

4 Optische Übergänge in Atomen, Molekülen und Festkörpern

4.1 Systeme

4.1.1 Frequenzen und Amplituden

Bei der Diskussion von Zweiniveausystemen verwendet man zwei Systemparameter: die Resonanzfrequenz und das Dipolmoment. Im Lorentz-Lorenz Modell, in den optischen Blochgleichungen wie auch im Jaynes-Cummings Modell tauchen diese Größen als Parameter auf, über die das Modell nichts aussagt. In diesem Kapitel sollen diese Größen für verschiedene Systeme diskutiert werden.

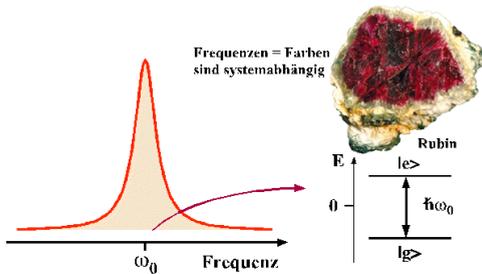


Abbildung 4.1: Resonanzfrequenz als Energiedifferenz.

Die Resonanzfrequenz ist gegeben als die Differenz der Energien der beteiligten Zustände, d.h. der Eigenwerte des Hamiltonoperators. Sie bestimmt z.B. als Absorptions- oder Emissionsfrequenz die Farbe von Materialien wie z.B. Rubin.

Die Amplituden der Übergänge sind gegeben durch die Quadrate der Matrixelemente des elektrischen Dipoloperators: Zum einen ist (im stationären Zustand) die transversale Polarisation proportional zum Matrixelement

$$s_{y\infty} = \frac{\omega_x \Gamma_2}{\Gamma_2^2 + \Delta\omega_0^2 + \omega_x^2 \Gamma_2^2},$$

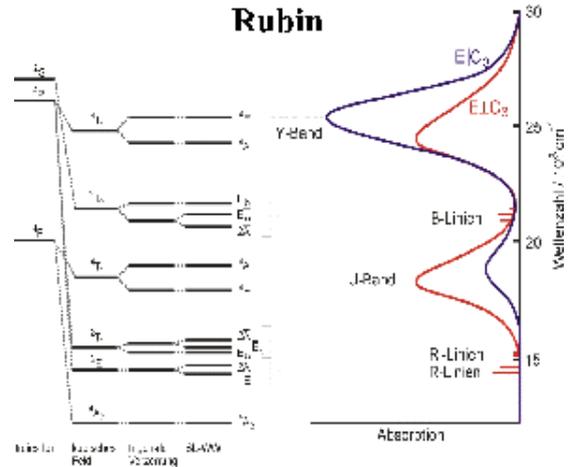


Abbildung 4.2: Spektrum von Rubin

zum anderen ist die Absorption proportional zu

$$A \propto \mu_e s_x \propto \mu_e^2.$$

Um die Matrixelemente zu berechnen muss der Dipoloperator in die Eigenbasis des Hamiltonoperators transformiert werden. Dazu muss man natürlich die Eigenzustände kennen.

Neben Frequenz und Amplitude ist auch die Linienbreite ein wichtiger Parameter für die Beschreibung der Spektren. Sie ergibt sich aus den Relaxationsprozessen. Da deren Diskussion relativ aufwändig ist verzichten wir jedoch an dieser Stelle auf eine mikroskopische Beschreibung.

Während Frequenzen und Amplituden für jedes spezifische System einzeln berechnet werden müssen, gibt es einige allgemeine Regeln, nach denen sie bestimmt sind. In diesem Kapitel besprechen wir diese Regeln. Die wichtigste Grundlage ist die Gruppentheorie, also die Lehre von der Symmetrie in den entsprechenden physikalischen Systemen.

4.1.2 Atome

Am einfachsten ist dieses Vorgehen an atomaren Spektren zu erklären. Dies liegt zum einen daran, dass diese Systeme relativ wenige Freiheitsgrade aufweisen, zum anderen an der hohen Symmetrie: ohne äußere Felder besitzt der Hamiltonoperator eines Atoms die volle Symmetrie des Raums, d.h. er ist invariant bezüglich Translationen wie auch Rotationen.

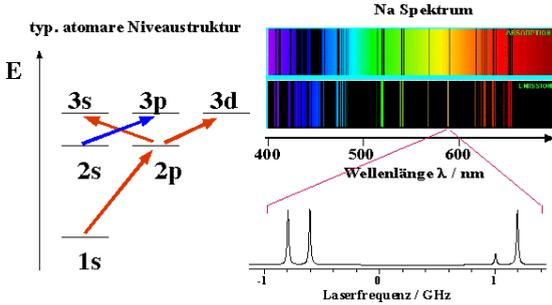


Abbildung 4.3: Typisches atomares Niveausystem (links) und Spektrum von atomarem Natrium (rechts).

In der Figur ist ein typisches atomares Niveausystem dargestellt, in dem einige Übergänge "erlaubt" sind. Dies bedeutet, dass das elektrische Dipolmoment zwischen diesen Zuständen relativ große Matrixelemente aufweist.

Die experimentelle beobachtbaren Konsequenzen davon sind für das System atomares Natrium in der rechten Hälfte der Figur dargestellt: man beobachtet in der oben gezeigten Darstellung nur die "erlaubten" Übergänge. Mit entsprechend höherer Empfindlichkeit können jedoch auch die "verbotenen" Übergänge beobachtet werden, bei denen die Matrixelemente nie ganz verschwinden, aber um viele Größenordnungen kleiner sind.

Unten rechts ist ein Bereich des Natriumspektrums mit (sehr viel) höherer Auflösung dargestellt. Hier sieht man, dass die "einzelne" Linie eine Unterstruktur (Hyperfeinstruktur) aufweist. Die einzelnen Linien sind alle "erlaubt", aber nicht alle gleich stark. Die Hyperfeinstruktur und auch die Amplituden der Linien kom-

men durch die verschiedenen Drehimpulse des Systems zustande: elektronischer Bahndrehimpuls, elektronischer Spin, Kernspin und Spin des Photons spielen eine Rolle. Aus der Berücksichtigung aller dieser Drehimpulse ergibt sich die Lage und Amplitude der verschiedenen Resonanzlinien.

4.1.3 2-atomige Moleküle

Genau wie bei Atomen findet man auch bei Molekülen eine aus den spektroskopischen Daten die Energien und Konfigurationen der elektronischen Zustände.

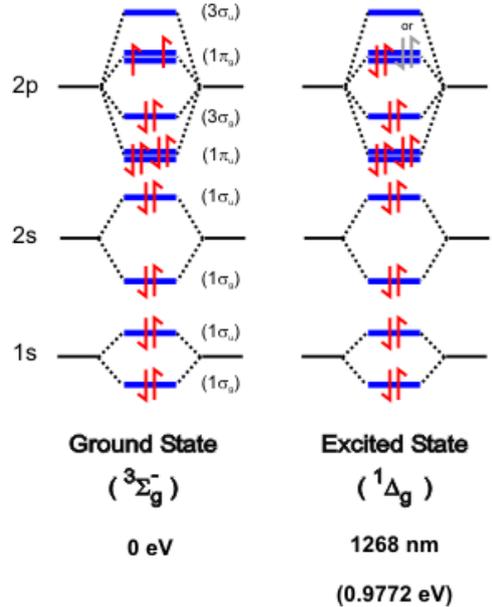


Abbildung 4.4: Elektronische Zustände im O₂-Molekül.

In einem homonuklearen zweiatomigen Molekül wie z.B. Sauerstoff (O₂) bilden die atomaren Zustände (=Atomorbitale) neue Zustände, die Molekülorbitale, welche man in erster Näherung als Linearkombination von wenigen Atomorbitalen beschreiben kann.

In diesem Beispiel kombinieren die 1s Orbitale der beiden Atome zu zwei Molekülorbitalen, welche durch die Kopplung zwischen den beiden Atomen etwas aufgespalten sind. Bei den

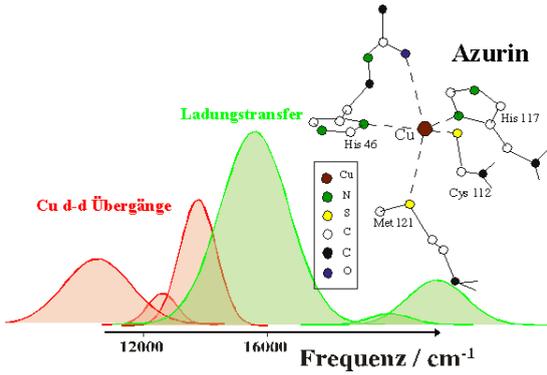


Abbildung 4.8: Spektrum von Azurin

zierten Moleküls dargestellt (Azurin). Dabei können die beobachteten Übergängen mit elektronischen Zuständen identifiziert werden, welche am Cu-Ion im aktiven Zentrum lokalisiert sind. Bei den Übergängen mit relativ geringer Energie (rot eingezeichnet) werden Elektronen zwischen unterschiedlichen d-Orbitalen des Übergangsmetallions Cu verschoben. Bei den energetisch höher liegenden Übergängen werden Elektronen zwischen Orbitalen des Cu und der benachbarten Ligandenatome verschoben. Man bezeichnet diese als "charge-transfer" Übergänge.

4.1.5 Festkörper

In Festkörpern spielen optische Übergänge in sehr unterschiedlichen Systemen eine Rolle. In molekularen Festkörpern findet man die Übergänge der einzelnen Moleküle, wie wir sie bereits oben andiskutiert haben. In dielektrischen Kristallen findet man im optischen Bereich vor allem Übergänge von Übergangsmetallen oder seltenen Erden, sowie von Defekten wie z.B. Farbzentren (gebundenen Elektronen). Diese isolierten Systeme kann man wie die oben diskutierten atomaren oder molekularen Systeme behandeln.

Betrachtet man hingegen Festkörper mit einer Bandstruktur, wie z.B. Halbleiter, so muss man das Gesamtsystem diskutieren. Die Energien der Bänder kann man sich prinzipiell als Grenzwert eines unendlich großen Moleküls vorstellen. Allerdings sind in diesem System die Elektronen

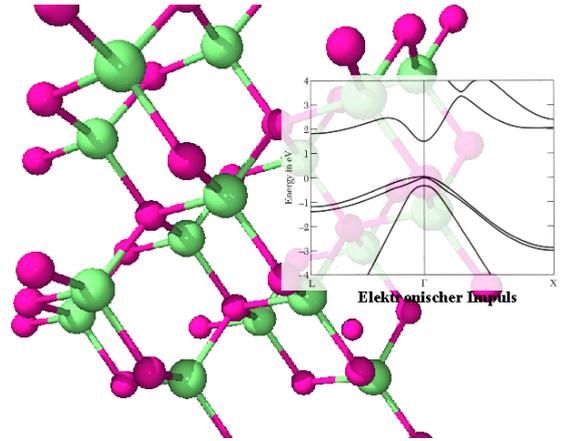


Abbildung 4.9: Struktur und Bandstruktur von GaAs

nicht mehr lokalisiert, so dass als zusätzlicher Freiheitsgrad der Impuls der Elektronen eine Rolle spielt.

Wir werden uns in diesem Kapitel darauf beschränken, Übergänge für $k = 0$ zu diskutieren, bei denen der Impuls keine Rolle spielt. In diesem Grenzfall erhalten wir ein System, welches qualitativ ähnlich wie die oben diskutierten atomaren und molekularen Systeme diskutiert werden kann.

In allen diesen Fällen lohnt es sich, bei der Berechnung von Übergangsmatrixelementen die Symmetrie des Systems zu berücksichtigen. Wird wiederholen deshalb hier einige Aspekte der Symmetrielehre, d.h. der Gruppentheorie.

4.2 Symmetrie

4.2.1 Grundbegriffe

Ohne äußere Felder sind die Gleichungen, welche physikalische Systeme beschreiben, immer isotrop: es gibt keine bevorzugte Richtung im Raum. Ein System, das sich gemäß der Schrödingergleichung entwickelt behält seine anfängliche Symmetrie bei. Eine Berücksichtigung der Symmetrie kann deshalb wesentlich zur Lösung des Problems beitragen. Häufig ist es sogar möglich,

allein aufgrund der Symmetrie relevante Aussagen zu mache, ohne überhaupt eine Bewegungsgleichung zu lösen.

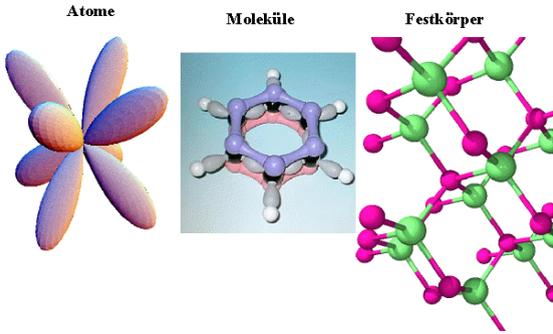


Abbildung 4.10: Symmetrie von elektronischen Zuständen und Strukturen in Atomen, Molekülen und Festkörpern.

Solche Symmetrien treten in unterschiedlicher Form in allen physikalischen Systemen auf. Wir interessieren uns hier vor allem für die Symmetrie von Orbitalen, d.h. elektronischen Zuständen, aber auch für die Symmetrie von Strukturen.

Jede Symmetrie entspricht auch einer Erhaltungsgröße. Im Falle der Rotationssymmetrie ist dies der Drehimpuls. Die mathematischen Grundlagen für diese Möglichkeiten werden von der Gruppentheorie geliefert. Natürlich ist es an dieser Stelle nicht möglich, im Detail die Gruppentheorie zu behandeln. Wir möchten aber doch die wichtigsten Resultate diskutieren.

Im Bereich des klassischen Elektromagnetismus beschreibt das Coulomb'sche Gesetz die Wechselwirkung geladener Teilchen wie Elektronen und Kerne mit externen Feldern. Im halbklassischen Formalismus kann der Hamiltonoperator, der die Wechselwirkung beschreibt, zwei mögliche Formen haben:

$$\mathcal{H}_{int}^{(1)} = -e\vec{E} \cdot \vec{r}. \quad \mathcal{H}_{int}^{(2)} = -\frac{e}{m} \vec{p} \cdot \vec{A}.$$

Die erste Form erhält man direkt über das Korrespondenzprinzip aus der klassischen Form der Wechselwirkung zwischen einem elektrischen Dipolmoment $e\vec{r}$ und dem elektrischen Feld \vec{E} . Die

zweite Form beschreibt die Wechselwirkung über die Kopplung zwischen dem elektronischen Impuls \vec{p} und dem elektromagnetischen Vektorpotential \vec{A} und kann aus der Quantisierung der Bewegungsgleichung in einem externen Vektorpotential hergeleitet werden. Wenn man diese Form in eine Multipolreihe entwickelt findet man, dass in niedrigster Ordnung die beiden Formen übereinstimmen. Nur in ganz speziellen Fällen gibt es Unterschiede zwischen den beiden Formen, welche auf die unterschiedlichen Eichungen des elektromagnetischen Feldes zurückzuführen sind (W.E. Lamb, R.R. Schlicher, and M.O. Scully, 'Matter-field interaction in atomic physics and quantum optics', Phys. Rev. A 36, 2763-2772 (1987)).

Für diese Analyse berücksichtigen wir nur homogene Felder und benutzen die elektrische Dipolform $\vec{E} \cdot \vec{r}$ des Wechselwirkungsoperators.

4.2.2 Parität

Wir können nun Symmetrieeigenschaften diskutieren, welche dazu führen, dass wir die meisten Matrixelemente dieses Operators vorhersagen können. Die erste Symmetrieeoperation ist die Parität, eine Inversion am Zentrum des Koordinatensystems. Dadurch wird der Ortsvektor

$$\vec{r} = \{x, y, z\} \rightarrow -\vec{r} = \{-x, -y, -z\}.$$

Polare Vektoren wie der Ortsvektor \vec{r} haben negative Parität, sie wechseln das Vorzeichen unter Inversion am Ursprung.

Matrixelemente $\langle \psi_a | \vec{r} | \psi_b \rangle$ sind Skalare, d.h. sie besitzen positive Parität. Da die Parität eines Produktes durch das Produkt der Paritäten gegeben ist müssen die Paritäten der beiden Zustandsfunktionen ψ_a und ψ_b entgegengesetztes Vorzeichen haben. Deshalb müssen z.B. alle Matrixelemente verschwinden für $\psi_a = \psi_b$. Eine Konsequenz davon ist dass Atome kein statisches elektrisches Dipolmoment aufweisen. Der Stark-effekt, d.h. die Verschiebung der Energieniveaus durch ein elektrisches Feld ist deshalb in niedrigen Feldern immer eine quadratische Funktion

des Feldes. Eine lineare Verschiebung erhält man erst wenn die Wechselwirkung größer wird als die Nullfeldaufspaltung der betroffenen Zustände.

4.2.3 Rotationen

Als zweite Symmetrieeoperation betrachten wir die Rotationssymmetrie. Rotationen können auf unterschiedliche Arten beschreiben werden: entweder so dass sie ein Objekt rotieren, oder so dass sie das Koordinatensystem rotieren. Während es natürlicher erscheint, das Objekt zu rotieren ist es oft mathematisch einfacher, die Rotation auf das Koordinatensystem anzuwenden. Dies ist insbesondere dann der Fall wenn die mathematische Struktur des Objekts kompliziert oder ev. gar nicht explizit bekannt ist, wie z.B. bei einer quantenmechanischen Zustandsfunktion.

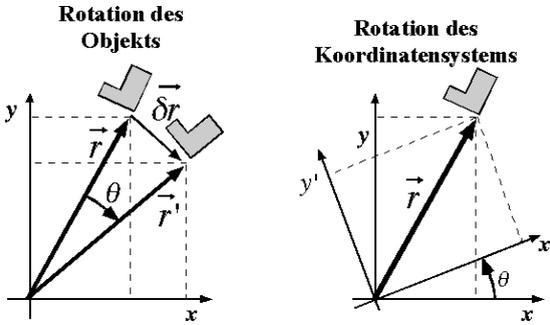


Abbildung 4.11: Rotation des Objekts vs. Rotation des Koordinatensystems.

Die beiden Arten von Rotationen sind eng miteinander verbunden. Eine Rotation eines Objekts im Uhrzeigersinn ändert seine Koordinaten genau gleich wie eine Rotation des Koordinatensystems im Gegenuhrzeigersinn.

Die Objekte, deren Rotationseigenschaften uns interessieren, sind Zustandsfunktionen $\psi(\vec{r})$. Wir schreiben eine Rotation der Zustandsfunktion um den Winkel θ um die z -Achse als

$$\psi'(\vec{r}) = P_R(z, \theta)\psi(\vec{r}).$$

Um deren Rotationseigenschaften zu finden beginnen wir mit einer Rotation des Argumentes,

d.h. des Koordinatenvektors \vec{r} . Eine Koordinatentransformation ergibt

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

Die Rotation der Zustandsfunktion und die Transformation der Koordinaten hängen direkt voneinander ab: Wenn wir beide gleichzeitig rotieren muß die mathematische Form der Zustandsfunktion konstant bleiben.

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

Wir benutzen diese Beziehung um die Rotation eines Objekts zu beschreiben, dessen mathematische Form nicht trivial ist, indem wir es durch eine Koordinatenrotation ausdrücken. Wir multiplizieren die Gleichung von links mit $P_R(z, -\theta)$ und berücksichtigen, dass

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

Damit erhalten wir

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

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

4.2.4 Kugelflächenfunktionen

Da die Rotation einer allgemeinen Funktion relativ aufwendig sein kann ist es häufig sinnvoll, diese Funktionen in einer irreduziblen Basis darzustellen. Diese ist bekanntlich durch die sphärischen Harmonischen oder Kugelflächenfunktionen Y_{lm} definiert. Die ersten Funktionen sind

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

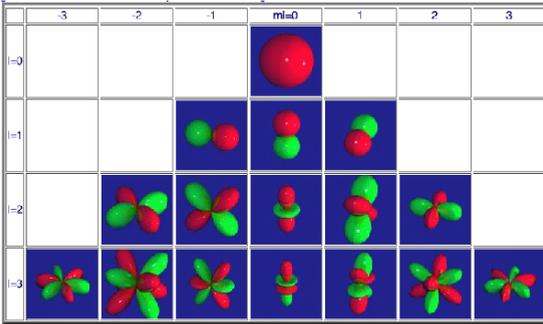


Abbildung 4.12: Graphische Darstellung der Kugelflächenfunktionen.

Die wichtigsten Eigenschaften dieser Funktionen, die wir im Folgenden brauchen werden, beinhalten

- Die Kugelflächenfunktionen bilden ein vollständiges Orthonaormalsystem. Dies bedeutet, dass man alle dreidimensionalen Funktionen in diesem System entwickeln kann.
- Das Integral aller Y_{lm} im dreidimensionalen Raum verschwindet, mit Ausnahme von Y_{00} .
- Die Kugelflächenfunktionen sind Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators.
- Die Kugelflächenfunktionen transformieren besonders einfach unter Rotationen.

4.2.5 Rotation der Kugelflächenfunktionen

Am einfachsten sind die Rotationen um die z -Achse:

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

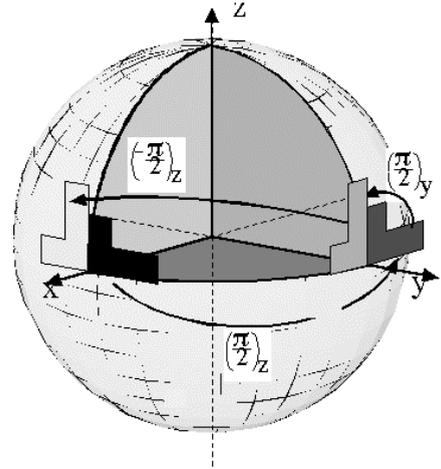


Abbildung 4.13: Rotationen um verschiedene Achsen.

Etwas aufwendiger sind Rotationen um andere Achsen. In der Figur wird anhand eines Beispiels gezeigt, dass jede Rotation durch eine Sequenz von maximal drei Rotationen um zwei feste Achsen dargestellt werden kann. In diesem Beispiel wird eine Rotation $(\pi/2)_x$ um die x -Achse durch eine Sequenz $(\pi/2)_z(\pi/2)_y(-\pi/2)_z$ ersetzt. Das schwarze Objekt stellt den Ausgangszustand dar, das weiße den Endzustand und die beiden grauen Zwischenzustände.

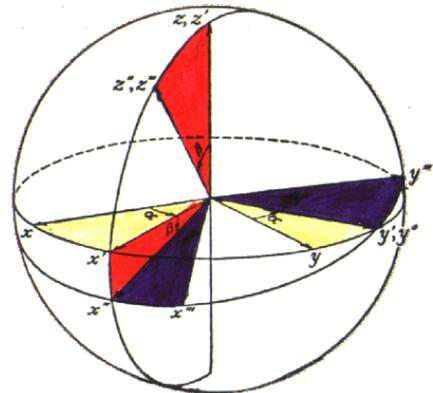


Abbildung 4.14: Definition der Eulerwinkel.

Dies verwendet man bei der Definition der Eulerwinkel. Sie stellen eine Möglichkeit dar, beliebige Rotationen um beliebige Achsen durch eine Sequenz von drei Rotationen um die y - und z -Achse beschreiben. Für Rotationen um

die y -Achse findet man

$$P_R(y, \beta) Y_{lm}(\theta, \phi) = \sum_{m'} d_{m'm}^l(\beta) Y_{lm'}(\theta, \phi).$$

Hierbei werden somit Funktionen mit dem gleichen Drehimpuls l und verschiedener Quantenzahl m gemischt. Die Rotationsmatrix $d_{m'm}^l(\beta)$ hat die Dimension $(2l+1) \times (2l+1)$ für eine Gruppe von Zuständen mit Drehimpuls l . Die Matrixelemente sind tabelliert, z.B. in (M. Weissbluth, 'Atoms and molecules', Academic Press, San Diego (1978); D.M. Brink and G.R. Satchler, 'Angular Momentum', Clarendon Press, Oxford (1962); A.R. Edmonds, 'Angular momentum in quantum mechanics', Princeton University Press, Princeton (1974)).

4.2.6 Rotation von Operatoren

Wie in der Vorlesung Physik IV gezeigt wurde werden die Rotationsoperatoren um eine Achse α durch den entsprechenden Drehimpulsoperator erzeugt,

$$R(\alpha, \theta) = e^{i\theta J_\alpha}.$$

Etwas anders gestalten sich Rotationen von Operatoren. Wir hatten dies bereits beim Übergang ins rotierende Koordinatensystem gefunden. Da Erwartungswerte unabhängig von einer gleichzeitigen Rotation von Operator und Zustandsfunktion sein müssen gilt

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle = \langle \psi' | A' | \psi' \rangle.$$

Für eine Rotation $e^{-i\theta J_z}$ um die z -Achse muss gelten

$$|\psi'\rangle = e^{i\theta J_z} |\psi\rangle$$

und

$$\langle \psi' | = \langle \psi | e^{-i\theta J_z}$$

und damit

$$\langle A \rangle = \langle \psi' | A' | \psi' \rangle = \langle \psi | e^{-i\theta J_z} A' e^{i\theta J_z} | \psi \rangle$$

$$= \langle \psi | A | \psi \rangle,$$

so dass der rotierte Operator

$$A' = e^{i\theta J_z} A e^{-i\theta J_z}$$

wird. Wenn wir $A = J_z$ setzen finden wir sofort dass die z -Komponente des Drehimpulses unter Drehungen um die z -Achse invariant ist. Dies gilt natürlich analog für die anderen Achsen und ist eine einfache Konsequenz davon, dass der Drehimpuls selber der Generator der Rotationen ist.

4.2.7 Das Wigner-Eckart Theorem

Das Wigner-Eckart Theorem (C. Eckart, 'The application of group theory to the quantum dynamics of monatomic systems', Rev. Mod. Phys. 2, 305-380 (1930); E.P. Wigner, 'Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atomspektren', Vieweg, Braunschweig (1931).) ist ein außerordentlich mächtiges Hilfsmittel für die Berechnung der Matrixelemente von Operatoren mit bekannten Rotationseigenschaften. Es erlaubt uns, die Matrixelemente hinzuschreiben, wenn wir nur ein einziges nichtverschwindendes Element kennen. Es benutzt die Invarianz der Erwartungswerte unter Rotationen: Die Erwartungswerte selbst sind Skalare, also nicht von der Wahl des Koordinatensystems abhängig. Wir möchten hier keine mathematisch exakte Herleitung des Theorems durchführen, aber wenigstens die Idee nachvollziehen.

Die sphärischen Harmonischen stellen eine vollständige Basis dar, so dass wir alle dreidimensionalen Funktionen in dieser Basis entwickeln können:

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

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

$$\langle A \rangle = \int \int \int r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi \psi^* A \psi.$$

Wenn man den Integranden als Summe von sphärischen Harmonischen darstellt

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \int \int \int r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi \{c_{00}Y_{00} \\ &+ c_{0-1}Y_{1-1} + c_{10}Y_{10} + \dots\} \\ &= c_{00} \int \int \int r^2 dr \end{aligned}$$

sieht man leicht, dass das Resultat direkt gegeben ist durch c_{00} , also durch den vollständig symmetrischen Teil des Integranden. Man kann deshalb die Berechnung der Matrixelemente erheblich vereinfachen wenn man die Orthogonalitätsrelationen für sphärische Harmonische verwendet.

Wir müssen somit das Produkt $\psi^* A \psi$ in der Basis der Kugelflächenfunktionen entwickeln. Bei den Zustandsfunktionen ψ bedeutet dies, dass wir als Basis die Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators verwenden, also die Kugelflächenfunktionen. Den Winkelanteil einer Funktion

$$\psi_z = z = r \cos \theta$$

kann man in Kugelflächenfunktionen darstellen als

$$\psi_z = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{10}.$$

Die beiden anderen Komponenten entsprechend

$$\psi_x = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} (-Y_{11} + Y_{1-1})$$

und

$$\psi_y = i\sqrt{\frac{2\pi}{3}} (Y_{11} + Y_{1-1}).$$

4.2.8 Irreduzible Tensoren

Die Operatoren A sind keine Funktionen und können deshalb nicht in Kugelflächenfunktionen entwickelt werden. Die zu den Drehimpuls-Eigenfunktionen analogen Größen unter den

Operatoren sind die irreduziblen Tensoroperatoren. Diese transformieren unter Rotationen genau so wie die Kugelflächenfunktionen.

Das wichtigste Beispiel für die Spektroskopie ist der Dipoloperator. Dabei handelt es sich um einen Vektoroperator, d.h. er transformiert wie ein Vektor und besteht deshalb aus den drei Komponenten $T_0^{(1)}$ und $T_{\pm 1}^{(1)}$. Die Matrixelemente dieser drei Komponenten sind proportional zu denjenigen der sphärischen Vektorkomponenten r_0 und $r_{\pm 1}$.

Die Matrixelemente aller dieser Operatoren in der Basis der Kugelflächenfunktionen sind bekannt; sie können geschrieben werden als

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

Dabei stellt L den Drehimpuls des Zustandes dar, m die z -Komponente, und α alle übrigen Quantenzahlen.

Die Größe in Klammern stellt ein 3J-Symbol dar. Es ist eine symmetrisierte Form der Vektorkopplungskoeffizienten der klassischen Drehimpulsvektoren. In der oberen Zeile stehen die Drehimpulsquantenzahlen der beiden Zustände und des Operators, in der unteren Zeile die magnetische Quantenzahl (z -Komponente).

Zu den wichtigsten Eigenschaften der 3J-Symbole gehört die Tatsache, dass sie verschwinden wenn die Addition der z -Komponenten nicht gegeben ist, d.h. für alle Elemente bei denen

$$-m + q + m' \neq 0.$$

Diese Eigenschaft eliminiert bereits die meisten Matrixelemente.

Weitere wichtige Symmetrieeigenschaften sind:

Der Wert des 3J Symbols bleibt bei zyklischer Vertauschung der Kolonnen gleich:

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_2 & j_3 & j_1 \\ m_2 & m_3 & m_1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned}
 & \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = 0 \quad \text{if } j_1 + j_2 + j_3 \text{ is odd} \\
 & \begin{pmatrix} j+1/2 & j & 1/2 \\ m & -m-1/2 & 1/2 \end{pmatrix} = (-1)^j m \sqrt{\frac{j-m+1/2}{(2j+2)(2j+1)}} \\
 & \begin{pmatrix} j-1/2 & j & 1/2 \\ m & -m-1/2 & 1/2 \end{pmatrix} = (-1)^j m \sqrt{\frac{j-m}{(2j+1)(2j+2)}} \\
 & \begin{pmatrix} j+1 & j & 1 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} = (-1)^j m \sqrt{\frac{(j+m+1)(j-m+1)}{(2j+3)(2j+1)(2j+2)}} \\
 & \begin{pmatrix} j & j & 1 \\ m & -m & 1 \end{pmatrix} = (-1)^j m \sqrt{\frac{j-m}{(j+1)(2j+1)(2j)}} \\
 & \begin{pmatrix} j & j & 1 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} = (-1)^j m \sqrt{\frac{m}{(2j+1)(j+1)j}} \\
 & \begin{pmatrix} j & j & 0 \\ m & m & 0 \end{pmatrix} = (-1)^j m \sqrt{2j-1} \\
 & \begin{pmatrix} j & j & 2 \\ m & m & 0 \end{pmatrix} = (-1)^j m \sqrt{\frac{3m^2 - j(j+1)}{(2j+3)(j+1)(2j+1)(2j)}}
 \end{aligned}$$

Abbildung 4.15: Spezielle Werte für 3J-Symbole.

j_1	j_2	j_3	m_1	m_2	m_3		j_1	j_2	j_3	m_1	m_2	m_3	
1	1	0	0	0	0	*01	3/2	3/2	1	1/2	-3/2	1	*101
2	1	1	0	0	0	111	3/2	3/2	1	1/2	-1/2	0	*211
2	2	0	0	0	0	001	3/2	3/2	1	3/2	-3/2	0	211
2	2	2	0	0	0	*1011	3/2	3/2	1	3/2	-1/2	-1	*101
2	2	1	0	0	0	*0111	2	1	1	-1	0	1	*101
3	3	0	0	0	0	*0001	2	1	1	0	-1	1	111
3	3	2	0	0	0	0111	2	1	1	0	0	0	111
3	2	2	0	0	0	1011	2	1	1	1	-1	0	*101
4	3	1	0	0	0	*201	2	1	1	1	0	-1	*101
3	3	3	0	0	0	*1001	2	1	1	2	-1	-1	001
4	4	0	0	0	0	00	2	3/2	1/2	0	-1/2	1/2	*101
4	4	2	0	0	0	*2011	2	3/2	1/2	1	-3/2	1/2	201
4	4	4	0	0	0	1001	2	3/2	1/2	1	-1/2	-1/2	211
1/2	1/2	0	1/2	-1/2	0	1	2	3/2	1/2	2	-3/2	-1/2	*001

Abbildung 4.16: Numerische Werte für 3J Symbole (Aus Weissbluth).

$$= \begin{pmatrix} j_3 & j_1 & j_2 \\ m_3 & m_1 & m_2 \end{pmatrix}$$

Numerische Werte dafür findet man in der Literatur (z. B. M. Weissbluth, 'Atoms and molecules', Academic Press, San Diego (1978); D.M. Brink and G.R. Satchler, 'Angular Momentum', Clarendon Press, Oxford (1962); A.R. Edmonds, 'Angular momentum in quantum mechanics', Princeton University Press, Princeton (1974).). In der Tabelle werden nur die Exponenten der Quadrate der Werte in einer Primzahldarstellung

dargestellt. So bedeutet z.B. *101

$$i\sqrt{2^{-1}3^05^{-1}} = i\frac{1}{\sqrt{10}}.$$

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

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

hängt nicht von der Orientierungs-Quantenzahl m ab, kann aber von zusätzlichen Quantenzahlen abhängen, welche unter dem Symbol α zusammengefasst sind. Dieses reduzierte Operatorelement erhalten wir sobald wir ein einziges Matrixelement explizit kennen. Das WE-Theorem liefert alle übrigen Matrixelemente sobald wir eines kennen. Wie man ein solches Matrixelement explizit berechnen kann sehen wir im nächsten Kapitel.

4.3 Drehimpuls

4.3.1 Drehimpuls und Polarisation des Lichts

Weil die Auswahlregeln für elektronische Übergänge in erster Linie durch die Erhaltung des Drehimpulses gegeben ist müssen wir zunächst diskutieren, wo Drehimpuls eine Rolle spielt. Er tritt sowohl in den Atomen und Molekülen, wie auch im Strahlungsfeld auf. Letzteres können wir relativ kurz behandeln.

In der klassischen (d.h. Maxwell'schen) Beschreibung des Strahlungsfeldes ist der Drehimpuls gegeben durch

$$\vec{r} \times \vec{p},$$

wobei \vec{r} die Position und den \vec{p} linearen Impuls beschreibt. Beim Strahlungsfeld beträgt der lineare Impuls

$$\vec{p} = \vec{E} \times \vec{B}.$$

Der Drehimpuls ist damit gegeben als das Integral von

$$\vec{r} \times \vec{E} \times \vec{B}.$$

Wichtig wurde der Drehimpuls des Lichtes aber erst im Rahmen der quantenmechanischen Beschreibung. Man unterscheidet allgemein internen Drehimpuls, welcher als Spin bezeichnet wird, sowie externen, also Bahndrehimpuls. Letzterer entspricht dem oben berechneten und hängt von der Wahl des Koordinatensystems ab. Er soll uns hier nicht weiter beschäftigen. Spindrehimpuls hingegen ist unabhängig von der Wahl des Koordinatensystems und wird von entscheidender Bedeutung sein.

Jedes Photon besitzt einen Spin von

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

Die drei möglichen Spinzustände entsprechen orthogonalen Polarisationszuständen des Lichtes. Ist das Licht linear polarisiert, so kann der elektrische Feldvektor beschrieben werden als

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = E_0 \begin{pmatrix} \cos(\omega t - kz) \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Von zirkularer Polarisation spricht man, wenn die Felder sich verhalten wie

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = E_0 \begin{pmatrix} \cos(\omega t - kz) \\ \sin(\omega t - kz) \end{pmatrix}.$$

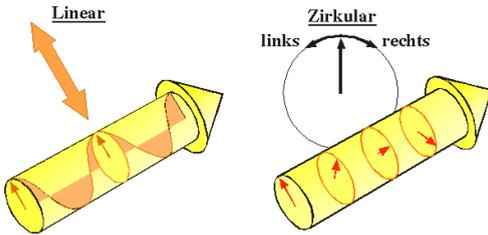


Abbildung 4.17: Lineare (links) und zirkuläre (rechts) Polarisation.

In diesem Fall schwingt das Feld nicht in einer Ebene, sondern dreht sich mit konstanter Länge, sowohl als Funktion des Ortes wie auch als

Funktion der Zeit. Diese Polarisationszustände werden mit den Buchstaben

$$\pi, \sigma_+, \sigma_-$$

bezeichnet. Da Photonen relativistische Teilchen sind gibt es eine Einschränkung: Wenn wir die Quantisierungsachse parallel zur Ausbreitungsrichtung des Lichtes wählen kann der Zustand $m=0$ nicht bevölkert sein. Dies entspricht der Bedingung dass die Komponenten von E und B parallel zur Ausbreitungsrichtung des Lichtes verschwinden, dass also das Feld transversal ist. Sämtliche möglichen Polarisationszustände können durch die verbleibenden zwei Spinzustände ausgedrückt werden, welche zirkular polarisiertes Licht beschreiben.

4.3.2 Drehimpulserhaltung bei Absorption

Während wir explizite Rechnungen im halbklassischen Formalismus durchführen ist es oftmals nützlich, gewisse Aspekte rein quantenmechanisch zu diskutieren. Wir benutzen diese Methode für die Herleitung der Auswahlregeln für optische Übergänge. Im quantenmechanischen Formalismus wird die Wechselwirkung zwischen dem elektromagnetischen Feld und dem Material durch Photonen vermittelt.

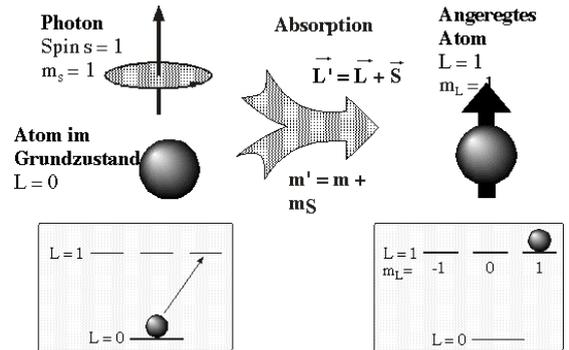


Abbildung 4.18: Drehimpuls vor und nach einem Absorptionsprozess.

Wir betrachten ein Atom, welches sich zu Beginn im elektronischen Grundzustand befindet. Dieser

sei von sphärischer Symmetrie (ein s -Zustand), so dass sein Drehimpuls verschwindet. Es absorbiert ein Photon, dessen Drehimpuls \hbar parallel zur Quantisierungsachse orientiert ist. Drehimpulserhaltung bedingt, dass das Atom nicht nur die Energie des Photons aufnimmt, sondern auch seinen Drehimpuls. Damit ist es nach der Absorption im gleichen Drehimpulszustand wie das Photon vorher. Der entsprechende Zustand hat also die Quantenzahlen $L=1$ und $m_L = 1$.

Allgemein ist der resultierende Drehimpulszustand des Atoms durch die Vektorsumme aus dem Drehimpuls des Atoms und demjenigen des Photons gegeben. Die untere Hälfte der Figur illustriert die Konsequenzen für ein einfaches atomares Energieschema: Der Grundzustand ist nicht entartet, während der angeregte Zustand aus drei Drehimpulszuständen besteht. Die Wechselwirkung mit zirkular polarisiertem Licht bevölkert selektiv denjenigen angeregten Zustand, dessen Drehimpulszustand gerade dem gesamten Drehimpuls von Grundzustand plus Photon entspricht.

Bei der Absorption eines Photons bestimmt die Energieerhaltung den Bereich der Energieskala, innerhalb dessen verschiedene Zustände aneinander gekoppelt werden können. In analoger Weise bestimmt die Erhaltung des Drehimpulses, welche Drehimpulszustände aneinander gekoppelt werden können. Die Stärke der Wechselwirkung hängt deshalb sowohl von den magnetischen Quantenzahlen wie auch von der Polarisation des Lichtes ab. Da Photonen einen Spin von $\hbar=1$ besitzen müssen sich die beiden Zustände um

$$\Delta L = L' - L = 0, \pm 1$$

unterscheiden und außerdem können nicht beide Zustände den Wert $L' = L = 0$ annehmen. Die magnetischen Quantenzahlen müssen die Bedingung $\Delta m_L = 0, \pm 1$ erfüllen. Für Einelektronensysteme wie z.B. Alkaliatome gilt außerdem $\Delta l \neq 0$.

4.3.3 Matrixelemente für Alkaliatome

Die einfachsten physikalischen Systeme, in denen dies Prozesse beobachtet werden können, bestehen aus einem einzelnen Elektron, welches an einen positiv geladenen Kern gebunden ist, also dem Wasserstoffatom. In diesem Fall sind jedoch die Übergangsfrequenzen so hoch, dass sie nicht mehr im sichtbaren Bereich des Spektrums liegen, sondern im tiefen Ultravioletten ($\lambda \leq 121.56 \text{ nm}$). Für die meisten Zwecke verhalten sich jedoch die "wasserstoffähnlichen" Atome praktisch identisch (mit skalierten Parametern). Von wasserstoffähnlichen Atomen spricht man bei Atomen mit einem Valenzelektron, also bei den Alkaliatomen oder bei einfach geladenen Erdalkaliatomen. Wir diskutieren hier als Beispiel Alkaliatome.

Wir betrachten als konkretes Beispiel den Übergang eines einzelnen Elektrons vom s - in ein p -Orbital: sein Drehimpuls ändert sich dabei von 0 zu 1. Wird dieser Übergang durch zirkular polarisiertes Licht angeregt, so gilt $\Delta m_L = \pm 1$, und der angeregte Zustand kann nur die Quantenzahlen $|L = 1, m_L = 1\rangle$ haben.

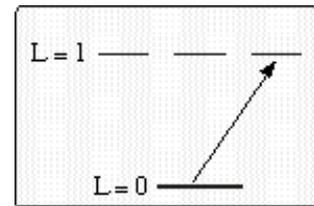


Abbildung 4.19: Übergang durch zirkular polarisiertes Licht.

Für zirkular polarisiertes Licht, das an einen $L = 0 \leftrightarrow L' = 1$ Übergang ankoppelt, gibt es damit nur einen einzigen möglichen Übergang. Das elektrische Dipolmoment zwischen dem Grundzustand und dem elektronisch angeregten Zustand hat somit ein einziges nicht verschwindendes Matrixelement

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

Die Situation wird etwas komplizierter wenn der Ausgangszustand nicht kugelsymmetrisch

ist. Für den allgemeinen Fall, in dem der Ausgangszustand Drehimpuls L und der Endzustand den Drehimpuls L' besitzt, wird das Matrixelement

$$\langle e; L', m_{L'} | T_q^{(k)} | g; L, m_L \rangle,$$

wobei für Dipolübergänge $k = 1$ ist. Nichtverschwindende Matrixelemente erhält man dann, wenn die Vektorsumme der Drehimpulse erhalten bleibt, d.h. wenn

$$\vec{L}' = \vec{L} + \vec{S},$$

wobei \vec{S} den Spin des Photons darstellt.

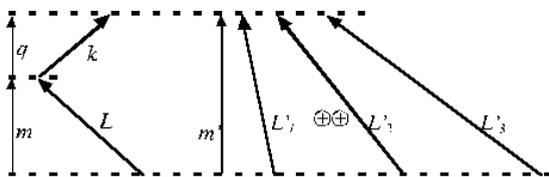


Abbildung 4.20: Drehimpulsvektorsummen.

Die Kopplung zweier Drehimpulsvektoren $|L, m\rangle, |k, q\rangle$ ergibt drei mögliche resultierende Drehimpulsvektoren $|L'_{123}, m'\rangle$. Gemäß der Schwartz'schen Ungleichung muß dieser resultierende Drehimpuls den Betrag $L' = L$ oder $L \pm 1$ haben. Für $L = 1$ beispielsweise ergibt sich $L' = 0, 1$ oder 2 . Da sich auch die z -Komponenten addieren muss die Summe der beiden z -Komponenten gleich der z -Komponente der Summe sein. Außerdem muss der Betrag des Drehimpulses größer oder gleich den Komponenten sein. Damit muss für den Anfangszustand $|g; L = 1, m_L = 1\rangle$ und zirkular polarisiertes Licht gelten

$$\langle e; L_e = 2, m_L = 2 | r_+ | g; L_g = 1, m_L = 1 \rangle = d_L.$$

Die Matrixelemente für alle anderen Endzustände verschwinden. Für π -Licht gilt

$$\langle e; L_e, m_L = 1 | r_0 | g; L_g = 1, m_L = 1 \rangle \neq 0.$$

$$L_e = 1, 2.$$

Das Matrixelement für $L_e = 0$ verschwindet wegen der Regel $m_L \leq L$. Für Einelektronensysteme verschwindet auch das Matrixelement für $L_e = 1$ aus Paritätsgründen.

Für σ_- erhält man 2 mögliche Übergänge

$$\langle e; L_e, m_L = 0 | r_{-1} | g; L_g = 1, m_L = 1 \rangle \neq 0.$$

$$L_e = 0, 2.$$

Den Wert der Matrixelemente erhält man mit Hilfe des Wigner-Eckart Theorems.

4.3.4 Atomarer Drehimpuls

Die Atome, resp. Moleküle enthalten ebenfalls Drehimpuls. Man unterscheidet hier verschiedene Reservoirs. In Molekülen enthält die Rotation des Gesamtmoleküls Drehimpuls. In Atomen findet man elektronischen Drehimpuls aufgrund der Bahnbewegung der Elektronen, aber auch internen, also Spin-Drehimpuls der Elektronen und Kerne. Der elektronische Drehimpuls wird mit den Symbolen L und S für Bahn- und Spindrehimpuls bezeichnet, sowie J für den Gesamtdrehimpuls

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}.$$

Der Spin-Drehimpuls der Kerne wird meist mit I bezeichnet und der gesamte atomare Drehimpuls mit

$$\vec{F} = \vec{J} + \vec{I} = \vec{L} + \vec{S} + \vec{I}.$$

Im Bohr-Sommerfeld Modell des Atoms erschienen die Elektronen als Teilchen, welche um den Kern rotierten und so offensichtlich Drehimpuls enthielten. Im quantenmechanischen Modell ist diese Beziehung weniger offensichtlich, aber ihre praktische Bedeutung umso größer. Im freien Raum müssen Eigenzustände des Hamiltonoperators immer auch Eigenzustände des Drehimpulses sein. Wie beim Wasserstoffatom werden alle Einelektronenzustände entsprechend ihrem Bahndrehimpuls $l = 0..n-1$ als $s, p, d \dots$ Orbitale bezeichnet. Die Existenz von Orbitalen mit verschwindendem Bahndrehimpuls ist übrigens ein direkter Widerspruch zum Bohr-Sommerfeld Modell: Dort müssten Elektronen mit verschwindendem Bahndrehimpuls in den Kern stürzen.

Jedem Bahndrehimpuls l entsprechen $2l + 1$ magnetische Quantenzahlen $m = -l..l$. Zustände mit gleichem Drehimpuls l aber unterschiedlicher magnetischer Quantenzahl m sind in freien Atomen ohne externe Felder entartet.

4.3.5 Atomare Feinstruktur

Spin- und Bahndrehimpuls eines Elektrons koppeln aneinander: während die Energie nicht von ihrer absoluten Orientierung abhängt spielt die relative Orientierung eine Rolle. Diese Wechselwirkung wird beschrieben durch den Hamiltonoperator

$$\mathcal{H}_F = f \vec{L} \cdot \vec{S},$$

wobei f die Kopplungskonstante darstellt. Die Wechselwirkung erniedrigt die Symmetrie des Hamiltonoperators: Die Energie ist nur noch dann konstant wenn die beiden Teile gemeinsam rotiert werden. Dies bedeutet auch, dass der reine Bahndrehimpuls keine Erhaltungsgröße mehr ist; lediglich der Gesamtdrehimpuls ist erhalten.

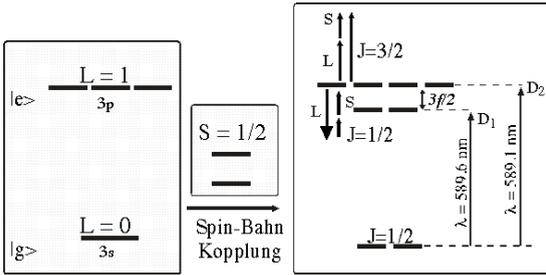


Abbildung 4.21: Spin-Bahn Kopplung.

Wir betrachten als Beispiel die niedrigsten Zustände von Natrium. Der elektronische Grundzustand ist ein s Zustand, besitzt also keinen Bahndrehimpuls und einen gesamten elektronischen Drehimpuls $J = L + S = 1/2$. Da der Bahndrehimpuls verschwindet existiert hier auch keine Kopplung.

Der angeregte $3p$ Zustand besitzt hingegen einen Bahndrehimpuls $L = 1$. Je nach relativer Orientierung der beiden Komponenten \vec{L} und \vec{S} wird die Summe $J = 3/2$ oder $J = 1/2$. Die Aufspaltung zwischen den beiden Zuständen beträgt $\frac{3f}{2}$,

wie man aus dem Hamiltonoperator findet. Diese Aufspaltung wird als Feinstruktur bezeichnet und führt zur Aufspaltung der Na D -Linie in die D_1 und D_2 Linien. Die Aufspaltung beträgt bei Na 500 GHz und wesentlich mehr für die schwereren Alkaliatome.

4.3.6 Hyperfeinstruktur

Eine ähnliche Kopplung existiert zwischen dem elektronischen Drehimpuls und dem Kernspin. Da sie kleiner ist als die Feinstruktur spricht man von der Hyperfeinkopplung. Der Hamiltonoperator lautet

$$\mathcal{H}_{HF} = A \vec{J} \cdot \vec{I}.$$

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

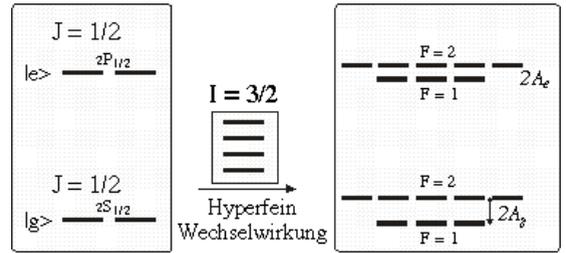


Abbildung 4.22: Hyperfeinkopplung

Im Grund- wie im angeregten Zustand koppelt ein $J = 1/2$ elektronischer Drehimpuls an einen Kernspin $I = 3/2$, so dass wir zwei mögliche Gesamtdrehimpulse $F = 1$ und $F = 2$ erhalten. Die Aufspaltung zwischen diesen beiden Zuständen ist gegeben durch die Kopplungskonstante A .

Im Gegensatz zur Feinstruktur ist die Hyperfeinstruktur zu klein um in einem Spektrometer gemessen zu werden; sie verschwindet sogar innerhalb der Dopplerlinienbreite. Mit Hilfe hochauflösender Laserspektroskopie kann sie aber sehr exakt gemessen werden.

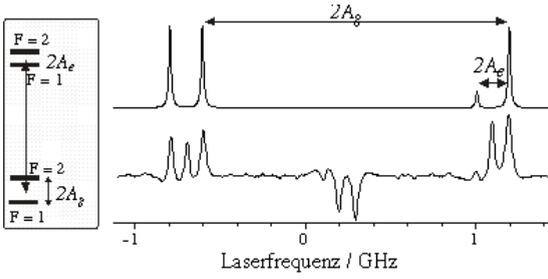


Abbildung 4.23: Experimentelles Spektrogramm der Na-D₂ Linie.

4.3.7 Matrixelemente

Da die Kopplung zwischen Atom und Laserfeld (das elektrische Dipolmoment) unabhängig ist vom Spin kann sich der Spin bei einem optischen Übergang auch nicht ändern. Somit muss bei einem erlaubten optischen Übergang die Spinquantenzahl für den Grund- und den angeregten Zustand die gleiche sein.

Wir diskutieren hier lediglich den Fall der LS-Kopplung. Die Berücksichtigung des Spins ändert dann lediglich die Niveaustuktur, nicht aber die Auswahlregeln.

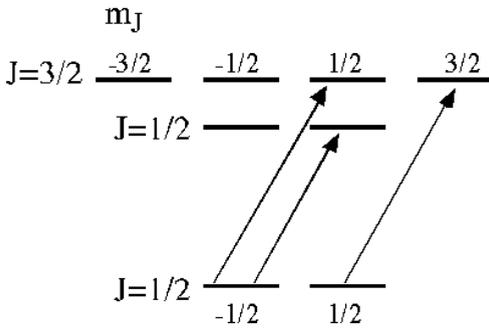


Abbildung 4.24: Übergänge in einem Einelektronenatom.

Auch unter Berücksichtigung der Spin-Bahn Kopplung muss die Drehimpulserhaltung gelten. Für den einfachsten Fall, mit einem $J = 1/2$ Grundzustand und einem $J = 1/2$, resp. $J = 3/2$ angeregten Zustand ist bei der Anregung mit σ_+ Licht für drei Übergänge der Drehimpuls erhalten. Wir können die entsprechenden Matrixele-

mente bestimmen z.B. indem wir die Zustände in die Basiszustände zerlegen. Für den letzten Übergang finden wir

$$\begin{aligned} \langle e; J = 3/2, m_J = 3/2 | r_+ | g; J = 1/2, m_J = 1/2 \rangle &= \\ &= \langle e; L = 1, m_L = 1, S = 1/2, m_S = 1/2 | \\ &| r_+ | g; L = 0, m_L = 0, S = 1/2, m_S = 1/2 \rangle \\ &= d_L. \end{aligned}$$

Für den ersten Übergang finden wir

$$\begin{aligned} \langle e; J = 3/2, m_J = 1/2 | r_+ | g; J = 1/2, m_J = -1/2 \rangle &= \\ &= \sqrt{\frac{1}{3}} \langle e; L = 1, m_L = 1, S = 1/2, m_S = -1/2 | \\ &| r_+ | g; L = 0, m_L = 0, S = 1/2, m_S = -1/2 \rangle \\ &+ \sqrt{\frac{2}{3}} \langle e; L = 1, m_L = 0, S = 1/2, m_S = 1/2 | \\ &| r_+ | g; L = 0, m_L = 0, S = 1/2, m_S = -1/2 \rangle. \end{aligned}$$

Der zweite Term verschwindet aufgrund der Orthogonalität der Spinzustände. Wir erhalten somit

$$\begin{aligned} \langle e; J = 3/2, m_J = 1/2 | r_+ | g; J = 1/2, m_J = -1/2 \rangle &= \\ &= \sqrt{\frac{1}{3}} d_L \end{aligned}$$

und analog

$$\begin{aligned} \langle e; J = 1/2, m_J = 1/2 | r_+ | g; J = 1/2, m_J &= \\ = -1/2 \rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} d_L. \end{aligned}$$

Anstelle dieser schrittweisen Berechnung kann man die Matrixelemente für die einzelnen Übergänge auch mit Hilfe des Wigner-Eckart Theorems berechnen. Für Übergänge von J_g nach J_e erhält man

$$\begin{aligned} &\langle e; J_e, m_{J_e} | r_q | g; J_g, m_{J_g} \rangle \\ &= (-1)^{J - m_J} \begin{pmatrix} J_e & 1 & J_g \\ -m_{J_e} & q & m_{J_g} \end{pmatrix} \langle e; J_e || r_q || g; J_g \rangle. \end{aligned}$$

Die reduzierten Matrixelemente ergeben sich aus dem Kopplungsschema von Spin- und Bahndrehimpuls. In geschlossener Form lauten sie

$$|\langle e; J_e || r_q || g; J_g \rangle|^2 = (2J_g + 1)(2J_e + 1)$$

$$\left\{ \begin{matrix} J_g & 1 & J_e \\ L_e & S & L_g \end{matrix} \right\}^2 |\langle e; L_e || r || g; L_g \rangle|^2,$$

sofern der Spin S für beide Zustände identisch ist, und sonst Null. Das Symbol in geschweiften Klammern ist ein $6J$ Symbol; numerische Werte findet man in der Literatur.

j_1	j_2	j_3	l_1	l_2	l_3		j_1	j_2	j_3	l_1	l_2	l_3	
1/2	1/2	0	0	0	1/2	•1	2	1	1	1	1	1	2/6
1/2	1/2	0	1/2	1/2	0	•2	2	1	1	2	1	1	2/6
1	1/2	1/2	0	1/2	1/2	2	2	3/2	1/2	0	1/2	3/2	2
1	1/2	1/2	1	1/2	1/2	2/2	2	3/2	1/2	1/2	1	1	2/1
1	1	0	0	0	1	•01	2	3/2	1/2	1	1/2	3/2	2/6
1	1	0	1/2	1/2	1/2	•11	2	3/2	1/2	1	3/2	1/2	2
1	1	0	1	1	0	•02	2	3/2	1/2	1	3/2	3/2	•2/1
1	1	0	1	1	1	•02	2	3/2	1/2	3/2	1	1	•11
1	1	1	3/2	1/2	1/2	•02	2	3/2	1/2	2	3/2	1/2	•0/2
1	1	1	1	0	1	•02	2	3/2	1/2	2	3/2	3/2	•0/2
1	1	1	1	1	0	•02	2	3/2	3/2	0	3/2	3/2	•2
1	1	1	1	1	1	•02	2	3/2	3/2	1/2	1	1	•11
3/2	1	1/2	0	1/2	1	•11	2	3/2	3/2	1	1/2	3/2	•2/1
3/2	1	1/2	1/2	1	1/2	•02	2	3/2	3/2	1	3/2	1/2	•2/1
3/2	1	1/2	1	1/2	1	•22	2	3/2	3/2	1	3/2	3/2	•0/2
3/2	1	1/2	3/2	1	1/2	•42	2	3/2	3/2	3/2	1	1	•112

Abbildung 4.25: Numerische Werte für $6J$ -Symbole

Für die D_1 Linie erhält man

$$\left\{ \begin{matrix} J_g & 1 & J_e \\ L_e & S & L_g \end{matrix} \right\} (D_1) = \left\{ \begin{matrix} \frac{1}{2} & 1 & \frac{1}{2} \\ 1 & \frac{1}{2} & 0 \end{matrix} \right\} = \frac{1}{\sqrt{6}}.$$

Somit wird die Übergangsstärke

$$|\langle e; J_e || r_q || g; J_g \rangle|^2 = \frac{2}{3} |\langle e; L_e || r || g; L_g \rangle|^2$$

und doppelt so groß für den D_2 Übergang.

Berücksichtigt man zusätzlich den Kernspin, so erhält man in völliger Analogie das reduzierte Matrixelement als

$$|\langle e; F_e || r || g; F_g \rangle|^2 = (2F_g + 1)(2F_e + 1)$$

$$\left\{ \begin{matrix} F_g & 1 & F_e \\ J_e & I & J_g \end{matrix} \right\}^2 |\langle e; J_e || r || g; J_g \rangle|^2.$$

In der Figur werden die Übergangsstärken für das Natriumatom dargestellt. Die beiden oberen Teile entsprechen zirkularer Polarisation des Lichtes, die untere linearer Polarisation parallel zur Quantisierungsachse.

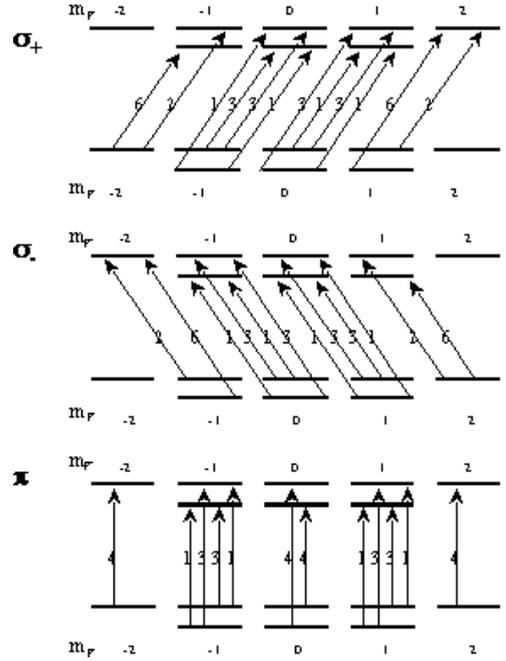


Abbildung 4.26: Übergangsstärken des Na-Atoms für 3 unterschiedliche Polarisationen,

4.4 Systeme mit mehreren Elektronen

4.4.1 Orbitale, Energie und Erhaltungsgrößen

Elektronische Übergänge finden zwischen den höchsten besetzten und den niedrigsten unbesetzten Zuständen statt. Bei den wasserstoffähnlichen Atomen ist dies meistens ein Übergang von einem s- in ein p-Orbital. Bei diesen Systemen reicht es im Allgemeinen, wenn man dieses eine Elektron betrachtet, da die Elektronen in den tiefer liegenden Zuständen an diesen Übergängen praktisch nicht beteiligt sind, d.h. sie bleiben bei der Anregung des Valenzelektrons praktisch inert.

Dies gilt nicht mehr wenn sich mehrere Elektronen in den äußeren Schalen befinden. In diesem Fall kann die Energie der einzelnen Elektronen nur noch als erste Näherung für die Gesamtenergie des Systems betrachtet werden. Die Über-

gangsfrequenzen, d.h. die Absorptionswellenlängen, werden jedoch von der Gesamtenergie des Systems bestimmt:

$$h\nu = E_1^{tot} - E_0^{tot},$$

wobei E_i^{tot} die Gesamtenergie des Systems bezeichnet.

Die Gesamtenergie des Systems kann in erster Näherung durch die Summe der Energien der besetzten Orbitale angenähert werden. Zusätzlich muss jedoch noch die Wechselwirkungsenergie der Elektronen berücksichtigt werden. Den wichtigsten Beitrag dazu liefert die Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen,

$$\mathcal{H}_{ee} = \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|}.$$

Außerdem muss das Pauli-Prinzip berücksichtigt werden, d.h. die gesamte Zustandsfunktion muss antisymmetrisch sein bezüglich der Vertauschung von 2 Elektronen.

Die Elektron-Elektron Wechselwirkung \mathcal{H}_{ee} vertauscht nicht mit dem Bahndrehimpuls der einzelnen Elektronen. Deshalb ist der Bahndrehimpuls der einzelnen Elektronen keine Erhaltungsgröße, d.h. den Eigenzuständen des Hamiltonoperators können keine Drehimpulse für die Einzelnen Elektronen zugeordnet werden. Der gesamte Bahndrehimpuls $L = \sum_i l_i$ bleibt jedoch eine Erhaltungsgröße so lange die Spin-Bahn Wechselwirkung nicht berücksichtigt wird. Unter Berücksichtigung der Spin-Bahn Wechselwirkung ist nur noch der Gesamtdrehimpuls eine Erhaltungsgröße.

Die einzelnen Elektronenkonfigurationen werden mit den Termsymbolen $^{2S+1}L_J$ bezeichnet. Dabei bezeichnet $2S + 1$ die Spin-Multiplizität, L den Gesamt-Bahndrehimpuls, und J den gesamten elektronischen Drehimpuls, d.h. $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

4.4.2 Moleküle

Der wesentlichste Unterschied zwischen Atomen und Molekülen ist dass letztere nicht sphärische Symmetrie aufweisen. Damit fällt u.a. die

Drehimpulserhaltung weg, d.h. die Summe von elektronischem Drehimpuls und Drehimpuls des Lichtes ist nicht mehr erhalten. Der gesamte Drehimpuls ist natürlich weiterhin erhalten, doch muss dafür auch der Rotationsdrehimpuls des Moleküls berücksichtigt werden.

Aufgrund der reduzierten Symmetrie können die Übergangsmatrixelemente nicht mehr aus der Erhaltung des Drehimpulses bestimmt werden. Viele Moleküle weisen aber andere Symmetrieelemente auf, welche Auswahlregeln zur Folge haben. Für jeden konkreten Fall bestimmt man zunächst die Symmetriegruppe des Moleküls. Dies bestimmt die irreduziblen Darstellungen, welche als Basis für die Berechnung von Übergangs-Matrixelementen dienen.

Die Regel für einen erlaubten Übergang ist wie bei den Atomen die dass das Matrixelement die totalsymmetrische Darstellung enthalten muss.

Charaktertabelle für Gruppe C_3

C_3 (3)	E	C_3	C_3^2	$\epsilon = \exp(2\pi i/3)$
A	1	1	1	z, R_z
E	$\begin{bmatrix} 1 & \epsilon & \epsilon^* \\ 0 & \epsilon & \epsilon^* \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon^* & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$		$x^2 + y^2, z^2$ $(x, y)(R_x, R_y)$ $(x^2 - y^2, xy)(yz, xz)$

Produktregeln

2. For $C_2, C_3, C_6, D_2, D_3, C_{2v}, C_{3v}, C_{6v}, C_{2h}, C_{3h}, C_{6h}, D_{2h}, D_{3h}, D_{6h}, D_{\infty h}, S_6$

A_1	A_2	B_1	B_2	E_1	E_2
A_1	A_1	A_2	B_1	B_2	E_1
A_2	A_2	B_1	B_2	E_1	E_2
B_1		A_1	A_2	E_2	E_1
B_2			A_1	E_2	E_1
E_1				$A_1 + [A_2] + E_2$	$B_1 - B_2 - E_1$
E_2					$A_1 + [A_2] - E_2$

Abbildung 4.27: Charaktertabelle.

Für die Bestimmung der Auswahlregeln müssen zunächst die einzelnen stationären Zustände bestimmten irreduziblen Darstellungen zugewiesen werden. Dafür verwendet man Tabellen zur Gruppentheorie wie hier für das Beispiel C_3 dargestellt. Irreduzible Darstellungen, die mit dem Buchstaben A gekennzeichnet sind, sind nicht entartet, während E eine zweifach entartete Darstellung bezeichnet. Funktionen, die rotations-

symmetrisch bezüglich der dreifachen Achse sind (wie z.B. z) transformieren entsprechend A . Die Funktionen x und y gehören zur Darstellung E .

Ein Produkt von zwei totalsymmetrischen Darstellungen (AA) ist ebenfalls totalsymmetrisch. Ein Produkt AE transformiert gemäß E , während ein Produkt EE zweimal die totalsymmetrische Darstellung und einmal E enthält.

Interessieren wir uns für die Matrixelemente der z -Komponente des Dipoloperators so müssen wir Produkte

$$\langle \psi_1 | z | \psi_2 \rangle$$

finden, welche die totalsymmetrische Darstellung A enthalten. Da z zu A gehört muss das Produkt $\psi_1\psi_2$ ebenfalls zu A gehören. Somit treten nur Übergänge von A nach A oder E nach E auf. Für die Komponenten x, y muss hingegen das Produkt in E liegen, so dass nur Übergänge von A nach E und umgekehrt auftreten.

4.4.3 Farbige Defekte in dielektrischen Kristallen

In Festkörpern ist das Vorgehen grundsätzlich das gleiche. Metalle sind für optische Spektroskopie im Allgemeinen nicht interessant. Bei Isolatoren sind resonante optische Effekte primär an Defekten und Verunreinigungen zu betrachten. Die Farbe von vielen kristallinen Substanzen, wie z.B. Edelsteinen, wird durch Defekte erzeugt.

So entsteht die rote Farbe von bestimmten Diamanten durch N/V Defekte: hier substituiert ein Stickstoffatom für ein Kohlenstoffatom, und ein benachbartes Atom fehlt.

In verschiedenen anderen Edelsteinen sorgen Cr^{3+} Verunreinigungen für die Farbe. Die Cr-Ionen substituieren dabei einzelne Al-Ionen an ihren Gitterplätzen. Ein neutrales Cr Atom besitzt die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$. Im dreifach geladenen Ion reduziert sich dies auf $[\text{Ar}] 3d^3$. Gemäß den Hundischen Regeln besetzen diese 3 Elektronen im Grundzustand des Atoms drei unterschiedliche d-Orbitale und ihr Spin wird



Abbildung 4.28: Farbige Diamanten und Struktur des N/V Zentrums, das für die Farbe in den rosa Diamanten sorgt.

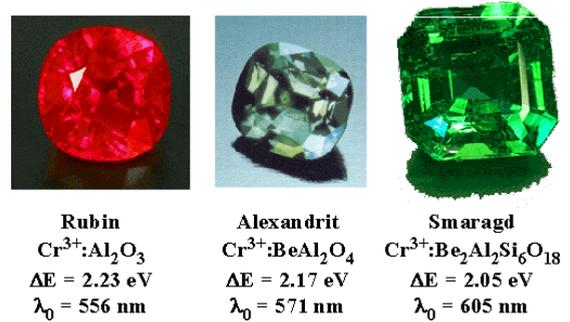


Abbildung 4.29: Unterschiedliche Edelsteine, die Cr^{3+} -Ionen enthalten.

maximal, d.h. $S = 3/2$. Der gesamte Bahndrehimpuls wird ebenfalls maximal, d.h. $L = 3$ und, da die d -Schale weniger als zur Hälfte besetzt ist, wird der gesamte elektronische Drehimpuls minimal, $J = L - S = 3/2$. Das entsprechende Termsymbol lautet somit ${}^4F_{3/2}$.

4.4.4 Rubin

Die Analyse ist in diesem Fall analog zu freien Atomen oder Molekülen, außer dass die Symmetrie durch die Matrix bestimmt wird: das System hat nicht mehr die Symmetrie des freien Raums (volle Rotationssymmetrie), sondern nur noch die Symmetrie des Kristallgitters.

Die Kristallstruktur des Rubins ($\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$)

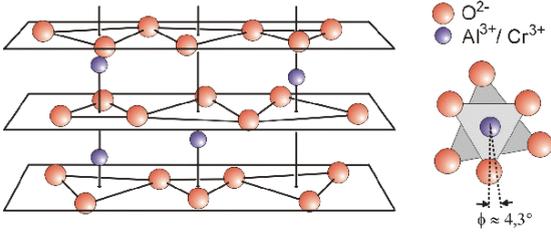


Abbildung 4.30: Kristallstruktur von Rubin

ist rhomboedrisch. Die Einheitszelle enthält zwei Moleküle Al_2O_3 . Einige der Aluminium-Ionen (Al^{3+}) sind durch Chrom-Ionen (Cr^{3+}) ersetzt. Sie sind von sechs Sauerstoff-Ionen (O^{2-}) als nächste Nachbarn umgeben, die ein trigonal verzerrtes Oktaeder um das Al^{3+} - bzw. Cr^{3+} -Ion bilden. Die Symmetrie des verzerrten Oktaeders ist C_3 , mit der Hauptachse entlang der Spitzen des Einheits-Rhomboeders.

Die vier Gitterplätze des Al^{3+} in der Elementarzelle sind energetisch äquivalent, da die vier verzerrten Oktaeder durch Translation bzw. sowohl Translation als auch Rotation am zentralen Ion ineinander überführt werden können. Es befinden sich drei O^{2-} -Ionen im Dreieck in der Ebene oberhalb des Cr^{3+} -Ions und drei O^{2-} Ionen im Dreieck in der Ebene unterhalb des Cr^{3+} -Ions. Die Dreiecke unterscheiden sich etwas in ihrer Größe und sind bezüglich exakter Symmetrie um einen Winkel von $\phi \approx 4.3^\circ$ zueinander verdreht.

4.4.5 Kristallfeld

Befindet sich ein Atom oder Ion in einem Kristallgitter, so enthält sein Hamiltonoperator einen Potenzialterm

$$\mathcal{H}_{pot} = V(\vec{r}),$$

wobei das Potenzial V die Symmetrie des Kristallgitters aufweist. Dabei spielt hier vor allem die Sitesymmetrie, also die lokale Symmetrie am Ort des Atoms eine Rolle. Die wichtigsten Symmetrieelemente sind hier meist diskrete Rotationsachsen C_n . Dies bedeutet, dass das Potenzial in sich selber übergeht wenn die Umgebung um den Winkel $\phi = \frac{2\pi}{n}$ rotiert wird.

Eine wichtige Konsequenz davon ist, dass in diesem Fall der Drehimpuls keine Erhaltungsgröße mehr ist. Dies sieht man daran, dass der Drehimpulsoperator nicht mehr mit dem Hamiltonoperator vertauscht. Würde er dies tun, so würde

$$e^{-iJ_\alpha\beta}\mathcal{H}e^{iJ_\alpha\beta} = \mathcal{H},$$

d.h. der Hamiltonoperator würde bei beliebigen Drehwinkeln β invariant bleiben. Da er dies nicht ist schließen wir, dass er nicht mit dem Drehimpuls vertauscht. Ein Eigenzustand des Drehimpulsoperators ist deshalb i.A. nicht gleichzeitig Eigenzustand des Hamiltonoperators. Die Eigenzustände haben deshalb keinen wohl definierten Drehimpuls

Die Cr^{3+} Ionen besitzen 3 3d-Elektronen. In freien Atomen sind die 5 d-Orbitale entartet. In einem Festkörper ist jedoch die Umgebung nicht mehr isotrop und die Energien der Orbitale deshalb nicht mehr gleich. Wir betrachten nun, wie sich die Energie dieser Orbitale verschiebt, wenn sie mit dem Feld wechselwirken, welches die benachbarten Ionen erzeugen. Als einfaches Modell beschreiben wir die benachbarten Atome als Punktladungen der Ladung $-Ze$ (wobei Z i.A. keine ganze Zahl ist).

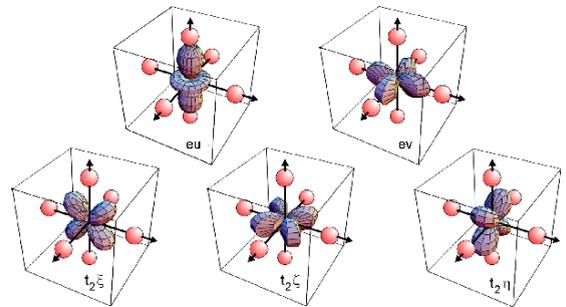


Abbildung 4.31: d-Orbitale im Rubin

Die Figur zeigt die d-Orbitale der Cr-Ionen bezüglich der benachbarten O-Ionen. Für diese Behandlung wurde zunächst eine oktaedrische Umgebung angenommen. Die e-Orbitale erfahren eine stärkere Abstoßung als die t_2 -Orbitale aufgrund ihrer höheren Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Ort der negativ geladenen Sauerstoff-Atome.

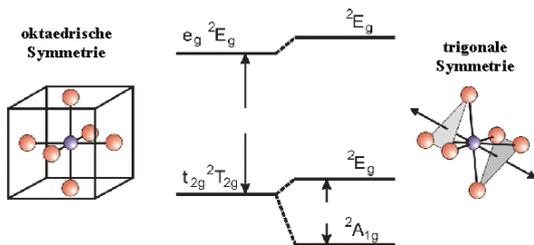


Abbildung 4.32: Verschiebung der Energieniveaus im Kristallfeld.

Aufgrund dieser unterschiedlichen Verschiebung der Energien spalten die Zustände im Kristallfeld auf. Aufgrund der trigonalen Verzerrung spalten auch die t_2 -Orbitale nochmals auf.

4.4.6 Elektron-Elektron Wechselwirkung

Die Orbitale beschreiben die Zustände von Elektronen, die voneinander unabhängig sind. Für die Gesamtenergie eines Atoms spielen jedoch auch die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen eine Rolle. Der elektronische Hamiltonoperator enthält dann die Terme

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_0(\vec{r}_i) + \sum_{i < j} \mathcal{H}'(\vec{r}_i, \vec{r}_j).$$

Hier stellt \mathcal{H}_0 den Eielektronen-Hamiltonoperator dar und $\mathcal{H}'(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ die Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen. Diese Wechselwirkung wird als kleine Störung von \mathcal{H}_0 behandelt.

Wenn wir die Zustandsfunktion des Gesamtsystems berechnen müssen wir Produkte der Zustände der Eielektronen bilden und dies antisymmetrisieren (z.B. über Slater-Determinanten). Bei der Produktbildung muss wie bei den Alkaliatomen die Vektoraddition der Drehimpulse berücksichtigt werden. Im Fall der drei besetzten d-Orbitale kann der Drehimpuls für parallele Spins maximal $L = 2 + 1 + 0 = 3$ betragen, d.h. der Zustand niedrigster Energie ist ein 4F -Zustand. Zustände, bei denen die Drehimpulse anders addiert werden haben höhere Energie, z.B. 4P , 2P .

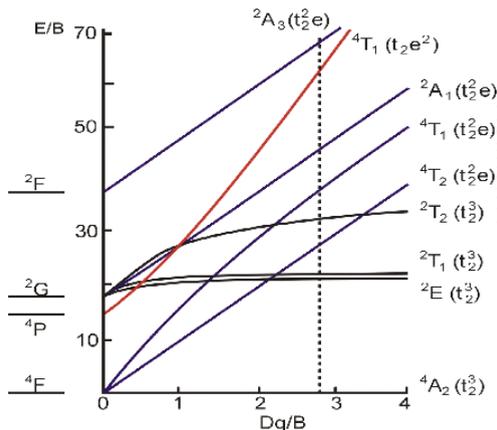


Abbildung 4.33: Energie der d^3 -Zustände als Funktion der Stärke der Kristallfeldaufspaltung.

Die resultierenden Zustände haben Energien, die einerseits von der Stärke der Wechselwirkung abhängen, andererseits von der Stärke der Kristallfeldaufspaltung. Der vertikale Strich zeigt den Wert für Rubin. Wie man erkennen kann reagieren nicht alle Zustände gleich stark auf das Kristallfeld. Insbesondere steigt die Energie derjenigen Zustände, die ein Elektron in einem e -Zustand haben (t_2^2e) stark an, während die Zustände die alle 3 Elektronen in den t -Zuständen haben (t_2^3), praktisch gleich bleibt (gegenüber dem Grundzustand). Dies führt dazu, dass die Reihenfolge der Zustände sich ändert.

Bei anderen Systemen kann dies auch zu einer Änderung des Grundzustandes führen. Das bekannteste Beispiel ist Fe^{3+} , ein System mit 5 d-Elektronen. Bei freien Ionen, resp. geringer Kristallfeldaufspaltung gilt die Hundsche Regel, nach der alle Spins parallel ausgerichtet sind und der Grundzustand hat den Gesamtspin $S = 5/2$ (high spin). Bei starker Kristallfeldaufspaltung wird es energetisch günstiger, 3 Elektronen in den energetisch niedrigeren Orbitalen unterzubringen. Damit sinkt der Gesamtspin auf $S = 1/2$ (low spin).

Die Berechnung der Übergangsamplituden erfolgt analog zum Eielektronen-Atom indem man den Dipoloperator in die Eigenbasis trans-

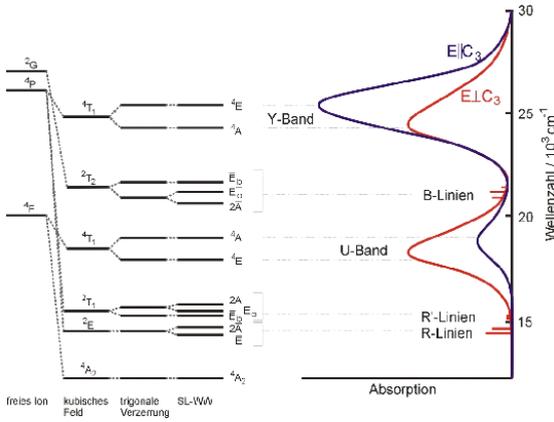


Abbildung 4.34: Spektrum von Rubin

formiert. In der Figur sind auch die Linienbreiten dargestellt. Diese hängen zum einen von der Übergangsstärke ab, zum anderen von der Empfindlichkeit der Energiedifferenzen bezüglich Kristallfeld-Verzerrungen: Eine hohe Empfindlichkeit (=steile Kurve in der Figur E vs. D) bedeutet, dass geringe Verzerrungen der Umgebung (z.B. durch Defekte) eine wesentliche Verschiebung der Übergangsenergie erzeugen. Im statistischen Mittel über den Kristall erzeugt dies eine breite Gesamtlinie.

4.4.7 Seltene Erden

Bei den seltenen Erden findet man eine ähnliche Situation wie bei den Übergangsmetallionen: in diesem Fall werden die höchsten besetzten und die niedrigsten unbesetzten Zustände durch teilweise besetzte f-Zustände gebildet. Der wichtigste Unterschied im Vergleich zu den Übergangsmetallen ist, dass in diesem Fall die Spin-Bahn Wechselwirkung wesentlich stärker ist als bei den Übergangsmetallionen. Das liegt vor allem daran, dass die Spin-Bahn Wechselwirkung mit zunehmender Kernladungszahl ansteigt.

Alle seltenen Erden weisen eine große Zahl von Zuständen auf, welche sich nur durch die unterschiedliche Besetzung der 4f Orbitale unterscheiden.

Als Beispiel betrachten wir Pr^{3+} . Dieses Ion besitzt 2 4f Elektronen. Gemäß den Hundschen Re-

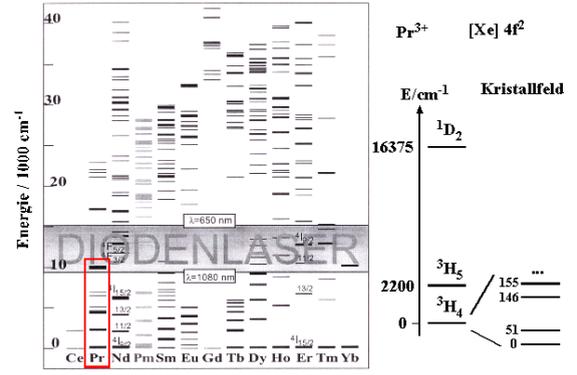


Abbildung 4.35: Energien von seltenen Erden, spezielle Pr^{3+} im Kristallfeld.

geln haben diese parallelen Spin, $S = 1$. Der maximale Bahndrehimpuls ist $3 + 2 = 5$, d.h. der Grundzustand ist ein 3H_4 Zustand, wobei wir auch die dritte Hundsche Regel berücksichtigen, $J = L - S$.

Der Grundzustand des freien Ions ist somit $2J + 1 = 9$ -fach entartet. Im Kristallfeld, welches z.B. im Gastkristall YAlO_3 eine niedrige Symmetrie aufweist, wird die Entartung dieser Zustände aufgehoben und die Zustände spalten auf.

4.4.8 Halbleiter

Zum Schluss soll noch ansatzweise der Fall eines Festkörpers mit Bandstruktur behandelt werden. Da Metalle und Isolatoren für optische Spektroskopie wenig interessant sind bleiben vor allem Halbleiter. Dabei diskutieren wir nicht den allgemeinen Fall, sondern lediglich der relativ einfache aber wichtige Fall von kubischer Symmetrie wie er z.B. in GaAs auftritt. In diesem Fall ist die Symmetrie hoch genug dass weiterhin Drehimpulserhaltung gilt, so dass die Auswahlregeln praktisch vom freien Atom übernommen werden können.

In GaAs hat das Valenzband p -Charakter, d.h. die Elektronen (und Löcher) im Valenzband besitzen einen Drehimpuls $L_v = 1$. Das Leitungsband hat s Charakter, d.h. die Elektronen besitzen $L_c = 0$. Unter Berücksichtigung des Spins er-

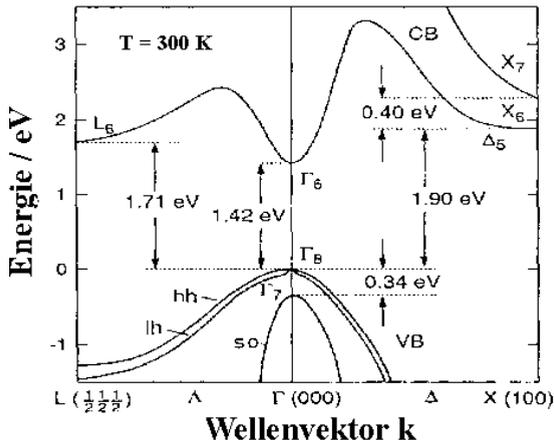


Abbildung 4.36: Bandstruktur von GaAs

hält man für das Valenzband die möglichen Drehimpulszustände $J_v = 1/2$ und $J_v = 3/2$. Die Spin-Bahn Wechselwirkung führt zu einer Aufspaltung, welche für GaAs 0.34 eV beträgt (für $k = 0$). Der $J = 1/2$ Zustand hat die niedrigere Energie und bildet ein zweifach entartetes Subband, während das obere Subband ($J = 3/2$) für $k = 0$ vierfach entartet ist.

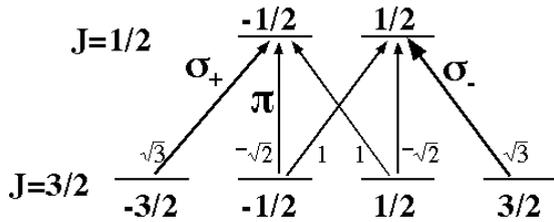


Abbildung 4.37: Übergangsstärken in GaAs.

Die Übergangsmatrixelemente sind praktisch identisch wie bei der D_2 Linie der Alkaliatome wenn man berücksichtigt dass hier der $J = 3/2$ Zustand unten und $J = 1/2$ oben liegt.