

7 Elektromagnetische Felder

7.1 Statische elektrische Felder

7.1.1 Dipolenergie

Wir ein äußeres Feld angelegt, dann verformt sich das atomare Potenzial.

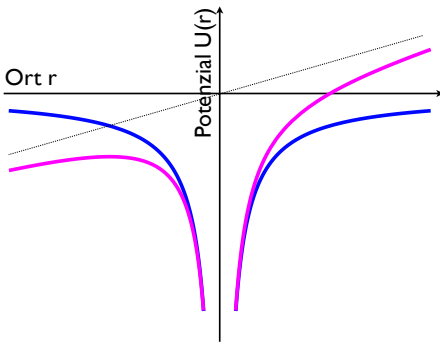


Abbildung 7.1: Effektives Potenzial ohne und mit äußerem Feld.

Wir können den zugehörigen Hamiltonoperator für ein Elektron (Ladung $-e$) schreiben als

$$\mathcal{H}' = -e\Phi(\vec{r}).$$

Für ein homogenes elektrisches Feld

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi(\vec{r}) \rightarrow \Phi(\vec{r}) = \Phi_0 - \vec{r} \cdot \vec{E}$$

gilt somit

$$\mathcal{H}' = e\vec{E} \cdot \vec{r}. \quad (7.1)$$

Hier wurde das Potenzial so normiert, dass $\Phi_0 = 0$. Ein Wasserstoffatom mit einer Ladung $+e$ im Ursprung des Koordinatensystems und einer Ladung $-e$ am Ort \vec{r} besitzt ein elektrisches Dipolmoment

$$\vec{\mu}_e = -e\vec{r}.$$

Damit können wir den Hamiltonoperator auch schreiben als

$$\mathcal{H}' = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{E},$$

in enger Analogie zur Energie des magnetischen Dipols oder zur Energie eines klassischen Dipols im elektrischen Feld.

Im Labor können relativ leicht statische elektrische Felder bis in den Bereich von 10^6 V/m erzeugt werden. Dies ist aber immer noch klein im Vergleich mit dem Feld, welches der Atomkern erzeugt: im Grundzustand des Wasserstoffatoms beträgt das Potenzial -13.6 eV, bei einem Abstand von $a_0 \approx 5 \cdot 10^{-11}$ m. Dies entspricht somit einer Feldstärke von $\approx 3 \cdot 10^{11}$ V/m. Lediglich in extrem starken Laserpulsen von wenigen fs Dauer können elektrische Feldstärken erzeugt werden, welche die internen atomaren Felder übertreffen. Für den hier diskutierten Fall statischer Felder sind wir in einem Bereich, in dem wir sehr gut Störungsrechnung verwenden dürfen.

7.1.2 Parität

Wir betrachten jetzt die Paritätsoperation

$$P : \vec{r} \rightarrow -\vec{r},$$

bei der alle Koordinaten am Ursprung invertiert werden. In Matrixschreibweise ist der entsprechende Operator

$$P = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Diese Operation entspricht nicht einer Rotation, was man z.B. aus der Determinante $|P| = -1$ ersieht. Der ungestörte Hamiltonoperator \mathcal{H}_0 des Wasserstoffatoms (5.1)

$$\mathcal{H}_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

ist invariant bezüglich der Paritätsoperation,

$$P \mathcal{H}_0 P^{-1} = \mathcal{H}_0$$

oder

$$[P, \mathcal{H}_0] = 0,$$

da sowohl der Betrag des Impulses wie auch der Betrag des Abstandes bei einer Inversion am Ursprung invariant bleiben. Es ist somit möglich, alle Eigenfunktionen des ungestörten Wasserstoffatoms auch als Eigenfunktionen des Paritätsoperators zu wählen.

Dies ist bei den in Kapitel 5.6 eingeführten Zuständen der Fall: Der Radialanteil ist invariant unter der Parität, d.h. seine Parität ist

$$P(R(r)) = +1.$$

Die Parität der Winkelfunktionen $Y_{\ell m}$ lässt sich z.B. aus der Darstellung in kartesischen Koordinaten ablesen:

ℓ	m	
1	0	z
1	± 1	$x \pm iy$
2	0	$3z^2 - r^2$
2	± 1	$z(x \pm iy)$
2	± 2	$(x \pm iy)^2$
ℓ	$\pm m$	$[z^{\ell-m}, z^{\ell-m-2}, \dots, r^2, r^4, \dots] \cdot (x \pm iy)^m$

Zustände mit Drehimpuls ℓ sind offenbar homogene Funktionen der Ordnung ℓ in den kartesischen Koordinaten. Die Paritätsoperation ändert sie somit um den Faktor $(-1)^\ell$, d.h. Zustände mit geradem Drehimpuls ℓ haben gerade Parität, Zustände mit ungeradem Drehimpuls ungerade Parität.

Verwenden wir Kugelkoordinaten

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$$

ist die Parität

$$\begin{aligned} P\Psi(r, \theta, \varphi) &= \Psi(r, \pi - \theta, \varphi + \pi) \\ &= R(r)Y_{\ell m}(\pi - \theta, \varphi + \pi) \\ &= R(r)(-1)^\ell Y_{\ell m}(\theta, \varphi). \end{aligned}$$

Somit bestimmt der Bahndrehimpuls ℓ die Parität der Wellenfunktion.

Allgemein ist die Parität eines Produktes von Funktionen gleich dem Produkt der Paritäten,

$$P[RY] = P[R]P[Y]$$

und somit ist die Parität der Wasserstofforbitale nur vom Drehimpuls bestimmt: und

$$P|n\ell\rangle = (-1)^\ell |n\ell\rangle.$$

7.1.3 Parität und Dipolmoment

Der Störoperator (7.1) für die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld ist ungerade bezüglich der Paritätsoperation, da

$$P\mathcal{H}'P^{-1} \propto P\vec{r}P^{-1} = -\vec{r}.$$

Damit das Integral

$$\langle \Psi_2 | \mathcal{H}' | \Psi_1 \rangle = \iiint \Psi_2^* \mathcal{H}' \Psi_1$$

nicht verschwindet, muss die Parität des Integranden gerade sein, falls alle Faktoren eine feste Parität besitzen. Da $P[\mathcal{H}'] = -1$ müssen somit die Paritäten von Ψ_1 und Ψ_2 unterschiedlich sein,

$$P[\Psi_1]P[\Psi_2] = -1.$$

Da bei Diagonalelementen immer beide Zustände die gleiche Parität haben, sofern die Parität erhalten bleibt, folgt, dass diese verschwinden müssen,

$$\langle \Psi | \mathcal{H}' | \Psi \rangle = 0.$$

Formell können wir dies auch berechnen, indem wir in

$$\langle n\ell m | \mathcal{H}' | n\ell m \rangle$$

jeweils den Einheitsoperator P^2 einfügen und verwenden $(-1)^{2\ell} = 1$:

$$\begin{aligned} \langle n\ell m | \mathcal{H}' | n\ell m \rangle &= \langle n\ell m | P\mathcal{H}'P^{-1} | n\ell m \rangle \\ &= \langle n\ell m | -\mathcal{H}' | n\ell m \rangle = 0. \end{aligned}$$

Damit verschwindet das statische Dipolmoment $\vec{\mu}_e = -e\vec{r}$ von nicht entarteten Atomen und ein elektrisches Feld erzeugt in erster Ordnung keine Verschiebung der Energie von nicht-entarteten atomaren

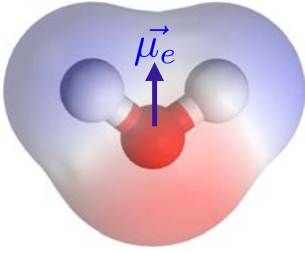


Abbildung 7.2: Statisches Dipolmoment eines Wassermoleküls.

Zuständen. Man sagt, der lineare Stark Effekt verschwindet.

Das gleiche gilt nicht bei Molekülen oder Festkörpern: dort haben im Allgemeinen die Systeme keine definierte Parität und können somit ein endliches statisches Dipolmoment besitzen. Das Wassermolekül H_2O , z.B., besitzt ein statisches Dipolmoment $\mu_u = 6.2 \cdot 10^{-30}$ Cm.

7.1.4 Außerdiagonalelemente

Die Matrixelemente können auch zwischen Zuständen unterschiedlicher Parität verschwinden. Weitere Auswahlregeln folgen aus den Vertauschungsrelationen mit dem Drehimpuls. Wir betrachten dafür ein Feld, welches parallel zur z -Achse angelegt ist, so dass

$$\vec{r} \cdot \vec{E} \rightarrow zE$$

wird und verwenden

$$[L_z, \mathcal{H}'] = eE[L_z, z] = 0 :$$

$$\langle \ell m | L_z, \mathcal{H}' | \ell' m' \rangle = \hbar(m - m') \langle \ell m | \mathcal{H}' | \ell' m' \rangle = 0.$$

Damit diese Gleichung erfüllt ist, muss entweder das Matrixelement $\langle \ell m | \mathcal{H}' | \ell' m' \rangle$ verschwinden, oder

$$\Delta m = m - m' = 0$$

sein.

Nicht verschwindende Matrixelemente von z können also z.B. zwischen den Zuständen $\ell = 0, m = 0$ und $\ell = 1, m = 0$ existieren oder $\ell = 1, m = -1$ und $\ell = 2, m = -1$.

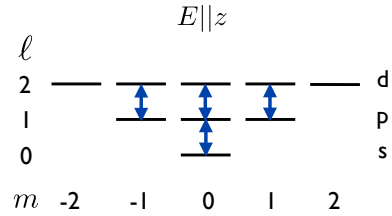


Abbildung 7.3: Außerdiagonalelemente des Dipoloperators.

7.1.5 Entartete Zustände

Wir betrachten jetzt einen Satz von entarteten Zuständen $\{\Psi_k\}$ des ungestörten Hamiltonoperators. Haben die Zustände feste Parität, so gilt auch hier

$$\langle \Psi_k | \mathcal{H}' | \Psi_k \rangle = 0 \quad \forall k.$$

Dies gilt insbesondere für Zustände mit dem gleichen Drehimpuls ℓ . Somit führt das elektrische Feld in erster Ordnung nicht zu einer Aufspaltung von entarteten Drehimpulszuständen mit gleichen ℓ und unterschiedlichen m .

Es ist jedoch auch möglich, dass $\{\Psi_k\}$ Zustände mit unterschiedlicher Parität enthält. Ein Beispiel beim Wasserstoff sind die Zustände mit $n > 1$, welche ohne Berücksichtigung der Feinstruktur n^2 -fach entartet sind und jeweils Zustände mit unterschiedlichem Drehimpuls ℓ und damit unterschiedlicher Parität enthalten.

Wie in der Störungsrechnung diskutiert wurde, muss in diesem Fall der Stör-Hamiltonoperator \mathcal{H}' für diesen Unterraum diagonalisiert werden. Wir beschränken uns hier auf den Fall, dass das Feld entlang der z -Achse orientiert ist, d.h. $\vec{r} = (0, 0, z)$. Wie wir bereits gesehen haben, müssen dafür die Paritäten der beteiligten Zustände unterschiedlich sein. Für z muss außerdem $\Delta m = m_1 - m_2 = 0$ sein. Somit verschwinden alle Matrixelemente außer denjenigen zwischen Ψ_{200} und Ψ_{210} :

	ℓ	0	1	1	1
ℓ'	$m \setminus m'$	0	-1	0	1
0	0	0	0	\mathcal{H}'_{01}	0
1	-1	0	0	0	0
1	0	\mathcal{H}'_{10}	0	0	0
1	1	0	0	0	0

Wegen der Hermitizitätsbedingung $\mathcal{H}'_{10} = \mathcal{H}'_{10*}$ bleibt somit nur ein Element zu berechnen. Wir können dieses z.B. ausrechnen aus der expliziten Form der entsprechenden Wasserstofforbitale, und erhalten

$$\mathcal{H}'_{01} = \langle \Psi_{200} | z | \Psi_{210} \rangle = eE \iiint \Psi_{200}^* z \Psi_{210} dV.$$

Wir setzen die Ausdrücke

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi)$$

aus Kap. 5.6 und $z = r \cos \theta$ ein und erhalten

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'_{01} &= eE \int_0^\infty 2 \left(\frac{1}{2a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{r}{2a_0} \right) \\ &\cdot e^{-r/2a_0} r \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{2a_0} \right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \\ &\cdot r^2 dr \int Y_{00} \cos \theta Y_{10} d\Omega. \end{aligned}$$

Mit einigen Zwischenstufen wird daraus

$$\mathcal{H}'_{01} = -3eEa_0.$$

Somit hat der Störoperator in diesem 2-dimensionalen Unterraum die Form

$$\mathcal{H}' = -3eEa_0 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Damit diagonalisieren wir

$$\begin{pmatrix} 0 & \mathcal{H}'_{01} \\ \mathcal{H}'_{01} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = \Delta \mathcal{E}_{St} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix},$$

z.B. indem wir die Säkulargleichung

$$\left| \begin{pmatrix} -\Delta \mathcal{E}_{St} & \mathcal{H}'_{01} \\ \mathcal{H}'_{01} & -\Delta \mathcal{E}_{St} \end{pmatrix} \right| = 0$$

lösen. Daraus folgen die Eigenwerte

$$\lambda_{1,2} = \pm 3eEa_0$$

und die Eigenvektoren

$$\Psi_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{200} \pm \Psi_{210}).$$

Bei diesen Zuständen hängt die Energie somit linear von der Feldstärke ab. Man bezeichnet dies deshalb als linearen Stark Effekt. Die beiden Zustände $\Psi_{21\pm 1}$ sind orthogonal zu diesen beiden Zuständen und koppeln nicht an das elektrische Feld. Somit werden im elektrischen Feld die $n = 2$ Zustände insgesamt in drei Energien aufgespalten, welche proportional zu $(-1, 0, +1)E$ sind.

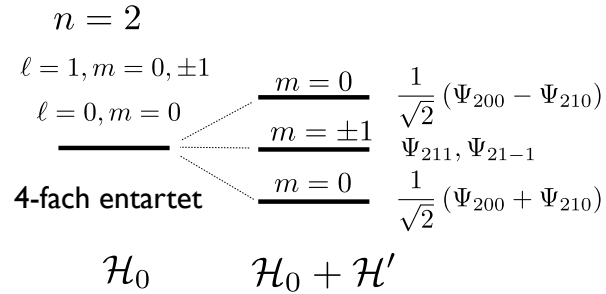


Abbildung 7.4: Stark-Aufspaltung der entarteten Zustände im Wasserstoffatom mit $n = 2$.

Abb. 7.4 zeigt schematisch die Niveaufspaltung für die entarteten $n = 2$ Zustände im elektrischen Feld. Es verhält sich wie ein Atom mit einem elektrischen Dipolmoment der Stärke $\mu = 3ea_0$, das sich parallel oder antiparallel zum Feld einstellt. Für den speziellen Fall des Wasserstoffs, wo die Energie der Zustände nicht vom Drehimpuls ℓ abhängt und die Zustände ohne Feld somit entartet sind, erhält man damit einen Effekt, welcher linear in der Feldstärke ist.

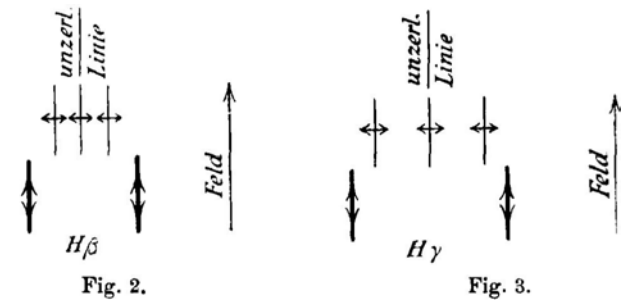


Abbildung 7.5: Aufspaltungen von zwei Balmer-Linien des Wasserstoffatoms (J. - Stark, Annalen der Physik 348, 965 (1914).).

Dieser Effekt wurde 1913 von Johannes Stark an Wasserstoff und Helium gemessen und trägt deshalb seinen Namen.

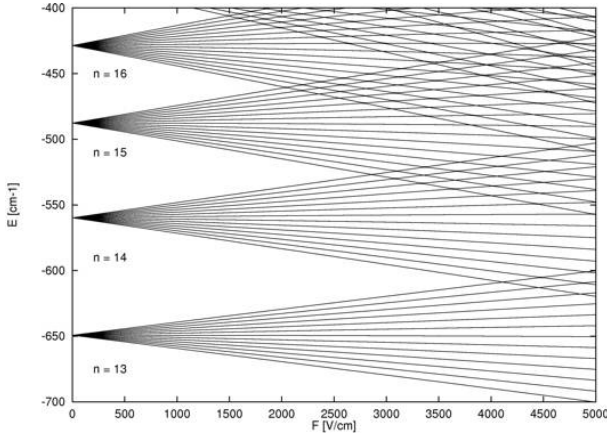


Abbildung 7.6: Stark Effekt bei Rydberg Zuständen (gerechnet).

Bei Zuständen mit $n > 2$ wird die Zahl der Zustände entsprechend größer. Außerdem wird das Dipolmoment größer, da die Bahnradien größer sind: sie nehmen $\propto n^2$ zu. Hier werden offenbar die Grenzen der Anwendbarkeit der Störungsrechnung erreicht.

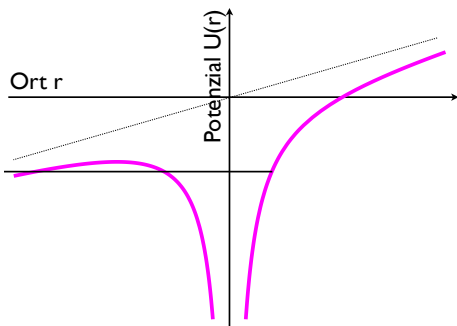


Abbildung 7.7: Ionisation von Rydberg Atomen in einem elektrischen Feld.

Der große Stark Effekt bei Rydberg Zuständen führt u.a. dazu, dass Rydberg-Zustände in einem statischen elektrischen Feld relativ leicht ionisierbar sind.

Dies wird z.B. bei Detektoren verwendet, welche einzelne Atome in elektronisch angeregten Zuständen detektieren können.

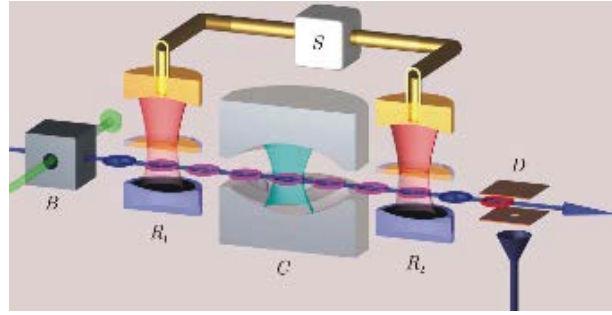


Abbildung 7.8: Experiment mit Rydberg Atomen und einem Feld-Ionisations-Detektor (Nature 446, 297 (2007)).

7.1.6 Quadratischer Stark Effekt

Sind die Zustände nicht entartet, so verschwindet der Einfluss elektrischer Felder in erster Ordnung. Wir erhalten aber einen Effekt, der quadratisch in der Feldstärke ist aus der Störungsrechnung 2ter Ordnung für nicht entartete Zustände zu

$$\Delta \mathcal{E}_n = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle k | \mathcal{H}' | n \rangle|^2}{\mathcal{E}_n^0 - \mathcal{E}_k^0}.$$

Wir können dies auch schreiben als

$$\Delta \mathcal{E}_n = \sum_{k \neq n} \frac{\langle n | \mathcal{H}' | k \rangle \langle k | \mathcal{H}' | n \rangle}{\mathcal{E}_n^0 - \mathcal{E}_k^0} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 E_i \alpha_{ij} E_j.$$

Hier stellt

$$\alpha_{ij} = -2e^2 \sum_{k \neq n} \frac{\langle n | \vec{r} | k \rangle_i \langle k | \vec{r} | n \rangle_j}{\mathcal{E}_n^0 - \mathcal{E}_k^0} \quad i, j = \{x, y, z\}$$

die Polarisierbarkeit dar und E_i die Komponenten des elektrischen Feldes. Die Polarisierbarkeit (α_{ij}) ist im Allgemeinen ein Tensor. Atome sind jedoch sphärisch symmetrisch und der Tensor somit isotrop,

$$\alpha_{ij} = \alpha_0 \delta_{ij}.$$

Damit wird die quadratische Stark-Verschiebung

$$\Delta \mathcal{E}_n = -\frac{\alpha_0}{2} \vec{E}^2.$$

Dieser Befund kann so interpretiert werden, dass in nicht-entarteten Zuständen das Feld erst einen Dipol

$$\vec{\mu}_{ind} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E}$$

induziert, dessen Stärke proportional zur Polarisierbarkeit und zur Stärke des Feldes ist. Die Wechselwirkung des Dipols mit dem Feld ergibt somit einen Beitrag zur Energie, der quadratisch mit dem Feld ansteigt.

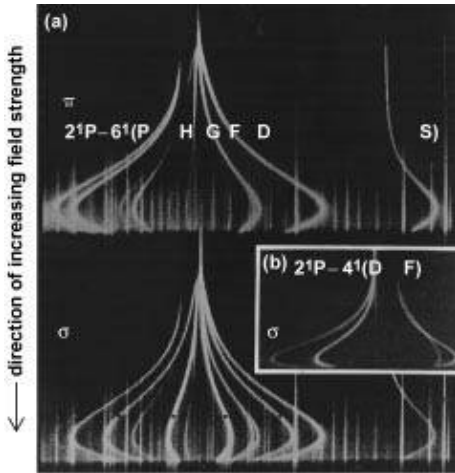


Abbildung 7.9: Stark Effekt in He für Feldstärken im Bereich 0-85 kV/cm.

Misst man den Stark Effekt über einen weiten Bereich von Feldstärken, so findet man im Allgemeinen weder einen rein linearen noch einen rein quadratischen Effekt, da die Abstände zwischen den Zuständen variieren. Dies ist in Abb. 7.9 gezeigt (von [http://www.accessscience.com/content/Stark effect/651800](http://www.accessscience.com/content/Stark%20effect/651800)).

Messungen des quadratischen Stark Effektes ergeben Messwerte, welche in Übereinstimmung mit den quantenmechanischen Rechnungen sind, aber nicht mit den Rechnungen auf der Basis der Bohr-Sommerfeld Theorie. Der lineare Stark Effekt kann hingegen gut mit der Bohr-Sommerfeld Theorie erklärt werden.

7.1.7 Stark Effekt in Festkörpern

In Festkörpern ohne Inversionszentrum bestehen im Allgemeinen permanente elektrische Dipolmomente. Hier gibt es deshalb auch lineare Effekte des elektrischen Feldes.

Effekte, die eng mit den hier diskutierten verwandt sind, findet man bei sogenannten künstlichen Atomen. Dazu werden Ladungsträger durch effektive

Potenziale lokalisiert. Werden positive und negative Ladungsträger im gleichen Potenzialtopf festgehalten, so entsteht eine Art künstliches Atom, welches als Exciton bezeichnet wird.

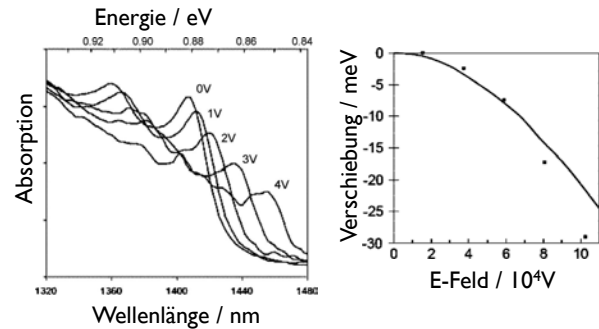


Abbildung 7.10: Stark Effekt von Excitonen in Ge / SiGe Quantenfilmen.

Dieser Effekt wird z.B. benutzt, um Schalter oder Modulatoren für Licht zu bauen.

7.2 Elektromagnetische Wellen

7.2.1 Absorption und Dispersion

Wir betrachten als nächstes die Wechselwirkung von elektromagnetischen Wellen, insbesondere Licht, mit atomaren oder molekularen Systemen. Wie man aus Experimenten weiss, kann Licht von Atomen oder Molekülen absorbiert und emittiert werden. Dabei ist die Stärke der Wechselwirkung stark von der Wellenlänge, respektive der Frequenz des elektromagnetischen Feldes abhängig. Man findet diskrete Frequenzen, bei denen die Absorption und Emission maximal werden. Bei den gleichen Frequenzen ändert sich der Brechungsindex des Materials auf eine charakteristische Weise.

Die erste mikroskopische Theorie, welche die Frequenzabhängigkeit der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie beschreiben konnte, ist die Lorentz-Lorenz Theorie der Dispersion. Sie wurde kurz nach der Entwicklung der Maxwell'schen Gleichung hergeleitet und im Jahr nach Maxwell's Tod (Nov. 1879) publiziert, und zwar von zwei fast gleichnamigen Physikern unabhängig voneinander

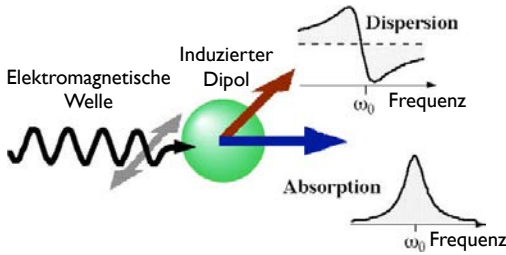


Abbildung 7.11: Klassisches Modell der Wechselwirkung zwischen einem Atom und einer elektromagnetischen Welle.

entwickelt. (H. A. Lorentz, "Über die Beziehung zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes und der Körperdichte", Ann. Phys. Chem. **9**, 641 (1880); L. Lorentz, "Über die Refraktionsconstante", Wiedem. Ann. **11**, 70 (1881)). Die Theorie behandelt das Material als eine Ansammlung von schwingungsfähigen elektrischen Dipolen. Dieses Bild wird auch heute noch benutzt, obwohl sich die formale Beschreibung geändert hat. Diese Theorie leistet grob zusammengefasst folgendes:

- sie berechnet die Polarisierbarkeit α aus der mikroskopischen Beschreibung des Materials.
- aus der Polarisierbarkeit α erhält man Absorption und Brechung des Mediums.

7.2.2 Bewegungsgleichung

Wir betrachten nur die Kopplung an die elektrische Komponente der elektromagnetischen Welle, da diese im Vergleich zur magnetischen Kopplung um den Faktor $(\alpha/2)^2$ stärker ist. Die magnetische spielt deshalb praktisch nur dann eine Rolle, wenn die elektrische Wechselwirkung verschwindet, z.B. aus Symmetriegründen.

Da wir resonante Effekte eines zeitabhängigen elektrischen Feldes betrachten, schreiben wir für die Amplitude des Feldes $E_0 e^{i\omega t}$, wobei E_0 die komplexe Amplitude des monochromatischen Feldes mit der Frequenz ω darstellt.

Um sich diesen schwingenden Dipol vorzustellen, kann man z.B. von einem atomaren System ausgehen. Aufgrund der höheren Masse ($m_p/m_e = 1836$) bleibt der Kern im Wesentlichen am Ort, während

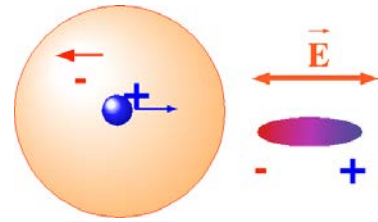


Abbildung 7.12: Dipol in einem oszillierenden Feld.

das Elektron sich im elektrischen Feld bewegt. Wir benutzen ein eindimensionales Koordinatensystem, dessen Ursprung im Kern liegt und schreiben die Bewegungsgleichung für den Ort des Elektrons als

$$F = m\ddot{x} = -fx - eE_0 e^{i\omega t} - 2\gamma m\dot{x},$$

wobei f eine Kraftkonstante darstellt, m die Masse, $-e$ die Ladung des Elektrons und γ eine phänomenologische Dämpfungskonstante. Der erste Term stellt die rücktreibende Wirkung des Coulomb-Potenzials des Kerns dar. Wir nehmen an, dass das Potenzial quadratisch verläuft, was in der Umgebung des Gleichgewichts immer möglich ist. Der Kopplungsterm mit dem äußeren Feld entspricht der Kraft auf ein Elektron in einem äußeren Feld. Der geschwindigkeitsproportionale Dämpfungsterm hängt mit der Abstrahlung von Energie zusammen. Dass er existieren muss kann man sich so plausibel machen, dass sonst die Schwingungsamplitude divergieren würde ("Resonanzkatastrophe").

7.2.3 Lösung

Wie aus der Theorie des gedämpften harmonischen Oszillators bekannt ist, hat die stationäre Lösung die Form

$$x(t) = x_0 e^{i\omega t}.$$

x_0 stellt somit die Amplitude der stationären Lösung dar.

Wir setzen diesen Ansatz in die Bewegungsgleichung ein, eliminieren den zeitabhängigen Phasenterm und erhalten

$$-m\omega^2 x_0 = -fx_0 - 2i\gamma m\omega x_0 - eE_0.$$

Mit der Resonanzfrequenz

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{f}{m}}$$

wird die Amplitude somit

$$x_0 = \frac{eE_0}{m} \frac{1}{\omega^2 - \omega_0^2 - 2i\gamma\omega}$$

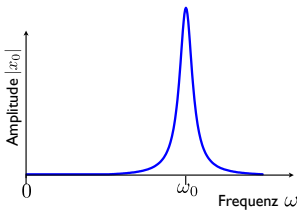


Abbildung 7.13: Verhalten der Amplitude für $\omega \approx \omega_0$.

Von praktischem Interesse ist vor allem der Fall $\gamma \ll \omega_0$. Dann wird der Nenner sehr klein für $\omega \rightarrow \omega_0$, d.h. die Amplitude wird bei dieser Frequenz resonant verstärkt.

7.2.4 Resonanzlinien

Wir beschränken die Diskussion auf den fast-resonanten Fall, wo die Frequenz ω des Feldes nahe bei der Resonanzfrequenz ω_0 des Systems liegt. Außerdem schreiben wir die Frequenz des Feldes als eine Summe aus Resonanzfrequenz und Verstimmung Δ ,

$$\omega = \omega_0 + \Delta,$$

so dass

$$x_0 = \frac{eE_0}{m} \frac{1}{(\omega_0 + \Delta)^2 - \omega_0^2 - 2i\gamma(\omega_0 + \Delta)}$$

Wir betrachten kurz typische Größenordnungen dieser Variablen für den Fall freier Atome. Für optische Frequenzen sind $\omega, \omega_0 \approx 10^{15} s^{-1}$, $\gamma \approx 10^7 s^{-1}$.

Es ist deshalb sinnvoll, für die weitere Betrachtung die Näherung $\omega_0 \gg \Delta, \gamma$ zu machen und Terme mit Δ^2 oder $\Delta\gamma$ zu vernachlässigen. Damit erhalten wir

einen vereinfachten Ausdruck für die stationäre Amplitude:

$$x_0 = \frac{eE_0}{2m\omega_0} \frac{1}{\Delta - i\gamma} = \frac{eE_0}{2m\omega_0} \frac{\Delta + i\gamma}{\Delta^2 + \gamma^2}$$

Die Amplitude ist somit komplex. Auf der Resonanz ($\Delta = 0$) verschwindet der Realteil,

$$x_0(\Delta = 0) = i \frac{eE_0}{2m\gamma\omega_0}$$

Der Dipol ist somit 90 Grad außer Phase zur anregenden Welle.

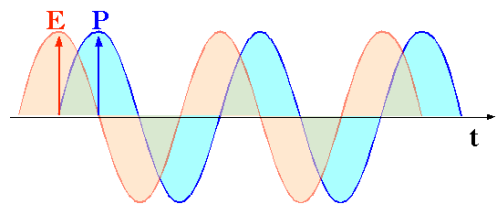


Abbildung 7.14: Polarisation und Feld bei resonanter Anregung.

7.2.5 Optische Polarisation

Diese oszillierenden Elektronen erzeugen somit ein Dipolmoment

$$\vec{\mu}_e = \alpha \vec{E} = -ex_0 \vec{n},$$

mit \vec{n} als Einheitsvektor in Feldrichtung.

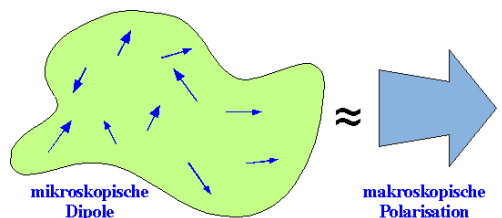


Abbildung 7.15: Mikroskopische Dipole und makroskopische Polarisation.

In einem homogenen Medium erzeugen diese induzierten Dipole eine makroskopische Polarisation

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_e^{(i)}$$

In der Maxwell Theorie wird diese geschrieben als

$$\vec{P}_\omega = (\epsilon - 1)\epsilon_0\vec{E}_\omega = \chi\epsilon_0\vec{E}_\omega.$$

Der Index ω gibt an, dass diese Polarisation mit der Frequenz ω der einfallenden Welle oszilliert. Gleichzeitig muss sie mit den mikroskopischen Dipolen verbunden sein über

$$\vec{P}_\omega = N\vec{\mu}_e = -Nex_0\vec{n}.$$

N stellt die Dichte der atomaren Dipole dar.

Da die Polarisation proportional zur Feldstärke der einfallenden Welle ist, ist die sinnvollere Größe die Proportionalitätskonstante, welche als optische Suszeptibilität bezeichnet wird:

$$\chi = \frac{\vec{P}_\omega}{\epsilon_0\vec{E}_\omega} = -\frac{Ne^2}{2m\epsilon_0\omega_0} \frac{\Delta + i\gamma}{\Delta^2 + \gamma^2}.$$

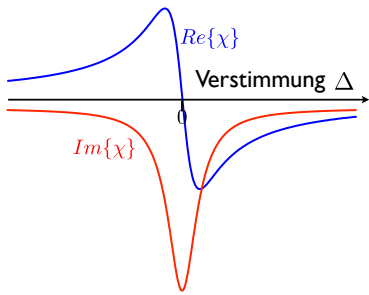


Abbildung 7.16: Realteil und Imaginärteil der Suszeptibilität als Funktion der Verstimmung.

Der Realteil dieser Funktion ist offenbar antisymmetrisch bezüglich Δ , d.h. er ändert das Vorzeichen bei $\Delta = 0$. Der Imaginärteil weist bei $\Delta = 0$ das Betragmaximum auf und ist symmetrisch bezüglich der Verstimmung.

7.2.6 Lebensdauer

Aus der klassischen Elektrodynamik berechnet man die emittierte Leistung von Antennen, wie z.B. Hertz'schen Dipolen, mit Hilfe der Larmorformel

$$P_{rad} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{3c^3} \ddot{r}^2.$$

Hier stellt \ddot{r} die Beschleunigung der Ladung $\pm e$ dar. Wir schreiben die Beschleunigung als

$$\ddot{r} = \omega_{if}^2 r_{if}$$

mit ω_{if} als der Übergangsfrequenz und r_{if} als dem Übergangsdipol dividiert durch die Ladung. Dann wird ein elementarer Dipol die Energie $\hbar\omega_{if}$ innerhalb einer Zeit

$$\tau_{if} = \frac{\hbar\omega_{if}}{P_{rad}} = \frac{\hbar6\pi\epsilon_0c^3}{e^2\omega_{if}^3r_{if}^2}$$

abstrahlen. Bis auf einen Faktor 2 ist dies gerade das Resultat, das auch eine quantenmechanische Rechnung ergibt. Das Inverse davon ist die Zerfallsrate

$$\gamma_{if} = \frac{e^2|r_{if}|^2\omega_{if}^3}{3\pi\hbar\epsilon_0c^3},$$

mit der der angeregte Zustand zerfällt. Diese wurde von Einstein als "A-Koeffizient" A_{if} für die spontane Emission hergeleitet. Interessant sind hier vor allem zwei Punkte: die Emissionsrate ist proportional zum Quadrat des Dipolmomentes und zur dritten Potenz der Übergangsfrequenz. Die Proportionalität zum Quadrat des Dipolmomentes wird im Rahmen der zeitabhängigen Störungsrechnung für die quantenmechanische Beschreibung begründet: wir werden sie dort als "Fermi's goldene Regel" kennenlernen.

Die Lebensdauer ist das Inverse der Emissionsrate sofern der angeregte Zustand i nur in den einen Zustand f zerfallen kann. Im allgemeineren Fall muss über alle Zerfallskanäle addiert werden,

$$\frac{1}{\tau} = \sum_f \gamma_{if}.$$

7.3 Quantenmechanische Beschreibung

7.3.1 Modellannahmen

Bei der quantenmechanischen Beschreibung beschränken wir uns auf die Frage, ob ein System überhaupt Licht absorbieren oder emittieren kann. Wir

beschreiben also an dieser Stelle nicht die bereits diskutierten Effekte wie Absorption und Dispersion, welche sich durch die Berücksichtigung der Quantenmechanik nicht wesentlich ändern.

Die wichtigsten Aspekte, die durch die Quantenmechanik besser beschrieben werden, sind einerseits die Positionen und Stärken der Resonanzlinien, welche von der alten Theorie überhaupt nicht vorhergesagt werden konnten, und andererseits die Tatsache, dass spontane Übergänge zwischen den stationären Zuständen stattfinden.

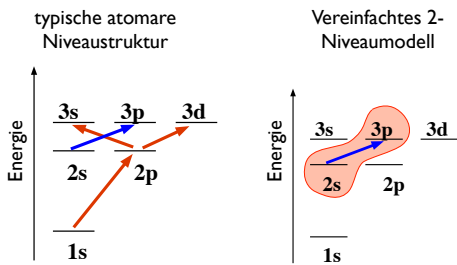


Abbildung 7.17: Modellierung eines Atoms als Zweiniveausystem.

Eine vollständige quantenmechanische Beschreibung auch nur des atomaren Systems wäre viel zu schwierig: es besteht aus einer unendlichen Reihe von gebundenen Zuständen und zusätzlich einem Kontinuum von nicht gebundenen Zuständen. Man macht deshalb hier eine radikale Vereinfachung und betrachtet meist nur ein Paar von Zuständen, zwischen denen ein Übergang stattfindet. Die beiden Zustände sollen sich durch ihre Energie unterscheiden. Wir reduzieren das System somit auf einen zweidimensionalen Hilbertraum. Die relevanten Operatoren in diesem Hilbertraum können mit Hilfe von Pauli-Matrizen geschrieben werden. Der Hamiltonoperator wird dann zu

$$\mathcal{H}_{atom} = -\frac{\hbar}{2} \omega_0 \sigma_z.$$

Hier bezeichnet $\hbar\omega_0$ die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen und σ_z die z-Komponente der Pauli-Operatoren. Der positive Eigenwert von σ_z gehört somit zu $|g\rangle = |\uparrow\rangle$. Der Ursprung für die Energieachse wurde für das 2-Niveauatom so gewählt, dass er in der Mitte zwischen den beiden Zuständen

liegt. Dies hat keine tiefere Bedeutung, vereinfacht aber die weiteren Rechnungen.

7.3.2 Quantisierung des Feldes

Die Herleitung der Operatordarstellung für das elektrische Feld ist aufwändiger; es kann nicht durch einen einzelnen Operator ausgedrückt werden. Statt dessen zerlegt man das Feld in eine unendliche Summe von Moden, welche einzeln quantisiert werden. Jede einzelne Mode entspricht einem harmonischen Oszillator. Eine vollständig quantenmechanischer Formalsimus für die Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Atom und Strahlungsfeld ist deshalb bei weitem nicht trivial und kann im Rahmen dieser Vorlesung nicht behandelt werden.

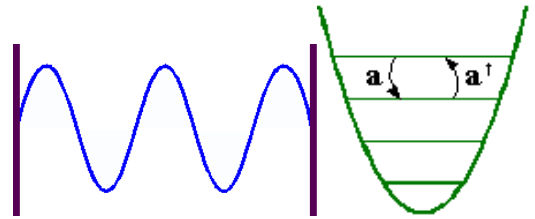


Abbildung 7.18: Einzelne Resonatormode als quantenmechanischer harmonischer Oszillator.

Es gibt jedoch eine vereinfachte Form, die es erlaubt, analytische Resultate zu erhalten und trotzdem einige wesentliche Aspekte der Wechselwirkung exakt beschreibt. Dazu vernachlässigt man sämtliche Moden außer einer. Eine einzelne Mode ist ein relativ leicht zu beschreibendes Objekt. Das entsprechende Modell wird als Jaynes-Cummings Modell bezeichnet.

Die formale Behandlung ist identisch mit der eines harmonischen Oszillators. Die relevanten Operatoren können als Funktion der Auf- und Absteigeoperatoren a^\dagger und a geschrieben werden. Die Energie des Feldes ist deshalb

$$\mathcal{H}_{Feld} = \hbar\omega_L \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right).$$

Wie beim harmonischen Oszillator stellt das Produkt $a^\dagger a$ aus Auf- und Absteigeoperator die Anzahl

der Photonen dar und wird deshalb auch als ‘Zahl-Operator’ bezeichnet. ω_L stellt die Frequenz des optischen Feldes dar; somit ist $\hbar\omega_L$ die Energie eines einzelnen Photons. Das elektrische Feld dieser Mode ist proportional zu

$$E \propto a^\dagger + a.$$

Wir finden hier eine interessante Parallele zum Atom: dort verschwinden die Diagonalelemente des elektrischen Dipoloperators, hier diejenigen des elektrischen Feldes.

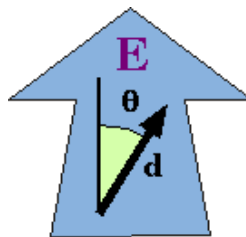


Abbildung 7.21: Dipol im elektrischen Feld.

7.3.3 Wechselwirkung

Wie schon beim Stark Effekt diskutiert, kann die Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Feld und dem Atom geschrieben werden als

$$\mathcal{H}_{ww} = -\vec{E} \cdot \vec{\mu}_e.$$

Die Diagonalelemente des Dipoloperators verschwinden,

$$\langle e | \vec{r} | e \rangle = \langle g | \vec{r} | g \rangle = 0.$$

Dagegen nehmen wir an, dass die Außerdiagonalelemente nicht verschwinden.

$$-e \langle e | \vec{r} | g \rangle = -e \langle g | \vec{r} | e \rangle^* = \mu_e.$$

Hier wurde nur die Komponente in Richtung des Feldes der betrachteten Mode berücksichtigt, da die anderen beiden zum Hamiltonoperator nicht beitragen. Wir können die Phase der beiden Zustände so wählen dass die Matrixelemente reell werden. Der Dipoloperator ist dann proportional zur x -Komponente der Pauli Matrizen $\sigma_x = (\sigma_+ + \sigma_-)$ und kann geschrieben werden als

$$\hat{\mu}_e = \mu_e (\sigma_+ + \sigma_-).$$

Der Feldoperator ist für eine einzelne Mode proportional zur Summe eines Aufsteige- und eines Absteigeoperators

$$E \propto a + a^\dagger.$$

Damit können wir den Wechselwirkungsoperator schreiben als

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ww} &= \hbar\omega_1 (a + a^\dagger) (\sigma_+ + \sigma_-) \\ &= \hbar\omega_1 (a\sigma_+ + a\sigma_- + a^\dagger\sigma_+ + a^\dagger\sigma_-), \end{aligned}$$

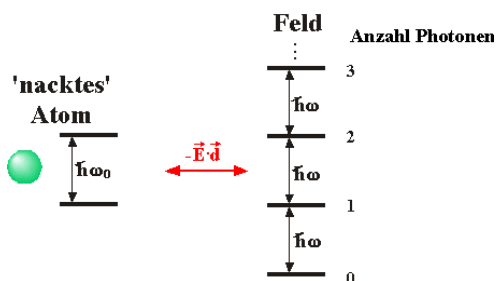


Abbildung 7.19: Das Jaynes-Cummings - Modell.

Damit haben wir die beiden Bestandteile des Jaynes-Cummings Modells diskutiert. Es beinhaltet auf der materiellen Seite ein sogenanntes ‘nacktes’ Atom, mit zwei möglichen Zuständen. Auf der anderen Seite ist das Strahlungsfeld, welches wir auf eine einzelne Mode reduziert haben. Diese besitzt eine unendliche Reihe von Zuständen, welche wie bei einem harmonischen Oszillator äquidistant sind.

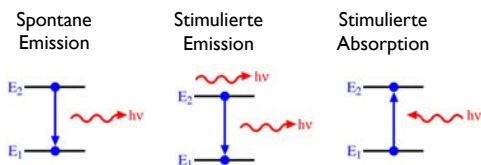


Abbildung 7.20: Die relevanten Prozesse bei der Wechselwirkung zwischen Atom und Licht.

Im Folgenden diskutieren wir die Wechselwirkung zwischen diesen beiden Teilen - die elektrische Dipol Wechselwirkung.

wobei ω_1 die Kopplungsstärke parametrisiert. Diese hängt vom atomaren Dipolmoment μ_e , dem Modenvolumen, sowie von der Position des Atoms in der Mode ab.

Der Zustand des atomaren Systems kann geschrieben werden als $|g\rangle$, resp. $|e\rangle$ und der Zustand des Feldes über die Photonenzahl $|n\rangle$. Der Gesamtzustand wird damit z.B. $|g, n\rangle$.

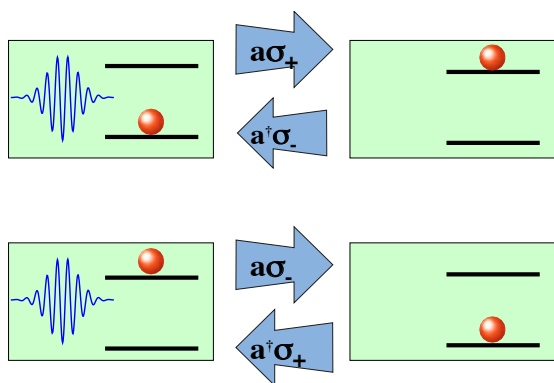


Abbildung 7.22: Wechselwirkungsprozesse des Kopplungsoperators.

Der gesamte Wechselwirkungsoperator beschreibt somit vier unterscheidbare Prozesse:

$$\begin{aligned}
 a\sigma_+|g, n\rangle &= |e, n-1\rangle & a\sigma_+|e, n\rangle &= 0 \\
 a\sigma_-|g, n\rangle &= 0 & a\sigma_-|e, n\rangle &= |g, n-1\rangle \\
 a^\dagger\sigma_+|g, n\rangle &= |e, n+1\rangle & a^\dagger\sigma_+|e, n\rangle &= 0 \\
 a^\dagger\sigma_-|g, n\rangle &= 0 & a^\dagger\sigma_-|e, n\rangle &= |g, n+1\rangle
 \end{aligned}$$

Der Term $a\sigma_+$ beschreibt die Vernichtung eines Photons und die Erhöhung der Energie des Atoms, d.h. die Absorption eines Photons.

Der Term $a\sigma_-$ beschreibt die Erniedrigung der Energie des Atoms unter gleichzeitiger Vernichtung eines Photons. Dies entspricht offenbar einem Prozess, der nicht energieerhaltend ist. Der Term $a^\dagger\sigma_+$ entspricht dem inversen Prozess und ist damit ebenfalls nicht energieerhaltend. Der letzte Term entspricht dem Inversen der Absorption, d.h. der Emission eines Photons.

7.3.4 Reduzierte Wechselwirkung

Eine wesentlich einfachere Form erhält man, indem man die Terme $a^\dagger\sigma_+$ und $a\sigma_-$ vernachlässigt, welche die Energie nicht erhalten und deshalb erst in sehr hoher Ordnung einer Störungsrechnung eine Rolle spielen. Damit wird

$$\mathcal{H}_{ww} \approx \hbar\omega_1(a\sigma_+ + a^\dagger\sigma_-).$$

Diese Näherung ist sehr gut, so lange $\omega_1 \ll \omega_0$.

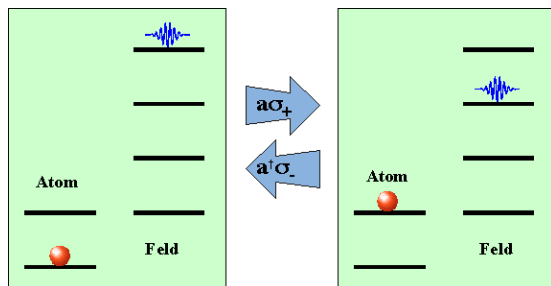


Abbildung 7.23: Wechselwirkungsprozesse.

Der Wechselwirkungsoperator kann direkt mit einem physikalischen Prozess verknüpft werden. Der eine Term beschreibt die Absorption eines Photons, d.h. die Vernichtung eines Photons und die Erhöhung der Energie des atomaren Systems um ein Quant. Der konjugierte Operator beschreibt den umgekehrten Prozess.

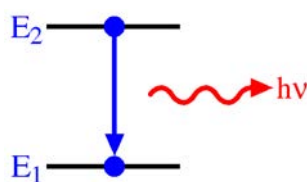


Abbildung 7.24: Spontane Emission.

Einer der interessantesten Aspekte an diesem Modell ist, dass es das Auftreten von spontaner Emission korrekt erklärt: Ist das Atom im angeregten Zustand und das Feld im Grundzustand

$$\Psi = |\downarrow 0\rangle,$$

so kann es durch den Operator

$$\sigma_- a^\dagger |e, 0\rangle \propto |g, 1\rangle$$

übergeführt werden, also in den Zustand, in dem das Atom im Grundzustand ist und das Strahlungsfeld ein Photon enthält - das Atom hat ein Photon emittiert.

Der umgekehrte Prozess wird genau so durch den hermite'sch konjugierten Term erzeugt. Deshalb wird ein System, welches durch das Jaynes-Cummings Modell beschrieben werden kann, einen oszillatorischen Austausch von Energie zwischen Atom und Feld zeigen.

7.3.5 Modell und Wirklichkeit

Dieses Modell ist von Jaynes und Cummings entwickelt worden (E.T. Jaynes and F.W. Cummings, Proc. IEEE 51, 89 (1963)). Es war ursprünglich als ein rein theoretisches Modell entwickelt worden, um zu untersuchen, inwiefern sich die Voraussagen der Quantenmechanik von denen der klassischen Theorie, d.h. der Maxwell-Gleichungen unterscheiden würde. Zu dieser Zeit schien es nicht denkbar, dass man mit einzelnen Moden des Strahlungsfeldes oder einzelnen Atomen Experimente durchführen könnte.

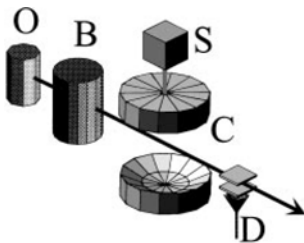


Abbildung 7.25: Experimentelle Realisierung des JC Modells (Phys. Rev. Lett. 76, 1800 (1996)).

Inzwischen ist es aber in verschiedenen Gruppen gelungen, Versuchsaufbauten zu realisieren, in denen diese theoretische Idealsituation in einer sehr guten Näherung erreicht wird. Man muss dafür einerseits die Wechselwirkung mit einer Mode verstärken, andererseits die Wechselwirkung mit allen anderen Moden unterdrücken, so dass die Wechselwirkung des Systems mit einer einzelnen Mode sehr viel stärker wird als die mit allen anderen Moden zusammen. Das Modell ist aus verschiedenen Gründen interessant: Es erklärt die Kopplung und zeigt, dass auch

ein Übergang stattfinden kann, wenn das Atom zu Beginn in einem stationären Zustand ist und keine Strahlung vorhanden ist, welche die Emission stimulieren könnte. Der Grund ist im Wesentlichen der, dass die Eigenzustände des Gesamtsystems, d.h. die stationären Zustände, nicht die Produktzustände der Teilsysteme sind.

Es ist für die Beschreibung von alltäglichen Phänomenen wenig geeignet, da dort die Atome nicht nur mit einer Mode in Wechselwirkung treten, sondern mit unendlich vielen Moden. Damit wird auch der Phasenraum des Gesamtsystems unendlich viel größer als der des Atoms und die Wahrscheinlichkeit, dass die Energie im Atom lokalisiert bleibt, geht für lange Zeiten gegen Null.

Einer der qualitativ wichtigsten Unterschiede zwischen dem Jaynes-Cummings Modell und der Wirklichkeit ist, dass im JC-Modell der Austausch der Energie zwischen dem Atom und der Strahlungsmode periodisch verläuft. In Wirklichkeit beobachtet man jedoch bei spontaner Emission einen exponentiellen Zerfall des angeregten Zustandes. Das liegt daran, dass die Wechselwirkung nicht nur mit einer einzelnen Mode stattfindet, sondern mit einem Kontinuum von Moden. Dadurch findet zwischen den inversen Prozessen, bei denen die Energie der einzelnen Moden zurück ins Atom fließen würde, destruktive Interferenz statt. Man kann einen periodischen Austausch jedoch erreichen, wenn man dafür sorgt, dass die Wechselwirkung mit einer einzelnen Mode über alle anderen dominiert. Dies erreicht man z.B. durch Verwenden eines Resonators, welcher die Wechselwirkung mit einer Mode verstärkt, oder durch Laserpulse mit genügend hoher Intensität.

7.3.6 Halbklassische Näherung

Eine einfachere und für die meisten Anwendungen realistischere Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Atom und Strahlungsfeld erhalten wir, wenn wir das Feld klassisch beschreiben und nur das Atom quantenmechanisch. Dies wird als "halbklassische Näherung" bezeichnet.

In diesem Modell wird die Wechselwirkung mit dem

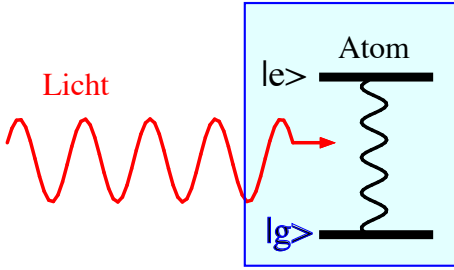


Abbildung 7.26: Halbklassisches Modell.

elektromagnetischen Feld geschrieben als

$$\mathcal{H}_{int} = -\frac{q}{m} \vec{A} \cdot \vec{p},$$

wobei

$$\vec{A} = \vec{A}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

das elektromagnetische Potenzial der eingestrahlten Welle beschreibt.

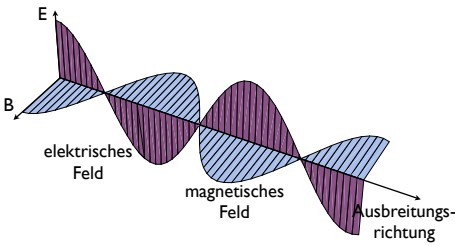


Abbildung 7.27: Elektromagnetische Welle.

Da Atome sehr viel kleiner sind als optische Wellenlängen gilt für atomare Distanzen $\vec{k} \cdot \vec{r} \ll 1$ und man kann in vielen Fällen die ebene Welle durch ein konstantes Feld ersetzen,

$$\vec{A} \approx \vec{A}_0 e^{-i\omega t}.$$

Dies wird als Dipolnäherung bezeichnet.

Das elektromagnetische Feld wirkt als Störoperator, indem es Übergänge zwischen einem Anfangszustand Ψ_i und einem Endzustand Ψ_f induziert. Das entsprechende Übergangsmatrixelement ist

$$\langle \Psi_f | \mathcal{H}_{int} | \Psi_i \rangle = -\frac{q}{m} e^{-i\omega t} \vec{A}_0 \langle \Psi_f | \vec{p} | \Psi_i \rangle.$$

Für den ungestörten Operator

$$\mathcal{H}_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + U(\vec{r})$$

gilt die Vertauschungsrelation

$$[\mathcal{H}_0, \vec{r}] = \frac{\hbar}{i} \vec{p}.$$

Somit können wir das Matrixelement schreiben als

$$\begin{aligned} \langle \Psi_f | \mathcal{H}_{int} | \Psi_i \rangle &= -i \frac{q}{\hbar} e^{-i\omega t} \vec{A}_0 \langle \Psi_f | [\mathcal{H}_0, \vec{r}] | \Psi_i \rangle \\ &= -iq\omega_{if} e^{-i\omega t} \vec{A}_0 \langle \Psi_f | \vec{r} | \Psi_i \rangle, \end{aligned}$$

mit

$$\hbar\omega_{if} = \mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i.$$

In der Coulomb-Eichung gilt

$$\vec{E}(t) = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = -i\omega \vec{A}(t).$$

Damit können wir das Übergangsmatrixelement auch schreiben als

$$\langle \Psi_f | \mathcal{H}_{int} | \Psi_i \rangle = q e^{-i\omega t} \langle \Psi_f | \vec{E}_0 \cdot \vec{r} | \Psi_i \rangle,$$

wobei wir die Näherung $\omega_{if} \approx \omega$ gemacht haben, d.h. wir haben angenommen, dass die Frequenz ω der eingestrahlten Welle in der Nähe der Übergangsfrequenz ω_{if} liegt, dass also nahezu resonant eingestrahlt wird.

Damit ist das Matrixelement proportional zu $q\vec{r}$; dies entspricht gerade dem elektrischen Dipolmoment, welches durch die Ladung und den Abstand vom Kern gegeben ist. Das Resultat entspricht somit auch der Erwartung aus dem halbklassischen Bild, dass das Atom über sein elektrisches Dipolmoment an das elektrische Feld der elektromagnetischen Welle koppelt,

$$\mathcal{H}_{int} = -\vec{\mu}_{el} \cdot \vec{E} = -q\vec{r} \cdot \vec{E}.$$

Wie wir bereits gesehen hatten, besitzt dieser Operator nur Außerdiagonalelemente. Er kann geschrieben werden als

$$\mathcal{H}_{int} = -\frac{\hbar\omega_1}{2} \sigma_x,$$

also mit Hilfe der Pauli-Matrizen. Hier ist die Kopplungsstärke $\hbar\omega_1$ gegeben durch das Produkt des

elektrischen Dipol-Matrixelementes für den betreffenden Übergang und die elektrische Feldstärke. Damit entspricht ein Zweiniveaumat in der halbklassischen Näherung einem Spin 1/2. Dies ist auch eine sehr nützliche Analogie, um die Dynamik des Systems zu diskutieren (siehe R. Feynman, F. Vernon, and R. Hellwarth. Geometrical representation of the Schrödinger equation for solving maser problems. J. Appl. Phys. 28, 49 (1957)).

7.3.7 Elektrische Dipol-Übergänge

Der Einfluss des elektrischen Feldes wird bestimmt durch die Matrixelemente des elektrischen Dipoloperators

$$\langle \Psi_f | \vec{r} | \Psi_i \rangle = \iiint \Psi_f^* \vec{r} \Psi_i d^3\vec{r}. \quad (7.2)$$

Bei der Diskussion der Wechselwirkung mit statischen elektrischen Feldern im Kapitel 7.1 hatten wir beispielhaft einige Matrixelemente berechnet. Hier soll das Vorgehen noch etwas systematischer diskutiert werden. Insbesondere werden wir Symmetrieeigenschaften verwenden.

Das Matrixelement wird als Integral über den gesamten Raum berechnet. Dabei verschwinden alle Terme, die von der Orientierung abhängen. Es ist deshalb nützlich, den Integranden mit Hilfe von symmetrieangepassten Funktionen zu entwickeln, wie z.B. den Kugelfunktionen $Y_{\ell m}$. Wir schreiben dafür auch den Ortsvektor \vec{r} als Linearkombination von Kugelfunktionen:

$$\vec{r} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} (Y_{11}r_+ + Y_{1-1}r_- + Y_{10}r_0).$$

Die Zustände können geschrieben werden als

$$\Psi_f = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m} \quad \Psi_i = R_{n'\ell'}(r)Y_{\ell' m'}.$$

Damit wird das Matrixelement zu

$$\begin{aligned} \langle \Psi_f | \vec{r} | \Psi_i \rangle &\propto \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int_{4\pi} d\Omega (Y_{\ell m}^* Y_{1q} Y_{\ell' m'}) \\ &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int_{4\pi} d\Omega (Y_{1q} Y_{\ell' m'} Y_{\ell m}^*), \end{aligned}$$

wobei wir den Radialteil hier nicht weiter behandeln; dieser bestimmt die Größenordnung des Matrixelementes, verschwindet aber im Allgemeinen nicht.

Es gilt die allgemeine Beziehung

$$\langle \ell m \ell' m' | 00 \rangle = \delta_{\ell\ell'} \delta_{m-m'} \frac{(-1)^{\ell-m}}{\sqrt{2\ell+1}}.$$

Für $\ell = 1$ gilt somit, dass das Integral nur dann von Null verschieden ist, wenn das Produkt $Y_{\ell' m'} Y_{\ell m}^*$ einen Beitrag $\propto Y_{1-q}$ enthält. Diesen Anteil können wir über den Clebsch-Gordan Koeffizienten

$$\langle \ell \ell'; mm' | \ell \ell'; 1q \rangle$$

ausrechnen. Aus der Theorie des Drehimpulses wissen wir, dass die Auswahlregeln dafür sind

$$\ell' = \ell, \ell \pm 1 \quad m' = m - q.$$

Anders ausgedrückt: Wenn wir die drei Faktoren $Y_{\ell m}, Y_{1q}, Y_{\ell' m'}$ als Drehimpulsvektoren betrachten, dann muss die Vektorsumme verschwinden.

Da \vec{r} ein Vektor ist, sind die Matrixelemente ebenfalls Vektoren. Diese koppeln an den Vektor des elektrischen Feldes, so dass die skalare Übergangswahrscheinlichkeitsamplitude $e\vec{r} \cdot \vec{E}$ entsteht. Über das elektrische Feld der elektromagnetischen Welle wird also entschieden, welche der 3 Matrixelemente wirklich aktiv sind. Man unterscheidet dementsprechend unterschiedliche optische Polarisierungen. Ist das Licht parallel zur z -Achse orientiert, so wird $q = 0$ und damit $m = m'$ für alle nicht verschwindenden Matrixelemente. Man spricht in diesem Fall von p-polarisiertem Licht: der elektrische Feldvektor ist parallel zur z -Achse, d.h. zur Quantisierungsachse. Da Licht eine transversale Welle ist, muss es sich in diesem Fall senkrecht zur z -Achse ausbreiten. Für Licht, das sich parallel zur z -Achse ausbreitet, wird die Ausertung von Gleichung (7.3) am einfachsten, wenn man zirkular polarisiertes Licht verwendet. Dann wird $q = \pm 1$ und damit auch $m' - m = \pm 1$.

An Stelle von Clebsch-Gordan Koeffizienten verwendet man auch gerne die symmetrisiert Darstellung mit Hilfe der 3j-Symbole:

$$\begin{aligned} &\sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int_{4\pi} d\Omega (Y_{\ell m}^* Y_{1q} Y_{\ell' m'}) \\ &= (-1)^m \begin{pmatrix} \ell & 1 & \ell' \\ -m & q & m' \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (7.3)$$

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).

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = 0 \quad \text{if } j_1 + j_2 + j_3 \text{ is odd!}$$

$$\begin{pmatrix} j & j & j \\ m & -m & \frac{1}{2} \end{pmatrix} = (-1)^j m^{-1} \sqrt{\frac{j(j+1)(2j+1)}{(2j+2)(2j+1)}}$$

$$\begin{pmatrix} j & j & 1 \\ m & -m & 1 \end{pmatrix} = (-1)^j m^{-1} \sqrt{\frac{j(j-m)(j+m+1)}{(2j+3)(2j+2)(2j+1)}}$$

$$\begin{pmatrix} j & j & 1 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} = (-1)^j m^{-1} \sqrt{\frac{j(j+m+1)(j-m+1)}{(2j+3)(2j+1)(2j+1)}}$$

$$\begin{pmatrix} j & j & 1 \\ m & -m & 1 \end{pmatrix} = (-1)^j m^{-1} \sqrt{\frac{j(j-m)(j+m+1)}{(j+1)(2j+1)(2j+1)}}$$

$$\begin{pmatrix} j & j & 0 \\ m & m & 0 \end{pmatrix} = (-1)^j m^{-1} \frac{1}{\sqrt{2j+1}}$$

$$\begin{pmatrix} j & j & 2 \\ m & m & 0 \end{pmatrix} = (-1)^j m^{-1} \frac{3m^2 - j(j+1)}{\sqrt{(2j+3)(j+1)(2j+1)(2j+1)}}$$

Abbildung 7.28: Spezielle Werte für 3J-Symbole.

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:

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

Numerische Werte dafür findet man in der Literatur (z. B. M. Weissbluth, 'Atoms and molecules',

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
3	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	2111	2	1	1	0	0	0	111
4	2	2	0	0	0	1011	2	1	1	1	-1	0	*101
4	3	1	0	0	0	2011	2	1	1	1	0	-1	*101
4	3	3	0	0	0	*1001,1	2	1	1	2	-1	-1	001
4	4	0	0	0	0	02	2	3/2	1/2	0	-1/2	1/2	*101
4	4	2	0	0	0	*2211,1	2	3/2	1/2	1	-3/2	1/2	201
4	4	4	0	0	0	1001,1,1	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 7.29: Numerische Werte für 3J Symbole (Aus Weissbluth).

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

$$i\sqrt{2^{-1}3^{0}5^{-1}} = i\frac{1}{\sqrt{10}}.$$