben, wollen wir uns jetzt den Auswahlregeln für die magnetische Quantenzahl m zuwenden. Dazu ist es sinnvoll, die der Kugelsymmetrie angepassten Matrixelemente

$$M_z = e \langle i|\hat{z}|k \rangle \tag{6.4.23}$$

$$M_+ = (M_x + iM_y) = e (\langle i|\hat{x}|k \rangle + i\langle i|\hat{y}|k \rangle) \tag{6.4.24}$$

$$M_- = (M_x - iM_y) = e (\langle i|\hat{x}|k \rangle - i\langle i|\hat{y}|k \rangle) \tag{6.4.25}$$

zu betrachten. Die Abhängigkeit der Eigenfunktionen des Hamilton-Operators vom Winkel φ ist für ein kugelsymmetrisches Potenzial gegeben durch¹⁸

$$\Psi(\varphi) = e^{im\varphi} . \tag{6.4.26}$$

¹⁷Ein Photon besitzt sowohl einen Bahndrehimpuls als auch einen Spin. Der Bahndrehimpuls kann durchaus größere Werte als Eins annehmen. Bei elektrischer Dipolstrahlung ist er aber rigoros gleich Eins. Bei Quadrupolstrahlung ist er gleich Zwei. Die Kopplung von Spin und Bahndrehimpuls führt auf $j_{ph} = l_{ph} \pm s_{ph}$. Das Photonenbild ist also relativ komplex.

¹⁸Mit $Y_l^m(\vartheta, \varphi) = 1/\sqrt{2\pi} \cdot \Theta_l^m(\vartheta) \cdot e^{im\varphi}$ lässt sich die Wellenfunktion für den Zustand (n, l, m) schreiben als

$$\Psi_{n,l,m} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} R_{n,l}(r) \Theta_l^m(\vartheta) e^{im\varphi} .$$

Dies führt uns mit

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi \quad y = r \sin \vartheta \sin \varphi \quad z = r \cos \vartheta$$

auf

$$M_z \propto \int_0^{2\pi} e^{i(m_k - m_i)\varphi} d\varphi \quad (6.4.27)$$

$$M_+ \propto \int_0^{2\pi} e^{i(m_k - m_i)\varphi} (\cos \varphi + i \sin \varphi) d\varphi = \int_0^{2\pi} e^{i(m_k - m_i + 1)\varphi} d\varphi \quad (6.4.28)$$

$$M_- \propto \int_0^{2\pi} e^{i(m_k - m_i)\varphi} (\cos \varphi - i \sin \varphi) d\varphi = \int_0^{2\pi} e^{i(m_k - m_i - 1)\varphi} d\varphi . \quad (6.4.29)$$

Betrachten wir die z -Komponente des Matrizelements, dann gilt

$$M_z = 0 \quad \text{außer für } m_i = m_k \text{ d.h. } \Delta m = 0 . \quad (6.4.30)$$

Analog erhalten wir

$$M_+ = 0 \quad \text{außer für } m_i = m_k + 1 \text{ d.h. } \Delta m = +1 . \quad (6.4.31)$$

und

$$M_- = 0 \quad \text{außer für } m_i = m_k - 1 \text{ d.h. } \Delta m = -1 . \quad (6.4.32)$$

Wir wollen nun zeigen, dass die Analyse der Polarisation des ausgesandten Lichts Rückschlüsse auf Δm erlaubt. Wir wollen uns deshalb zuerst noch einmal die Polarisation von elektromagnetischen Wellen in Erinnerung zu rufen. Die Maxwell-Gleichungen mit ebenen Wellen

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \quad (6.4.33)$$

als Lösungen, ergeben

$$\nabla \cdot \mathbf{E}_0 = i\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}_0 = 0 , \quad (6.4.34)$$

d.h. \mathbf{E} (und ebenso \mathbf{B}) stehen senkrecht auf dem Ausbreitungsvektor \mathbf{k} , Licht hat transversalen Charakter. Gibt es eine Richtung $\hat{\mathbf{i}}$, so dass

$$\mathbf{E}(t) = \hat{\mathbf{i}} E_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}, \quad (6.4.35)$$

so nennen wir das Licht linear polarisiert. Indem wir zwei linear polarisierte ebene Wellen mit einer Phasenverschiebung von $\pm\pi/2$ überlagern, erhalten wir zirkular polarisiertes Licht

$$\mathbf{E}_{\pm}(t) = \hat{\mathbf{i}} E_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} + \hat{\mathbf{j}} E_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t \pm \pi/2)}, \quad (6.4.36)$$

das heißt

$$\mathbf{E}_{\pm}(t) = (\hat{\mathbf{i}} \pm i \hat{\mathbf{j}}) E_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}. \quad (6.4.37)$$

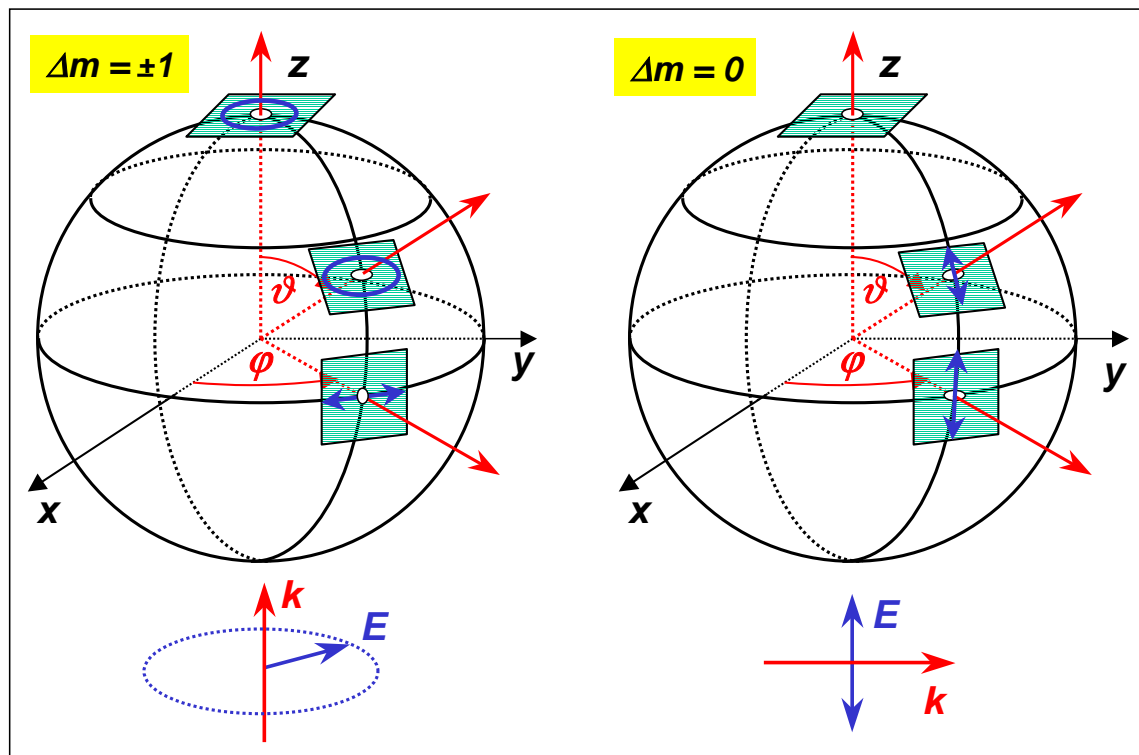


Abbildung 6.10: Darstellung der Polarisation des emittierten Lichts bei optischen Übergängen. Im Falle von $\Delta m = \pm 1$ (links) erhalten wir eine Strahlungscharakteristik, wie sie von in der (x, y) -Ebene rotierenden Dipolen erzeugt wird. Entlang der z -Achse (longitudinale Beobachtungsrichtung) führt dies zu links- bzw. rechtszirkular polarisiertem Licht. In transversaler Beobachtungsrichtung, d.h. in der (x, y) -Ebene, erhalten wir linear polarisiertes Licht. Der parallel zur Beobachtungsrichtung schwingende Dipol liefert keinen Beitrag zum Strahlungsfeld. Der dazu senkrechte Dipol erzeugt in der (x, y) -Ebene zur Beobachtungsrichtung senkrecht stehendes linear polarisiertes Licht. Für $\Delta m = 0$ (rechts) haben wir es mit der Strahlungscharakteristik eines schwingenden Dipols parallel zur z -Achse zu tun. Das Licht ist linear entlang z polarisiert. Bei longitudinaler Beobachtung erfolgt keine Abstrahlung.

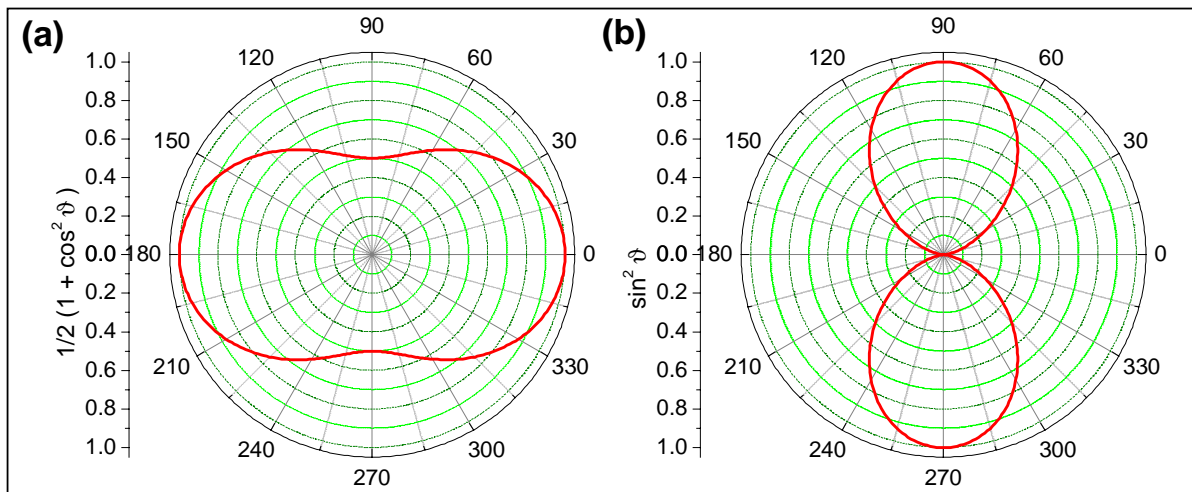


Abbildung 6.11: Intensität des abgestrahlten Lichts als Funktion des Winkels ϑ , den die Beobachtungsrichtung mit der Richtung des Magnetfelds einschließt. (a) Für senkrecht zur Feldrichtung rotierende Dipole und (b) für einen entlang der Feldrichtung oszillierenden Dipol.

Beim zirkular polarisierten Licht rotieren an einem gegebenen Ort \mathbf{r} beide Felder mit der Kreisfrequenz ω um die Ausbreitungsrichtung. Dabei bleibt der Betrag der Feldstärke konstant. Zirkular polarisiertes Licht entlang $\hat{\mathbf{z}}$ wird z.B. durch zwei um $\pm\pi/2$ in der Phase verschobene Dipole entlang $\hat{\mathbf{x}}$ und $\hat{\mathbf{y}}$, bzw. durch einen in der (x,y) -Ebene rotierenden Dipol erzeugt.

Der Vergleich von (6.4.37) mit den Ausdrücken für W_{\pm} (Gln. 6.4.28 und 6.4.29) führt uns unmittelbar zu der Aussage, dass die Übergänge mit $\Delta m = \pm 1$ der Emission bzw. Absorption von Licht entsprechen, wie es von rotierenden Dipolen erzeugt wird. Wir sprechen von σ^+ und σ^- Licht. Der Polarisationscharakter dieses Lichts ist in Abb. 6.10 dargestellt.

Bei einem Übergang mit $\Delta m = 0$ erhalten wir hingegen die Strahlungscharakteristik eines entlang der Feldrichtung schwingenden Dipols. Dieses entlang $\hat{\mathbf{z}}$ linear polarisierte Licht wird als π -Licht bezeichnet.

Für die Auswahlregeln für die magnetische Quantenzahl können wir zusammenfassend folgendes festhalten:

Für Übergänge $E_i \rightarrow E_k$ mit $\Delta m = m_i - m_k$ erhalten wir folgende Auswahlregeln:

$$\Delta m = \pm 1 \quad \text{zirkular polarisiertes Licht} \quad (6.4.38)$$

$$\Delta m = 0 \quad \text{linear polarisiertes Licht} \quad (6.4.39)$$

Bei der Absorption zirkular polarisierten Lichts, das sich in z -Richtung ausbreitet, ist der Photonendrehimpuls $+\hbar$ (σ^+ -Licht) bzw. $-\hbar$ (σ^- -Licht). Die Komponente des Atomdrehimpulses in z -Richtung muss sich deshalb bei Absorption von σ^+ -Licht um $+\hbar$ ändern, für σ^- -Licht um $-\hbar$. Linear polarisiertes Licht kann als eine Überlagerung von σ^+ - und σ^- -Licht aufgefasst werden, der Erwartungswert des Photonendrehimpulses ist daher Null. Bei Absorption von π -Licht, das in z -Richtung auf ein Atom fällt, ändert sich deshalb die Orientierungsquantenzahl nicht.

Bei der Emission $E_i \rightarrow E_k + \hbar\omega$ muss die Drehimpulskomponente $m\hbar$ des Atoms im Zustand E_i gleich der Summe der Komponenten von Photon und Atom im Zustand E_k sein. Als Beispiel haben wir in Abschnitt 4.6.1 bereits die Emission von Atomen in einem Magnetfeld $\mathbf{B} = (0, 0, B_z)$ kennengelernt (siehe hierzu Abb. 4.14). In Feldrichtung beobachtet man zirkular polarisiertes Licht, senkrecht zum Feld (z.B. in x -Richtung) werden drei linear polarisierte Zeeman-Komponenten beobachtet und zwar eine in z -Richtung polarisierte Komponente ($\Delta m = 0$, π -Licht) und zwei in x -Richtung linear polarisierte Kom-

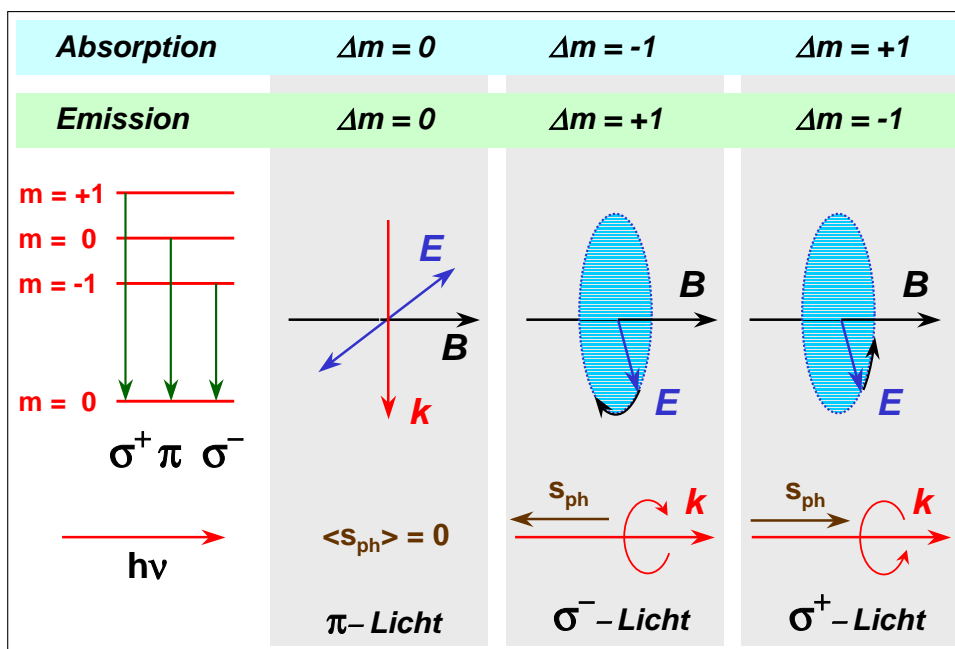


Abbildung 6.12: Emission und Absorption beim normalen Zeeman-Effekt. Links sind die möglichen Übergänge gezeigt, rechts sind die entsprechenden klassischen Dipole mit der Art des emittierten Lichts abgebildet. s_{ph} und k bezeichnen den Spin und Ausbreitungsvektor des Photons. Bei Beobachtung parallel zur Magnetfeldrichtung kann man nur σ^+ und σ^- Licht beobachten. Bei Beobachtung senkrecht zur Magnetfeldrichtung beobachtet man drei linear polarisierte Komponenten, wobei sich für $\Delta m = \pm 1$ das linear polarisierte Licht aus einer Überlagerung von σ^+ und σ^- Licht ergibt.

ponenten ($\Delta m = \pm 1$) (siehe Abb. 6.12). Die Intensität des abgestrahlten Lichts als Funktion des Winkels ϑ , den die Beobachtungsrichtung mit der Richtung des Magnetfeldes einschließt, ist in Abb. 6.11 gezeigt.

6.4.5 Auswahlregeln für die Spinquantenzahl

Bisher haben wir den Elektronenspin außer Acht gelassen. Bei Atomen mit nur einem Elektron in einer nicht gefüllten Schale (z.B. Wasserstoffatom oder Alkalimetalle) ist der Betrag des Spins immer $|s| = \sqrt{s(s+1)} \hbar = \sqrt{3/4} \hbar$ und deshalb kann sich auch bei optischen Übergängen dieser Betrag nicht ändern. Wir erhalten deshalb für die Spinquantenzahl die Auswahlregel

Für Übergänge $E_i \rightarrow E_k$ erhalten wir folgende Auswahlregel für die Spinquantenzahl s :

$$\Delta s = s_i - s_k = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 . \tag{6.4.40}$$

Das gleiche Ergebnis erhält man, wenn man zugrunde legt, dass das Übergangsmatrixelement keinen Spin-Operator enthält. Es ist deshalb null, es sei denn der Spinanfangs- und Spinendzustand sind identisch. Dies folgt unmittelbar aus der Orthogonalität der Spin-Funktionen. Optische Übergänge können den Spin also nicht flippen.

Bei Atomen mit zwei Elektronen (z.B. Helium-Atom) hängen die Wellenfunktionen von den Koordinaten $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ der beiden Elektronen ab. Das Dipolmatrixelement kann damit als

$$M_{ik} = e \int \Psi_i^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) \Psi_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) dV_1 dV_2 \tag{6.4.41}$$

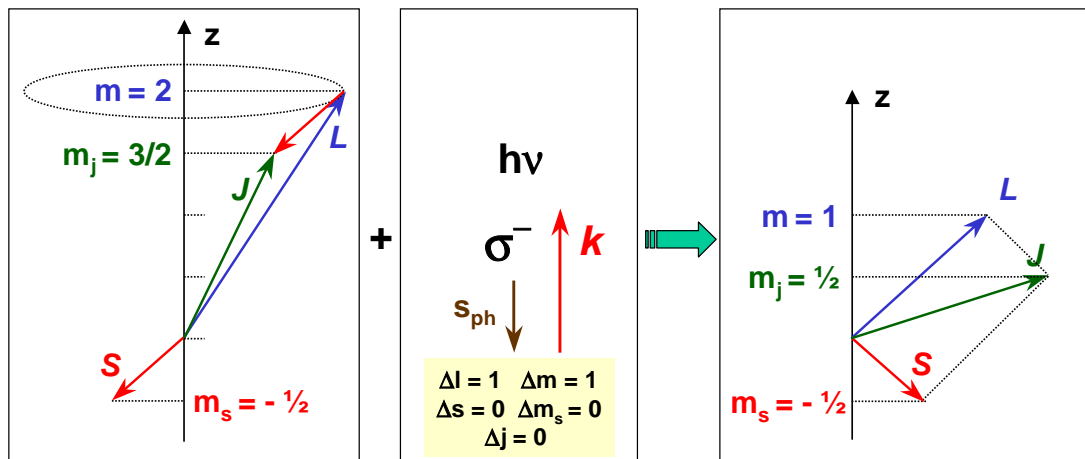


Abbildung 6.13: Bei optischen Übergängen bleibt bei LS -Kopplung die Spinquantenzahl s erhalten. Gezeigt ist ein Übergang, bei dem $\Delta j = 0$.

definiert werden, wobei jetzt über die 6 Koordinaten der beiden Elektronen integriert werden muss. Weil die beiden Elektronen ununterscheidbar sind, darf sich das Dipolmatrixelement nicht ändern, wenn wir die Koordinaten der beiden Elektronen vertauschen. Bei einem Singulettzustand ist der Ortsanteil $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ der Wellenfunktion symmetrisch gegen Elektronenvertauschung, bei einem Triplettzustand antisymmetrisch (siehe Kapitel 7). Das Matrixelement ist deshalb nur dann unabhängig von einer Vertauschung der Koordinaten, wenn Anfangs- und Endzustand entweder beide symmetrische oder beide antisymmetrische Ortsfunktionen besitzen. Übergänge zwischen Singulett- und Triplettssystem sind also verboten, d.h. wir erhalten die Auswahlregel $\Delta s = 0$.¹⁹

Obwohl sich der Betrag des Gesamtspins bei einem erlaubten Dipolübergang nicht ändert, so kann sich seine Richtung relativ zum Bahndrehimpuls ändern. Für die Quantenzahl j des Gesamtdrehimpulses $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ erhält man daher die erweiterte Auswahlregel

Für Übergänge $E_i \rightarrow E_k$ mit $\Delta j = j_i - j_k$ erhalten wir folgende Auswahlregeln für die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses j :

$$\Delta j = 0, \pm 1 \quad \text{aber} \quad j = 0 \not\rightarrow j = 0 . \quad (6.4.42)$$

weil bei $\Delta s = 0$ die notwendige Änderung $\Delta l = \pm 1$ durch eine entgegengesetzte Änderung $\Delta m_s = \mp 1$ kompensiert werden kann (siehe Abb. 6.13).

Es gibt also z.B. einen erlaubten Übergang mit $\Delta j = 0$ vom Zustand $p_{3/2}(l = 1, m_s = +1/2)$ nach $d_{3/2}(l = 2, m_s = -1/2)$. Die Auswahlregeln sind nochmals in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

6.4.6 Stärke des Dipolübergangs

Übergangswahrscheinlichkeit für die spontane Emission

Bisher haben wir uns nicht mit der absoluten Größe des Dipolmatrixelements beschäftigt. Zu deren Ableitung wollen wir uns des Korrespondenzprinzips bedienen, d.h. wir betrachten das klassische Analogon und stellen den Kontakt mit dem quantenmechanischen Ergebnis her.

¹⁹Die Auswahlregel gilt streng allerdings nur dann, wenn die Spin-Bahn-Kopplung klein ist, so dass die Wellenfunktion als Produkt von Orts- und Spinfunktion geschrieben werden kann. Die Spin-Bahn-Kopplung wird bei schwereren Atomen größer, wodurch s keine gute Quantenzahl mehr ist. Man beobachtet dann auch Linien, die Übergängen zwischen verschiedenen Multiplettsystemen entsprechen.

Auswahlregel	Bemerkung
$\Delta l = \pm 1$ für Einelektronenatome	gilt streng
$\Delta(\sum l_i) = \pm 1$ für Mehrelektronenatome bei <i>LS</i> -Kopplung	gerade Zustände kombinieren nur mit ungeraden Zuständen und umgekehrt
$\Delta m = 0, \pm 1$	$\Delta m = 0$: linear polarisiertes Licht $\Delta m = \pm 1$: σ^+ bzw. σ^- zirkular polarisiertes Licht
$\Delta s = 0$	gilt für leichte Atome; bei schweren Atomen gibt es aufgrund der starken Spin-Bahn-Kopplung Ausnahmen: Interkombinationslinien.
$\Delta j = 0, \pm 1$	$j = 0 \rightarrow j = 0$ ist verboten

Tabelle 6.1: Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge.

Für einen klassischen schwingenden elektrischen Dipol

$$\mathbf{p}_{\text{el}}(t) = q\mathbf{r}(t) = \mathbf{p}_0 \sin \omega t \quad (6.4.43)$$

gilt, dass die über alle Winkel abgestrahlte mittlere Leistung \bar{P} durch

$$\bar{P} = \frac{2}{3} \frac{\overline{p_{\text{el}}^2} \omega^4}{4\pi\epsilon_0 c^3} \quad \text{mit} \quad \overline{p_{\text{el}}^2} = \frac{1}{2} p_0^2 \quad (6.4.44)$$

gegeben ist. Hierbei bezeichnet q die Ladung. Dieses Ergebnis bezeichnet man als das *Hertzsche Strahlungsgesetz*, welches besagt, dass die abgestrahlte Leistung der vierten Potenz der Frequenz proportional ist.

Bei einer quantenmechanischen Behandlung müssen wir den Mittelwert $\overline{p_{\text{el}}}$ des elektrischen Dipolmoments eines Atoms im stationären Zustand $\Psi_{n,l,m}$ durch den Erwartungswert

$$\langle \mathbf{p}_{\text{el}} \rangle = e \cdot \langle \mathbf{r} \rangle = e \int \Psi_{n,l,m}^* \hat{\mathbf{r}} \Psi_{n,l,m} dV \quad (6.4.45)$$

des Operators des Dipolmoments ausdrücken. Die Integration erstreckt sich dabei über die drei Raumkoordinaten des Elektrons (in Kugelkoordinaten: $dV = r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$). Für den Übergang von E_i

nach E_k müssen bei der Bildung des Erwartungswerts natürlich die Wellenfunktionen beider Zustände berücksichtigt werden und wir erhalten

$$\langle \mathbf{p}_{ik}^{\text{el}} \rangle = M_{ik} = e \int \Psi_{n_i, l_i, m_i}^* \hat{\mathbf{r}} \Psi_{n_k, l_k, m_k} dV . \quad (6.4.46)$$

Ersetzen wir in (6.4.44) den klassischen Mittelwert $\overline{p_{\text{el}}^2}$ durch den quantenmechanischen Ausdruck²⁰ $\frac{1}{2}(|M_{ik}| + |M_{ki}|)^2 = 2|M_{ik}|^2$, so erhalten wir für den Mittelwert

$$\overline{p_{\text{el}}^2} = \frac{1}{2} p_0^2 = \frac{1}{2} (|M_{ik}| + |M_{ki}|)^2 = 2|M_{ik}|^2 . \quad (6.4.47)$$

Der dabei auftretende Faktor 2 kommt also dadurch zustande, dass wir klassisch die Matrixelemente M_{ki} und M_{ik} nicht unterscheiden können. Für die im Mittel von einem Atom auf Grund des Übergangs von $|i\rangle$ nach $|k\rangle$ emittierte Leistung erhalten wir somit

$$\overline{P_{ik}} = \frac{4}{3} \frac{\omega_{ik}^4}{4\pi\epsilon_0 c^3} |M_{ik}|^2 = \frac{4}{3} \frac{e^2 \omega_{ik}^4}{4\pi\epsilon_0 c^3} |\langle i | \hat{\mathbf{r}} | k \rangle|^2 . \quad (6.4.48)$$

Die Strahlungsleistung ist also umso intensiver, je höher die Frequenz. Das Ergebnis kann, indem man durch $\hbar\omega$ teilt, unmittelbar in eine Photonenemissionsrate konvertiert werden, welche wiederum der Zerfallsrate des Zustandes entspricht. Mit $dN_i/dt = -A_{ik}N_i$ und $\langle P_{ik} \rangle = A_{ik}\hbar\omega_{ik}$ erhalten wird $dN_i/dt = -\langle P_{ik} \rangle N_i / \hbar\omega_{ik}$.

Wir erhalten somit für die Zahl der durch spontane Emission pro Zeiteinheit und Kanal zerfallenden Niveaus dN_i/dt und den Einsteinkoeffizienten A_{ik}

$$\frac{dN_i}{dt} = -\frac{4}{3} \frac{e^2 \omega_{ik}^3}{4\pi\epsilon_0 \hbar c^3} |\langle i | \hat{\mathbf{r}} | k \rangle|^2 N_i \quad (6.4.49)$$

$$A_{ik} = \frac{4}{3} \frac{e^2 \omega_{ik}^3}{4\pi\epsilon_0 \hbar c^3} |\langle i | \hat{\mathbf{r}} | k \rangle|^2 = \frac{4}{3} \frac{e^2 \omega_{ik}^3}{4\pi\epsilon_0 \hbar c^3} \left| \int \Psi_{n_i, l_i, m_i}^* \hat{\mathbf{r}} \Psi_{n_k, l_k, m_k} dV \right|^2 . \quad (6.4.50)$$

Angeregte Zustände leben also sehr viel länger, wenn sie nur durch kleine Energiedifferenzen von den ihnen zugänglichen tieferliegenden Niveaus getrennt sind. Dies ist z.B. bei Rydberg-Atomen der Fall (vergleiche Abschnitt 5.3).

²⁰siehe z.B. W. Weizel, *Lehrbuch der Theoretischen Physik*, Band 2, S. 908, Springer Berlin (1958).

Vertiefungsthema:**Übergangswahrscheinlichkeit für die Absorption und die stimulierte Emission**

Wollen wir die Übergangswahrscheinlichkeit für die Absorption und die stimulierte Emission berechnen, so spielt die spektrale Energiedichte $u(\omega)$ des anregenden elektromagnetischen Feldes eine Rolle. Wird die elektromagnetische Welle durch eine ebene Welle

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cdot \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$$

beschrieben, die auf ein Atom mit dem Atomkern am Ort $\mathbf{r} = 0$ trifft, so ergibt die quantenmechanische Behandlung²¹ für die Wahrscheinlichkeit W_{ki} , dass das Atom pro Sekunde ein Photon absorbiert und dadurch vom Zustand k in den Zustand i übergeht

$$W_{ki} = \frac{\pi e^2}{2\hbar^2} \left| \int \Psi_{n_k, l_k, m_k}^* \mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \cdot \mathbf{r} \Psi_{n_i, l_i, m_i} dV \right|^2. \quad (6.4.51)$$

Wir können nun wiederum die Dipolnäherung $|\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})| \simeq 1$ verwenden und erhalten mit dem Einheitsvektor $\hat{\mathbf{e}} = \mathbf{E}/|\mathbf{E}|$

$$W_{ki} = \frac{\pi e^2}{2\hbar^2} E_0^2 \left| \int \Psi_{n_k, l_k, m_k}^* \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} \Psi_{n_i, l_i, m_i} dV \right|^2. \quad (6.4.52)$$

Wir sehen, dass W_{ki} vom Skalarprodukt $\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r}$, also von der relativen Orientierung des anregenden Feldes \mathbf{E} und dem Dipolmoment $\mathbf{p}_{el} = e \cdot \mathbf{r}$ des Atoms abhängt.

Für ein isotropes Strahlungsfeld erhalten wir für das über alle Richtungen gemittelte Skalarprodukt $|\overline{\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r}}|^2 = \frac{1}{3} |\mathbf{r}|^2$. Benutzen wir ferner, dass die spektrale Energiedichte $u(\omega)$ des anregenden elektromagnetischen Feldes durch $u(\omega) = \frac{1}{2} \epsilon_0 E_0^2$ ausgedrückt werden kann, so erhalten wir die Absorptionswahrscheinlichkeit pro Sekunde und Atom zu

$$W_{ki} = \frac{\pi e^2}{3\epsilon_0 \hbar^2} \overline{u(\omega)} \left| \int \Psi_{n_k, l_k, m_k}^* \mathbf{r} \Psi_{n_i, l_i, m_i} dV \right|^2. \quad (6.4.53)$$

Durch Vergleich mit $W_{ki} = B_{ki} u(\omega)$ (siehe (6.1.2)) folgt für den Einstein-Koeffizienten B_{ki} der Absorption

$$B_{ki} = \frac{2}{3} \frac{\pi^2 e^2}{\epsilon_0 \hbar^2} \left| \int \Psi_{n_k, l_k, m_k}^* \hat{\mathbf{r}} \Psi_{n_i, l_i, m_i} dV \right|^2. \quad (6.4.54)$$

²¹ siehe z.B. S. Flügge, *Rechenmethoden der Quantentheorie*, Springer Berlin (1993).

6.4.7 Vertiefungsthema: Multipol-Übergänge höherer Ordnung

Außer den elektrischen Dipolübergängen gibt es noch Übergänge höherer Ordnung, wie die magnetischen Dipolübergänge oder die elektrischen Quadrupolübergänge, die allerdings um mehrere Größenordnungen kleinere Übergangswahrscheinlichkeiten haben. Sie machen sich bei solchen Übergängen bemerkbar, bei denen die elektrischen Dipolübergänge nach den Auswahlregeln verboten sind.

Das elektrische Quadrupolmoment einer Ladungsverteilung ist immer durch Produkte zweier Koordinaten gegeben (z.B. $q x \cdot y$). Das heißt, das Quadrupolmoment behält bei Inversion sein Vorzeichen, es besitzt also im Gegensatz zum elektrischen Dipolmoment gerade Parität. Deshalb müssen die Wellenfunktionen der beiden Zustände, zwischen denen ein elektrischer Quadrupolübergang stattfinden kann, beide gerade oder ungerade Parität besitzen. Da die Parität der Wellenfunktionen durch $(-1)^l$ gegeben ist, erhalten wir folgende Auswahlregel für den Bahndrehimpulsquantenzahl bei Quadrupolübergängen:

$$\Delta l = 0, \pm 2 . \quad (6.4.55)$$

Für die Gesamtdrehimpulsquantenzahl j gilt

$$\Delta j = 0, \pm 1, \pm 2 \quad \text{aber} \quad j = 0 \rightarrow j = 0 \quad \text{und} \quad j = 0 \rightarrow j = 1 . \quad (6.4.56)$$

Magnetische Dipolstrahlung tritt dann auf, wenn sich Richtung oder Betrag des magnetischen Dipolmoments eines Atoms beim Übergang ändert. Beispiele sind die Übergänge $\Delta m = \pm 1$ zwischen den Zeeman-Komponenten eines Energieniveaus oder zwischen den Feinstruktur-niveaus eines Zustandes. Das Quadrat des magnetischen Dipolmoments ist um etwa 2-3 Größenordnungen kleiner als das des elektrischen Dipolmoments. Ferner treten viele magnetische Dipolübergänge zwischen Niveaus mit kleiner Energiedifferenz auf, die sehr kleine Übergangswahrscheinlichkeiten ($\propto \omega_{ik}^3$) haben.

6.4.8 Vertiefungsthema: Zwei-Photonen-Übergänge

Bei den bisher diskutierten Prozessen wird ein Lichtquant emittiert bzw. absorbiert. Mit Hilfe von Strahlungsfeldern sehr intensiver Lichtquellen (Laser) ist es möglich, Prozesse zu stimulieren, bei denen zwei Photonen gleichzeitig absorbiert werden. Dabei ergibt sich die Energiebilanz

$$\Delta E = |E_i - E_k| = \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 , \quad (6.4.57)$$

wobei $\hbar\omega_1$ und $\hbar\omega_2$ verschieden sein können.

Betrachtet man ein Gas von Atomen bei einer Temperatur T , so hatten wir gesehen, dass die Ein-Photon-Absorptionslinien auf Grund der thermischen Bewegung der Absorber dopplerverbreitert sind. Diese

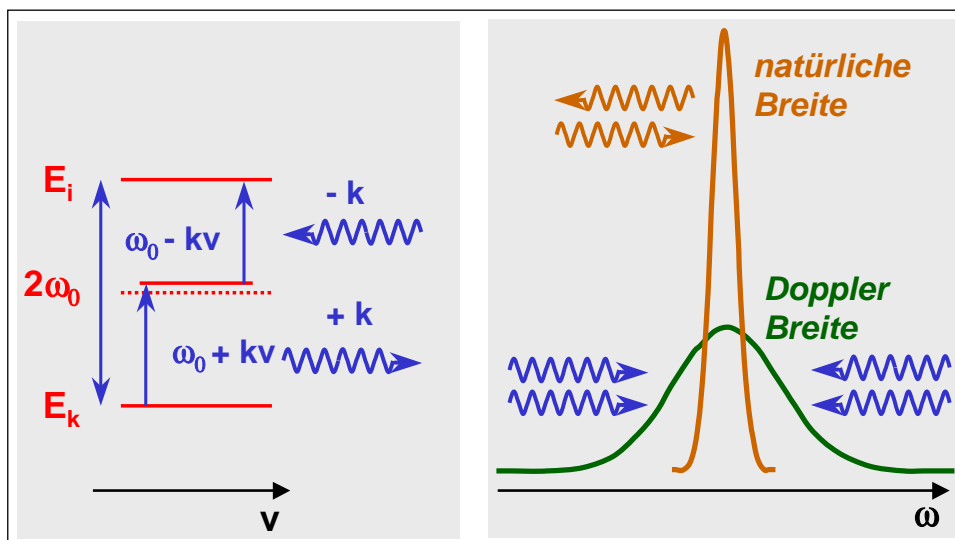


Abbildung 6.14: Zur Veranschaulichung der dopplerfreien Zwei-Photonen-Absorption.

Dopplerverbreiterung kann bei der Zwei-Photonen-Absorption umgangen werden. Ein stehendes Laserfeld in einem Resonator ist aus Photonenströmen mit Wellenvektoren \mathbf{k} und $-\mathbf{k}$ aufgebaut. Für die Absorption von zwei gegenläufigen Photonen ergibt sich in diesem Fall

$$\hbar\omega_1 = \hbar\omega_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right) \quad \text{und} \quad (6.4.58)$$

$$\hbar\omega_2 = \hbar\omega_0 \left(1 - \frac{v}{c}\right), \quad (6.4.59)$$

wobei v die axiale Geschwindigkeit des Photons bezeichnet. Damit ist aber

$$\Delta E = \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = 2\hbar\omega_0 \quad (6.4.60)$$

Die Geschwindigkeit der Atome tritt nicht mehr in Erscheinung, so dass alle Atome unabhängig von v diesen Prozess durchführen können (siehe Abb. 6.14). Für alle Atome ist das eine Photon genauso weit rot- wie das andere blauverschoben. Dies führt zu einer sehr intensiven Absorptionslinie, deren Breite der natürlichen Lebensdauer des angeregten Niveaus entspricht. Die daraus entstehende scharfe Zentrallinie ist einer breiteren Zwei-Photonen-Absorptionslinie, die von Prozessen mit $k_2 \neq -k_1$ herrührt, überlagert.

Für Zwei-Photonen-Prozesse gelten andere Auswahlregeln. Es ist daher z.B. möglich die $1s$ nach $2s$ Übergänge im Wasserstoff zu beobachten. Da dies dopplerfrei geschieht, kann man daraus so wesentliche Informationen, wie die Lamb-Verschiebung (vergleiche Abschnitt 4.4), die Rydberg-Konstante oder die Isotopieverschiebung sehr exakt bestimmen.²²

²²Solche Arbeiten werden in der Arbeitsgruppe von T.W. Hänsch am Max-Planck-Institut für Quantenoptik, Garching, durchgeführt.

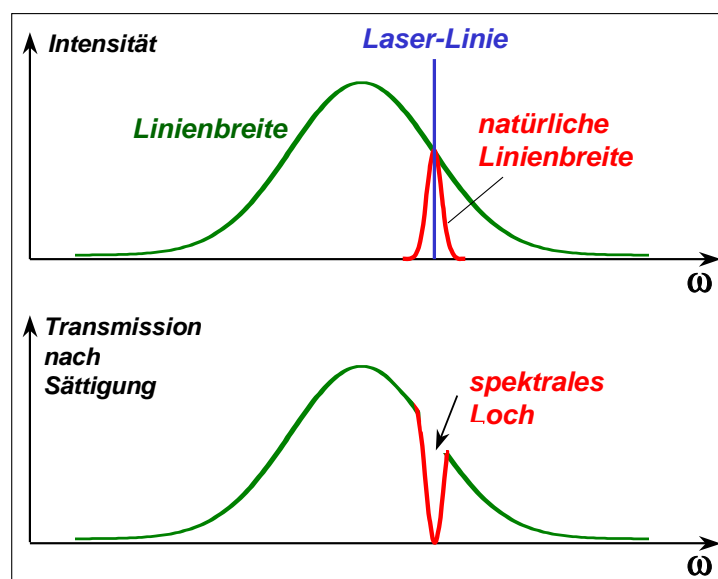


Abbildung 6.15: Prinzip der Energieselektion beim spektralen Lochbrennen. Durch Einstrahlen schmalbandigen Laserlichts werden nur die Atome, deren Übergangsfrequenzen ω um weniger als die natürliche Linienbreite $\delta\omega$ von der Laserlichtfrequenz ω_0 abweichen, angeregt. Bei anschließender Messung der Transmission stellt man die Existenz eines spektralen Lochs fest, welches in Echtzeit untersucht werden kann.

6.4.9 Vertiefungsthema: Spektrales Lochbrennen

Eine weitere Möglichkeit, dopplerrfreie Spektroskopie zu betreiben, ist das spektrale Lochbrennen, welches vor allem bei Molekülen und Polymeren zum Einsatz kommt. Neben der Dopplerverbreiterung treten dort noch statische, d.h. von der Temperatur unabhängige inhomogene Verbreiterungen auf. Diese beruhen darauf, dass die einzelnen Moleküle, bzw. deren Atome in der Lösung oder im Festkörper verschiedenen Umgebungen ausgesetzt sind, was zu leichten Veränderungen der Übergangsfrequenzen führt.

Beim spektralen Lochbrennen wird das System mit einer schmalbandigen sehr intensiven Lichtquelle bestrahlt. Diejenigen Atome, die auf Grund ihrer Umgebung bzw. Geschwindigkeit in der Lage sind, die Lichtquanten zu absorbieren, gehen in den angeregten Zustand über. In anderen Worten: es wird eine ganz bestimmte Gruppe von Atomen über die Energie der Übergänge selektiert. Die Energieselektion kann dabei nicht besser sein, als es die natürliche Linienbreite der Übergänge zulässt. Das Grundzustandsniveau wird durch die Absorption entvölkert. Das System ist für die entsprechenden Farben ausgebleicht, d.h. es entsteht ein spektrales Loch (siehe Abb. 6.15). Die Form des Lochs und insbesondere seine Breite kann über eine Transmissionsmessung hoher Auflösung nach Abschalten der Anregung bestimmt werden. Dabei kann das Auffüllen des Lochs zeitlich verfolgt werden. Das Verfahren erlaubt es, Lebensdauern (aber auch andere Phänomene wie z.B. Molekülschwingungen etc.) zu untersuchen.

Zusammenfassung

- Die Frequenzen ω_{ik} des von Atomen absorbierten und emittierten Lichts werden durch die Energiedifferenz der beteiligten Zustände bestimmt:

$$\hbar\omega_{ik} = E_i - E_k$$

- Die mittlere Lebensdauer eines angeregten Zustands wird durch den Einstein-Koeffizienten der spontanen Übergangswahrscheinlichkeit bestimmt:

$$\tau_i = \frac{1}{A_i} \quad \text{mit} \quad A_i = \sum_{n_k < n_i} \sum_{l_k=0}^{n_k-1} \sum_{m_k=-l_k}^{+l_k} A_i^{n_k, l_k, m_k}.$$

- Zwischen den Einstein-Koeffizienten B_{ki} für stimulierte Absorption, B_{ik} für stimulierte Emission und A_{ik} für spontane Emission bestehen die Beziehungen:

$$\frac{B_{ik}}{B_{ki}} = \frac{g_i}{g_k}$$

und

$$\frac{A_{ik}}{B_{ik}} = \frac{\hbar\omega^3}{c^3\pi^2},$$

wobei $g_i = 2J_i + 1$ das statistische Gewicht des Zustandes E_i ist.

- In einem Strahlungsfeld mit einem Photon pro Mode sind spontane und induzierte Emissionswahrscheinlichkeiten gleich groß.
- Die Linienbreite $\delta\omega$ von Spektrallinien mit einer Mittenfrequenz ω_{ik} wird verursacht durch die

1. natürliche Linienbreite

$$\delta\omega_{\text{nat}} = \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_k}.$$

Als Linienprofil erhält man ein Lorentz-Profil.

2. Dopplerverbreiterung

$$\delta\omega_{\text{Doppler}} = \frac{\omega_0}{c} \sqrt{\frac{8k_B T \ln 2}{m}},$$

die im Allgemeinen wesentlich größere ist als die natürliche Linienbreite. Als Linienprofil erhält man ein Gauß-Profil.

3. durch die Stoßverbreiterung durch elastische und inelastische Stöße des absorbierenden bzw. emittierenden Atoms mit anderen Atomen. In beiden Fällen erhält man ein Lorentz-Profil.

- Die Übergangswahrscheinlichkeit vom Zustand E_i nach E_k ist gegeben durch das Dipolmatrixelement

$$M_{ik} = e \int \Psi_i^* \mathbf{r} \Psi_k dV,$$

das die Wellenfunktionen der beteiligten Atomzustände enthält. M_{ik} stellt den quantenmechanischen Mittelwert des klassischen Dipolmoments $\mathbf{p}_{\text{el}} = e \cdot \mathbf{r}$ dar.

- Für elektrische Dipolübergänge gelten folgende Auswahlregeln:

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = 0, \pm 1, \quad \Delta j = 0, \pm 1 (j = 0 \leftrightarrow j = 0), \quad \Delta s = 0.$$

- Neben den elektrischen Dipolübergängen gibt es noch Übergänge höherer Ordnung (z.B. elektrische Quadrupolübergänge, magnetische Dipolübergänge) und Mehrphotonen-Übergänge, deren Wahrscheinlichkeiten allerdings um mehrere Größenordnungen kleiner sind.