Skript zur 23. Vorlesung "Quantenmechanik", Montag den 11. Juli, 2011.

15.4 Anwendung: Strahlungsübergänge in einem H-Atom

Wir betrachten nun ein Wasserstoffatom in einem zeitabhängigen elektischen Feld $E(t)$,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1, \quad \hat{H}_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r} \qquad \hat{H}_1 = -e\mathbf{E}(t) \cdot \hat{\mathbf{r}}\,,$$

Bemerkung: Man erwartet, dass Strahlungsfelder mit Frequenz $\omega \approx |E_\mathrm{f} - E_\mathrm{i}|/\hbar \lesssim e^2/a_0\hbar$ für Übergänge zwischen den Energieniveaus verantwortlich sind. Diese haben eine Wellenlänge $\lambda \gtrsim a_0\hbar c/e^2 = \frac{a_0}{\alpha}$ mit $\alpha \approx 1/137$ die Feinstrukturkonstante. Hieraus folgt, dass $\lambda \gg a_0$ und man kann, innerhalb des Atoms, das elektrische Feld als räumlich homogen betrachten. Diese Näherung ist als die "Dipolnäherung" bekannt, weil die Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld als $\hat{H}_1 = -\mathbf{E} \cdot \mathbf{D}$ geschrieben werden kann, wobei $\mathbf{D} = e\mathbf{r}$ das Dipolmoment des Atoms ist.

Wir schreiben nun (mit Polarisationsvektor $\boldsymbol{\epsilon}$):

$$\mathbf{E}(t) = \sum_\omega \left(E_\omega e^{-i\omega t} + E_\omega^* e^{i\omega t}\right)\boldsymbol{\epsilon},$$

wobei die Summe über Frequenzen mit dichte $\rho(\omega)$ ist. Die Energiedichte des elektrischen Feldes ist

$$u(\omega)d\omega = \frac{|E_\omega|^2}{2\pi}\rho(\omega)d\omega.$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit ist:

$$\begin{aligned}\Gamma_\mathrm{fi}(\boldsymbol{\epsilon}) &= \frac{4\pi^2}{\hbar^2}\left|\langle f|\boldsymbol{\epsilon}\cdot\hat{\mathbf{D}}\,|i\rangle\right|^2 u(\omega_\mathrm{fi}) \quad \text{(Absorption)},\\ \Gamma_\mathrm{if}(\boldsymbol{\epsilon}) &= \frac{4\pi^2}{\hbar^2}\left|\langle f|\boldsymbol{\epsilon}\cdot\hat{\mathbf{D}}\,|i\rangle\right|^2 u(\omega_\mathrm{if}) \quad \text{(stim. Emission)},\end{aligned}$$

wobei $\hat{\mathbf{D}} = e\hat{\mathbf{r}}$ der Operator zum Dipolmoment des Atoms ist. Wenn das Strahlungsfeld $\mathbf{E}$ unpolarisiert und isotrop ist, sind alle Polarisationsvektoren ϵ gleich wahrscheinlich.

$$\Rightarrow \quad \Gamma_\mathrm{fi}^{(\mathrm{abs})} = \Gamma_\mathrm{if}^{(\mathrm{st.\ em})} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2}\left|\langle \mathrm{f}|\,\hat{\mathbf{D}}\,|\mathrm{i}\rangle\right|^2 u(\omega_\mathrm{fi}).$$

Bemerkung: Diese Beschreibung betrifft Absorption und Emission insofern, als dass letztere durch das angewendete elektrische Feld stimuliert wird. Es gibt auch spontane Emission, ohne dass ein externes elektrisches Feld angelegt wird. Aus der Quantentheorie findet man, dass

$$\Gamma_{\mathrm{if}}^{(\mathrm{sp.\ Em.})} = \frac{4}{3}\frac{\omega_{\mathrm{fi}}^3}{\hbar c^3}\left|\langle \mathrm{f}|\mathbf{D}|\mathrm{i}\rangle\right|^2 .$$

Strahlugsübergänge zwischen zwei verschiedenen Energieniveaus im H-Atom sind nur möglich, wenn

$$\left|\langle \mathrm{f}|\, \hat{\mathbf{D}}\, |\mathrm{i}\rangle\right| \neq 0.$$

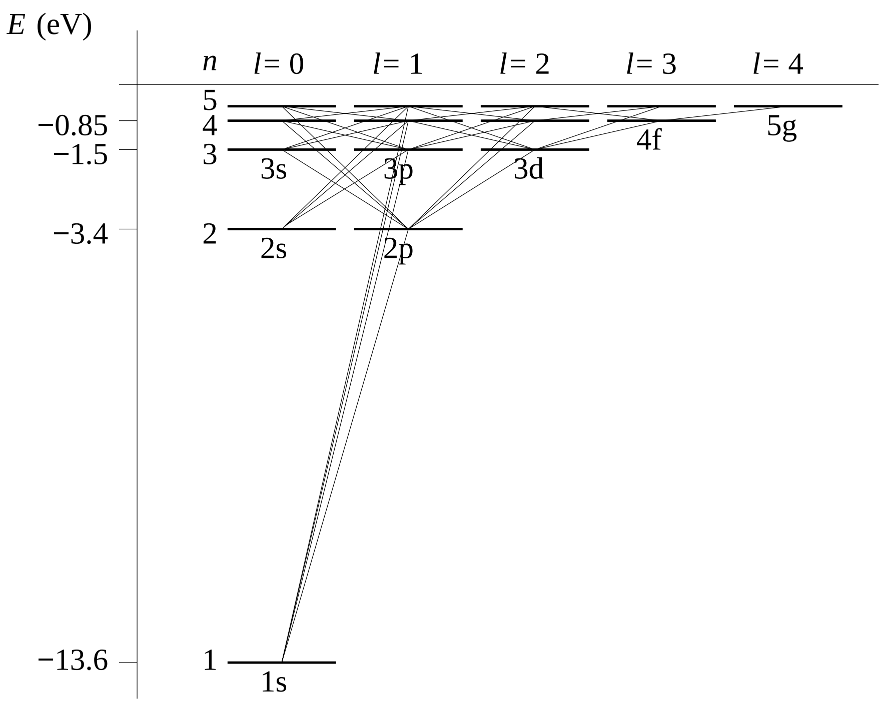
Die Zustände $|\mathrm{f}\rangle$ und $|\mathrm{i}\rangle$ werden von Quantenzahlen n, l, m, m_s beschrieben:

$$|\mathrm{f}\rangle = |n_\mathrm{f} l_\mathrm{f} m_\mathrm{f} m_{s\mathrm{f}}\rangle \qquad |i\rangle = |n_\mathrm{i} l_\mathrm{i} m_\mathrm{i} m_{s\mathrm{i}}\rangle$$

Man findet, dass die Strahlungsübergänge nur möglich sind, wenn (“Auswahlregeln”)

$$\Delta m_s = m_{s\mathrm{f}} - m_{s\mathrm{i}} = 0, \qquad \Delta m = m_\mathrm{f} - m_\mathrm{i} = 0, \pm 1, \qquad \Delta l = l_\mathrm{f} - l_\mathrm{i} = \pm 1.$$

Für Wasserstoff findet man so folgende mögliche Übergänge:



Um die Auswahlregeln zu beweisen, schreiben wir die drei Komponente $\hat{D}_x$, $\hat{D}_y$ und $\hat{D}_z$ des Dipoloperators $\hat{\mathbf{D}}$ als

$$\hat{D}_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{D}_x + i\hat{D}_y), \quad \hat{D}_0 = \hat{D}_z, \quad \hat{D}_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{D}_x - i\hat{D}_y)$$

und berechnen die Kommutatoren

$$[\hat{l}_z, \hat{D}_q] = q\hbar\hat{D}_q, \quad [\hat{l}_+, \hat{D}_q] = (1-\delta_{q,1})\hbar\hat{D}_{q+1}\sqrt{2}, \quad [\hat{l}_-, \hat{D}_q] = (1-\delta_{q,-1})\hbar\hat{D}_{q-1}\sqrt{2}, \quad \text{mit } q = -1, 0, 1.$$

Dann finden wir, dass

$$\begin{aligned}
\hbar m'\langle l'm'|\hat{D}_q|lm\rangle &= \langle l'm'|\hat{l}_z\hat{D}_q|lm\rangle \\
&= \langle l'm'|(\hat{D}_q\hat{l}_z + \hbar q\hat{D}_q)|lm\rangle \\
&= (\hbar m + \hbar q)\langle l'm'|\hat{D}_q|lm\rangle,
\end{aligned}$$

mit $q = -1, 0, 1$. Hieraus folgt, dass

$$\langle l'm'|\hat{D}_q|lm\rangle \neq 0 \ \text{ nur wenn } m' = m + q.$$

Da q nur die Werte -1, 0 und 1 annehmen kann, muss deshalb gelten, dass $\Delta m = 0, \pm 1$.

Für den Beweis, dass Matrixelemente $\langle l'm'|\hat{\mathbf{D}}|lm\rangle$ nur dann nicht-null sind, wenn $|l'-l| = 1$, beweisen wir zuerst, dass diese Matrixelemente nur dann nicht-null sind, wenn $l' \leq l+1$. Hierzu nehmen wir an, dass es ein nicht-null Matrixelement $\langle l'm'|\hat{D}_q|lm\rangle$ gibt mit $l' > l+1$ und zeigen dann, dass dies zu einem Widerspruch führt. Betrachten wir dafür das Matrixelement $\langle l'm'|\hat{D}_q|lm\rangle$ mit $l' > l+1$ und mit dem höchsten m'-Wert, wofür $\langle l'm'|\hat{D}_q|lm\rangle \neq 0$. Aus dem vorhergehenden wissen wir, dass $|m'-m| \leq 1$. Es muss auch gelten, dass $|m| \leq l$. Da $l' > l+1$ folgt dann, dass $m' < l'$ und, deshalb, dass $(l'+m'+1)(l'-m') \neq 0$. Nun gilt, dass

$$\begin{aligned}
0 &\neq \hbar\sqrt{(l'+m'+1)(l'-m')}\langle l'm'|\hat{D}_q|lm\rangle \\
&= \langle l', m'+1|\hat{l}_+\hat{D}_q|lm\rangle \\
&= \langle l', m'+1|(\hat{D}_q\hat{l}_+ + (1-\delta_{q,1})\hbar\sqrt{2}\hat{D}_{q+1})|lm\rangle \\
&= \hbar\sqrt{(l-m)(l+m+1)}\langle l', m'+1|\hat{D}_q|l, m+1\rangle \\
&\quad + \hbar(1-\delta_{q,1})\sqrt{2}\langle l', m'+1|\hat{D}_{q+1}|l, m\rangle.
\end{aligned}$$

Da m' der höchste Wert war, wofür $\langle l'm'|\hat{\mathbf{D}}|lm\rangle \neq 0$, muss gelten, dass $\langle l', m'+1|\hat{D}_q|l, m+1\rangle = \langle l', m'+1|\hat{D}_{q+1}|l, m\rangle = 0$. Dies gibt den gesuchten Widerspruch. Ebenso beweist man, dass Matrixelemente $\langle l'm'|\hat{\mathbf{D}}|lm\rangle$ nur dann nicht-null sind, wenn $l \leq l'+1$. Beide Ergebnisse kombinierend finden wir dann, dass Matrixelemente $\langle l'm'|\hat{\mathbf{D}}|lm\rangle$ nur dann nicht-null sind, wenn $|l'-l| \leq 1$.

Schliesslich betrachten wir Parität: Unter eine Inversion $\mathbf{r} \to -\mathbf{r}$ gilt $\hat{\mathbf{D}} \to -\hat{\mathbf{D}}$ und $|lm\rangle \to (-1)^l|lm\rangle$. Deshalb können die Matrixelemente $\langle l'm'|D_q|lm\rangle$ nur dann nicht-null sein, wenn

$$(-1)^{l+l'} = -1.$$