

7.2. Auswahlregeln

nicht alle Übergänge $i \rightarrow k$ werden Experimentell beobachtet
 Übergang nur wenn $|M_{ik}|^2 \neq 0$

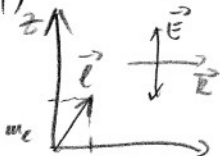
$$M_{ik} = e \int d\vec{r} \psi_i^* \vec{r} \psi_k \quad (26)$$

hat drei Komponenten $(M_{ik})_x = e \int d\vec{r} \psi_i^* x \psi_k$ etc (27)
 mindestens eine der drei Komponenten $\neq 0$

H-Atom als Beispiel (zunächst ohne Spin)

$$\psi_{n,l,m_l} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{n,l}(r) \Theta_l^m(\vartheta) e^{im_l\varphi} = R_{n,l}(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi) \quad (28)$$

wobei Y_l^m Kugelfunktion, m_l Quantisierungsachse $\parallel \hat{z}$
 für linear polarisierte Welle: $\vec{E} = (0, 0, E_0) \rightarrow$ nur $E_0 \neq 0$ Term
 von (22). $z = r \cos\vartheta \rightarrow$



$$(M_{ik})_z = \frac{1}{2i\pi} \int_0^\infty dr r^2 R_i R_k r \int_0^\pi d\vartheta \Theta_{m_k}^{l_k} \Theta_{m_i}^{l_i} \sin\vartheta \cos\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi e^{i(m_k - m_i)\varphi} \quad (29)$$

$(M_{ik})_z \neq 0$ nur wenn keine der drei Terme $(r, \vartheta, \varphi) = 0$

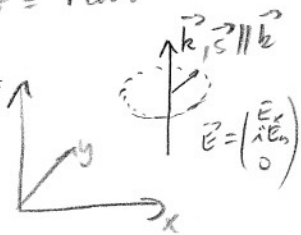
7.2.1. Auswahlregeln für die magnetische Quantenzahl

$$\int_0^{2\pi} d\varphi e^{i(m_k - m_i)\varphi} \neq 0 \quad \text{nur für } \Delta m = m_k - m_i = 0$$

lin. pol.

$$\cos\varphi + i\sin\varphi = e^{i\varphi} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} x &= r \sin\vartheta \cos\varphi \\ y &= r \sin\vartheta \sin\varphi \\ z &= r \cos\vartheta \end{aligned}$$



* x und y Komponenten:

$$(M_{ik})_x \pm i(M_{ik})_y = \frac{1}{2i\pi} \int dr R_i R_k r^3 \int d\vartheta \Theta_{m_i}^{l_i} \Theta_{m_k}^{l_k} \sin^2\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi e^{i(m_k - m_i \pm 1)\varphi} \quad (31)$$

$$\begin{aligned} \int d\varphi \rightarrow (M_{ik})_x + i(M_{ik})_y \neq 0 &\Leftrightarrow m_k = m_i - 1 \\ (M_{ik})_x - i(M_{ik})_y \neq 0 &\Leftrightarrow m_k = m_i + 1 \end{aligned}$$

* zirkular polarisierte Lichtwelle prop. in z-Richtung $E = E_x + iE_y$
 E-felder in x-y Ebene

$\Delta m = \pm 1$	zirkulär polarisiert	(32)
$\Delta m = 0$	linear polarisiert	

$\Delta m = m_i - m_k$

folgt auch aus Gesamt Drehimpuls erhaltung:

Atom m_z
z-Komponente

σ^+ $+ \hbar$ Drehimpuls (in z Richtung)
 σ^- $- \hbar$

	Absorption	Emission	} $\Delta m = \pm 1$
Absorption eines σ^+ Photons: $m_z \rightarrow m_z + \hbar$	$m_z \rightarrow m_z + \hbar$	$m_z \rightarrow m_z - \hbar$	
σ^- Photon: $m_z \rightarrow m_z - \hbar$	$m_z \rightarrow m_z - \hbar$	$m_z \rightarrow m_z + \hbar$	

π -polarisation (lineare Polarisation) $\sim \sigma^+ \pm \sigma^-$ kein Drehimpuls

Drehimpuls l Photon $\pm \hbar \rightarrow$ Atom ändert um $\pm \hbar$ $\Rightarrow \Delta m = 0$

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

(33)

7.2.2. Paritätsauswahlregeln

$M_{ik} = \int d\vec{r} \psi_i^* \vec{v} \psi_k = \int_{-\infty}^{\infty} dx dy dz f(x, y, z)$

falls $f(x, y, z) = -f(-x, -y, -z)$ ungerade $\rightarrow \int d\vec{r} f(\vec{r}) = 0$ (34a)

$f(x, y, z) = f(-x, -y, -z)$ gerade $\rightarrow \int d\vec{r} f(\vec{r}) \neq 0$ (34b)

} Parität

$\vec{r} = (x, y, z)$ ungerade

ψ_i H-Atom haben Parität $(-1)^l \rightarrow$

ψ_i und ψ_k haben unterschiedliche Parität $\Rightarrow M_{ik} \neq 0$

Drehimpuls Photon $\pm \hbar \rightarrow$ $\Delta l = l_i - l_e = \pm 1$

7.2.3. Spin - Auswahlregeln

Elektronen Spin $m_z = \pm \frac{1}{2} \hbar$, $S = \frac{1}{2} \hbar$ $|S| = \sqrt{S(S+1)} \hbar = \sqrt{\frac{3}{4}} \hbar$

Atome mit einem Elektron in nicht gefüllter Schale (H, Alkali)

$|S|$ ist immer $\sqrt{\frac{3}{4}} \hbar$, d.h. kann sich bei optischen Übergängen nicht ändern.

Mehrelektronen - Atome, nur ein Elektron am Übergang beteiligt:

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \rightarrow \text{dito}$$

$$\Delta S = S_1 - S_2 = 0 \tag{35}$$

Zwei Elektronen Atome z.B. He Atome $\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$

Dipolmatrixelement: $\vec{M}_{ik} = e \int \psi_i^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) (\vec{r}_1 + \vec{r}_2) \psi_k(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \tag{36}$

Elektronen: qm ununterscheidbar \rightarrow $M_{ik} = M_{ik}$ (vertauschte Elektronen 1 & 2)

zwei Spin $\frac{1}{2}$: $\frac{1}{2} \otimes \frac{1}{2} = 0 \oplus 1$
 \uparrow \nwarrow
 Singlet \uparrow \leftarrow Triplett
 $|S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$ $|T\rangle = \begin{cases} |\uparrow\uparrow\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{cases}$
 antisymm. unter d. Vertausch. symm. unter Ed. vertauschung

$(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)$: symmetrisch $M_{ik} = M_{ik}(\psi_{\text{ort}})$ unabh. von Spin?

$|\psi_i\rangle = \psi_{\text{spin}} \otimes \psi_{\text{ort}}$ Pauli Prinzip: ψ antisymmetrisch Fermionen
symmetrisch Bosonen

falls spin Singlet: \rightarrow ψ_{ort} symmetrisch, damit ψ antisymmetrisch.
 Triplett: \rightarrow ψ_{ort} antisymmetrisch, damit ψ symmetrisch.

$M_{ik}(1,2) = M_{ik}(2,1)$ nur wenn Symmetrie von $i = \psi_{\text{ort } k}$

d.h. wenn i und k Singlet oder i und k Triplett

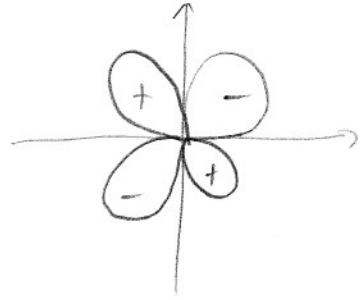
d.h. Übergänge von Singlet \rightarrow Triplett verboten

gilt aber nur wenn Spin - Bahn Kopplung schwach
 (nicht in schweren Atomen)

7.2.4. Nicht d. Dipol Übergänge

Quadrupol Übergänge

zeitlich schwingendes Quadrupol Moment \rightarrow Photonen
(elektrisch/magnetisch) Übergänge



$$Q_{xy} = e \int d\vec{r} \psi_i \underbrace{(x \cdot y)}_{\text{gerade Parität}} \psi_k$$

meist schwach, verdrängt von Dipol $\sim \frac{a_0}{\lambda}$, d.h. für Intensitäten $(\frac{a_0}{\lambda})^2$, vgl. zu Dipol
z.B. $a_0 \sim 10^{-10}$ $\lambda \sim 500 \text{ nm} \Rightarrow I_Q/I_D \sim 10^{-7}$

nur sichtbar wenn Dipol Übergänge verboten

Quadrupol Moment $\rightarrow x \cdot y$ (z.B.) gerade Parität \Rightarrow Auswahlregeln

$$\Delta l = 0, \pm 2 \quad \text{Quadrupol Strahlung}$$

(38)

Magnetische Dipolstrahlung

zeitlich schwingendes magnetisches Dipolmoment \rightarrow magnetische Dipolstrahlung
typischerweise $10^2 - 10^3$ kleiner als el. Dipolmatrixelement
oft für kleine ΔE , $\rightarrow \nu$ viel kleiner \rightarrow spontane Emission ν^3 , sehr klein

Zwei Photonen Übergänge

gleichzeitige Absorption zwei Photonen
hohe Intensitäten \rightarrow LASER

