

Elementare Struktur der Atome

von

G. K. Woodgate

Lecturer in Physics

mit 40 Bildern und 10 Tabellen

R. Oldenbourg Verlag München Wien 1975

8. Wechselwirkungen mit statischen äußeren Feldern

In diesem Kapitel betrachten wir den Einfluß eines statischen magnetischen oder elektrischen Feldes auf die Energieniveaus eines Atoms. Das Feld zeichnet eine Richtung (die z -Richtung) im Raum aus, und wir erwarten daher, daß die Entartung hinsichtlich der magnetischen Quantenzahlen ganz oder teilweise aufgehoben wird.

8.1 Der Zeeman-Effekt in LS-Kopplung

Als erstes betrachten wir die Wechselwirkung der Elektronen mit einem äußeren Magnetfeld B . Dadurch entsteht der Zeeman-Effekt. Wir behandeln die Wechselwirkung als kleine Störung und schreiben sie in der klassischen Form

$$(8.1) \quad \mathcal{H}_M = -\mu \cdot B$$

μ ist das gesamte magnetische Moment der Elektronenhülle. Mit Hilfe der Beziehungen (4.4) und (4.12) läßt sich μ in seine Bahn- und Spinanteile aufspalten:

$$(8.2) \quad \mathcal{H}_M = \left(\sum_i \mu_i l_i + \sum_i g_i \mu_B s_i \right) \cdot B$$

Die Bahn- und Spin- g -Faktoren $g_i \approx 1$ und $g_s \approx 2$ sind als positive Zahlen definiert. Das Vorzeichen von μ_i bezüglich l ($\mu_i = -\mu_B l$) und von μ_s bezüglich s ($\mu_s = -g_s \mu_B s$) wird daher explizit angegeben und nicht in den g -Faktor hineingezogen.

Für die Störungsrechnung ist es wichtig, die Größe der Störung \mathcal{H}_M im Vergleich zu den anderen Termen im Hamilton-Operator abzuschätzen. Wir setzen die LS-Kopplungsnäherung voraus. Damit enthält der Hamilton-Operator nulter Ordnung das zentrale Feld (7.1) und die elektrostatische Restwechselwirkung (7.2), von der angenommen wird, daß sie groß gegen die Spin-Bahn-Wechselwirkung (7.3) ist. Wir ziehen auch die Spin-Bahn-Wechselwirkung in den Hamilton-Operator nulter Näherung hinein und nehmen damit an, daß sie groß gegen die Zeeman-Wechselwirkung ist. Diese Näherung entspricht dem Fall des schwachen Feldes, bei dem die durch das äußere Feld bewirkte Energieaufspaltung $\sim \mu_B B$ klein gegen die Feinstrukturaufspaltung $\sim \zeta(LS) \sim \mu_B B_{int}$ ist. Dies ist gleichbedeutend mit der Aussage, daß B klein gegen das innere Feld B_{int} des Atoms ist. Für typi-

sche Werte der Feinstrukturkonstante, $\zeta \sim 100 \text{ cm}^{-1}$, ergibt sich $B_{\text{int}} \sim 10^6 \text{ G}$, und die Bedingung $B \ll B_{\text{int}}$ ist praktisch immer realisiert. Mit den üblicherweise im Labor verfügbaren Magnetfeldern $B \sim 10^4 \text{ G}$ gilt dies für alle Fälle, in denen $\zeta \gg \mu_B B \sim 1 \text{ cm}^{-1}$ ist.

Im Fall eines schwachen Feldes betrachten wir also ein Feinstrukturniveau (γLSJ) , das von anderen Niveaus $(\gamma LSJ')$ vollständig isoliert ist. In Störungstheorie erster Ordnung ist die Zeeman-Energieverschiebung gleich

$$(8.3) \quad \Delta E = \langle \gamma LSJM_J | \mathcal{H}_M | \gamma LSJM_J \rangle$$

In LS -Kopplung schreiben wir \mathcal{H}_M in der effektiven Form

$$(8.4) \quad \begin{aligned} \mathcal{H}_M &= \mu_B(L + g_S S) \cdot B \\ &= \mu_B B(L_z + g_S S_z) \end{aligned}$$

Obwohl die Eigenfunktionen nullter Ordnung der Gleichung (8.3) in M_J entartet sind, können wir die weitere Behandlung wie in der Störungstheorie für nicht entartete Zustände durchführen, weil \mathcal{H}_M mit $J_z = L_z + S_z$ vertauscht.

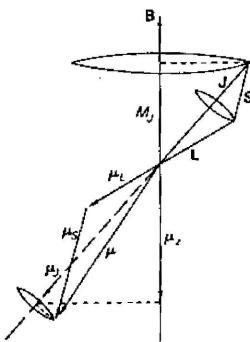


Abb. 8.1:
Vektormodell für μ . Gezeigt sind die Projektionen, zuerst auf die Richtung von J und dann auf die z -Achse

Um das Matrixelement von L_z und S_z auszuwerten, benutzen wir die Beziehung (7.49) und projizieren zuerst den Vektor L auf J und anschließend auf die z -Achse. In der Vorstellung des Vektormodells (siehe Abb. 8.1) präzidieren L und S schnell um J , mit einer Umlauffrequenz, die zu $\zeta(LS)$ proportional ist. Die Umlauffrequenz von J um die z -Achse ist proportional zu $\mu_B B$ ($\ll \zeta(LS)$), und damit entsprechend geringer.

Somit schreiben wir

$$(8.5) \quad \langle \gamma LSJM_J | L_z | \gamma LSJM_J \rangle = \langle \gamma LSJM_J | \frac{\mathbf{L} \cdot \mathbf{J}}{J(J+1)} J_z | \gamma LSJM_J \rangle$$

und entsprechend für S_z . Nun gilt

$$(8.6) \quad \mathbf{S} \cdot \mathbf{S} = (\mathbf{J} - \mathbf{L}) \cdot (\mathbf{J} - \mathbf{L}) = \mathbf{J}^2 + \mathbf{L}^2 - 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{J}$$

und daher

$$(8.7) \quad \mathbf{L} \cdot \mathbf{J} = \frac{1}{2}(\mathbf{J}^2 + \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2)$$

Entsprechend ist

$$(8.8) \quad \mathbf{S} \cdot \mathbf{J} = \frac{1}{2}(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2)$$

Da $|\gamma LSJM_J\rangle$ eine simultane Eigenfunktion von $\mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, \mathbf{J}^2$ und J_z ist, ergibt sich für die Energieverschiebung

$$\begin{aligned} \Delta E &= \mu_B B \langle \gamma LSJM_J | \frac{1}{2}(\mathbf{J}^2 + \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) \\ &\quad + g_S(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2) \rangle \frac{J_z}{J(J+1)} |\gamma LSJM_J\rangle \\ &= \left\{ \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{2J(J+1)} \right. \\ &\quad \left. + g_S \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \right\} \mu_B B M_J \end{aligned} \quad (8.9)$$

Andererseits können wir in Gleichung (8.1) einen effektiven Operator für das gesamte magnetische Moment μ einführen: Da μ ein Vektoroperator ist, und wir lediglich sein in J diagonale Matrixelement berechnen wollen, lässt sich die Beziehung (7.43) anwenden

$$(8.10) \quad \mu = \frac{(\mu \cdot J)}{J(J+1)} J$$

Dies entspricht der Vorschrift des Vektormodells, μ auf J zu projizieren. Das in J diagonale Matrixelement des Projektionsfaktors ist unabhängig von M_J . Wir können daher einen effektiven g -Faktor definieren

$$(8.11) \quad \mu = -g_J \mu_B J$$

Dabei ist

$$(8.12) \quad g_J = g_J(L, S, J)$$

Die Energieverschiebung ist

$$\begin{aligned} \Delta E &= \langle \gamma LSJM_J | -\mu_B B | \gamma LSJM_J \rangle \\ &= \langle \gamma LSJM_J | g_J \mu_B B J_z | \gamma LSJM_J \rangle \\ &= g_J \mu_B B M_J. \end{aligned} \quad (8.13)$$

Durch Vergleich der Beziehungen (8.13) und (8.9) erhalten wir den Landé- g -Faktor

$$\begin{aligned} g_J &= \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{2J(J+1)} \\ &\quad + g_S \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \\ &\simeq 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \end{aligned} \quad (8.14)$$

Entsprechend den Annahmen, die wir bei der Ableitung gemacht haben, ist g_J nur im Fall des schwachen Feldes definiert.

Für Singulets ist $S = 0$, und aus Gleichung (8.14) folgt $g_J = 1$, unabhängig von L, S und J . Wenn der Gesamtspin der Elektronen gleich Null ist, entsteht der Zeeman-Effekt also nur durch die Wechselwirkung des Bahnmoments mit dem äußeren Feld. Als Beispiel betrachten wir die Aufspaltung eines 1D_2 -Niveaus: Für $J = 2$ sind die $2J + 1$ möglichen Werte von M_J gleich 2, 1, 0, -1, -2. Nach Gleichung (8.13) wird die M_J -Entartung eines Niveaus aufgehoben, und es spaltet in $2J + 1$ Komponenten (oder Zustände) auf, die durch den entsprechenden Wert von M_J bezeichnet sind. Die Energie jeder Komponente variiert in erster Ordnung linear mit B (Abb. 8.2). Mit Hilfe von Gleichung (8.13) können wir den Erwartungswert von μ_z allgemein als die (negative) Ableitung der Energie nach B definieren:

$$(8.15) \quad \langle \mu_z \rangle = -\frac{\partial E}{\partial B} = -g_J \mu_B M_J$$

Für ein Singulett ist dabei $g_J = 1$.

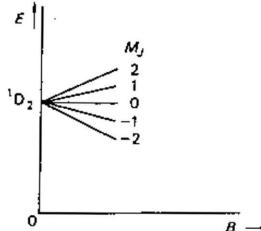


Abb. 8.2:
Energien der Zeeman-Komponenten eines Singulett-Niveaus als Funktion eines Magnetfeldes B

Als nächstes betrachten wir einen Übergang zwischen Singulett-Niveaus in einem schwachen Magnetfeld. Für elektrische Dipolstrahlung sind die Auswahlregeln für M_J ,

$$(8.16) \quad \Delta M_J = 0, \pm 1; M_J = 0 \neq M'_J = 0 \quad \text{für } \Delta J = 0$$

Die ΔM_J -Werte und die Polarisation des elektrischen Vektors sind in der folgenden Weise miteinander verknüpft (siehe Abschnitt 8.4): $\Delta M_J = 0$ entspricht einem elektrischen Dipol, der in der z -Richtung schwingt (π Polarisation); $\Delta M_J = \pm 1$ einer Schwingung in der $x-y$ -Ebene (σ Polarisation). Als Beispiel betrachten wir den Übergang $^1P_1 \rightarrow ^1D_2$. Für einen vorgegebenen Wert von B ist die Energieaufspaltung zwischen den Zeeman-Komponenten in beiden Termen gleich $\mu_B B$. Daher treten nur drei verschiedene Frequenzen auf, die symmetrisch gegen die Frequenz für $B = 0$ verschoben sind.

$$(8.17) \quad h\nu = h\nu_0 + \mu_B B \Delta M_J$$

$h\nu_0$ ist die Energiedifferenz für ungestörte Niveaus. Diese Übergänge sind in Abb. 8.3 gezeigt. Senkrecht zum Magnetfeld beobachtet man alle drei Linien, im Abstand $\mu_B B / h$ voneinander. Dabei sind die π und σ Komponenten im rechten Winkel zueinander linear polarisiert. Bei longitudinaler Beobachtung (in Richtung des Feldes) fehlt die π Komponente, und die σ Komponenten sind entgegengesetzt zueinander zirkular polarisiert. Dieses sogenannte Lorentz-Triplett von einer π und zwei σ Linien ist charakteristisch für den normalen Zeeman-Effekt. Das Auftreten dieses normalen Zeeman-Effektes in Spektrallinien wurde durch Lorentz mit Hilfe klassischer Betrachtungen erklärt, bevor der Elektronenspin eingeführt wurde. Der Zeeman-Effekt selbst wurde bereits im Jahre 1896 entdeckt (siehe dazu Aufgabe 8.11).

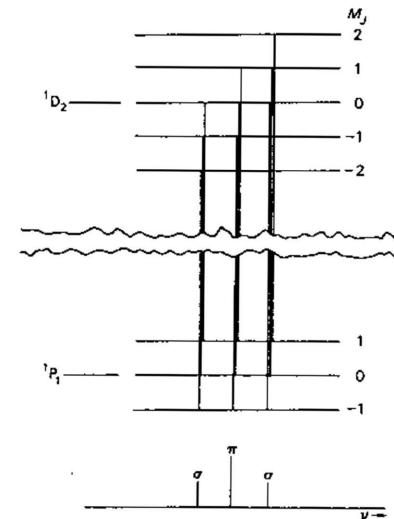


Abb. 8.3: Die Komponenten des $^1P_1 \rightarrow ^1D_2$ Übergangs in einem Magnetfeld als Illustration des normalen Zeeman-Effekts bei transversaler Beobachtung

Im allgemeinen Fall ergeben sich bei Übergängen zwischen Multipletts in LS-Kopplung kompliziertere Phänomene. Dieser anomale Zeeman-Effekt wird durch die Tatsache verursacht, daß $g_J \neq 1$ ist. Für $g_J = 1$ würden wir aus Gleichung (8.14) wie beim normalen Zeeman-Effekt immer $g_J = 1$ erhalten, unabhängig von L, S und J ; in der Vorstellung des Vektormodells (Abb. 8.1) liegt dann μ genau in der Richtung von J . Für $g_J \neq 1$ ist dies jedoch nicht der Fall. Die Frequenz für den Übergang $(y'L'SJ'M') \rightarrow (yLSJM_J)$ ergibt sich aus Gleichung (8.13):

$$(8.18) \quad h\nu = (E' + \Delta E) - (E + \Delta E) \\ = h\nu_0 + \mu_B B(g'_J M_J - g_J M_J)$$

Wir wollen diese Beziehung an Hand der Natrium-D-Linien $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ und $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$ veranschaulichen. Die Feinstrukturauflösung zwischen den 2P -Niveaus ist $17,2 \text{ cm}^{-1}$; damit ist $\zeta(^2P) \sim 11 \text{ cm}^{-1}$. Die Bedingung eines schwachen Feldes ist erfüllt, wenn das äußere Feld $B \ll \zeta(^2P)/\mu_B \sim 2,5 \times 10^5 \text{ G}$ ist. Aus Gleichung (8.14) erhalten wir $g_J(^2S_{1/2}) = 2; g_J(^2P_{1/2}) = \frac{2}{3}; g_J(^2P_{3/2}) = \frac{4}{3}$. Für ein schwaches Feld ergeben sich damit die in Abb. 8.4 gezeigten Energieniveaus und Übergänge.

Die Beobachtung des Zeeman-Effektes ist ein wichtiges Hilfsmittel bei der Analyse von Spektren. Zunächst wird man versuchen, den Multipletts, die an einer Gruppe von Übergängen beteiligt sind, L -, S - und J -Werte zuzuordnen (entsprechend dem Beispiel $^3P \rightarrow ^3D$ von Abschnitt 7.4). Die Aufspaltung der Zeeman-Komponenten und eine quantitative Messung der g_J -Werte kann dazu benutzt werden, die Zuordnung zu verifizieren, da g_J von L, S und J abhängig ist.

Viele genaue Messungen von g_J , insbesondere für Grundzustände, sind mit Hilfe von Hochfrequenzspektroskopiemethoden durchgeführt worden. Abweichungen von den Landé- g -Werten treten immer dann auf, wenn die Spin-Bahn-Wechselwirkung so groß ist, daß sie Niveaus von verschiedenem L und S mischt. (Diese haben immer noch das gleiche J , da die Spin-Bahn-Wechselwirkung mit J^2 und J vertauscht.) Die LS -Kopplung ist dann nicht mehr benutzbar. Eine Messung von g_J für ein nicht reines Niveau ist jedoch keine besonders empfindliche Methode, die Größe der Beimischung zu bestimmen. Hat zum Beispiel das Niveau $|\gamma LSJ\rangle$ eine Beimischung des Niveaus $|\gamma L'S'J\rangle$ mit der Amplitude a , dann ist die Abweichung des gemessenen g_J von dem Landé-Wert $g_J(LSJ)$ nur $(g_J(LSJ) - g_J(L'S'J))a^2$. Wenn a selbst klein ist, läßt sich sein Wert durch eine Messung von g_J nur ungenau ermitteln. Eine Konfigurationsmischung auf Grund elektrostatischer Wechselwirkung bewirkt keinerlei Abweichung von dem Landé-Wert, da $\sum_{i,j} e^2/r_{ij}$ mit L^2, S^2 und J^2 vertauscht. Die auf diese Weise beigemischten Niveaus haben also den gleichen Wert g_J .

Wir wollen uns jetzt dem entgegengesetzten Extrem in LS -Kopplung zuwenden: dem Fall eines starken Feldes. Das Kriterium dafür ist $\mu_B B \gg \zeta(\gamma LS)$. In Anbetracht der bereits genannten Größenordnungen kann dieser Fall nur in leichten Elementen realisiert sein, für die $\zeta \ll 1 \text{ cm}^{-1}$ ist.

Für ein starkes Feld gilt die folgende Ungleichung für die Zeeman- und Spin-Bahn-Wechselwirkungen:

$$(8.19) \quad \mu_B B(L_z + g_S S_z) \gg \zeta(\gamma LS)L \cdot S$$

Daher vernachlässigen wir die Spin-Bahn-Wechselwirkung in erster Näherung. Der Hamiltonoperator nullter Ordnung enthält damit nur noch das zen-

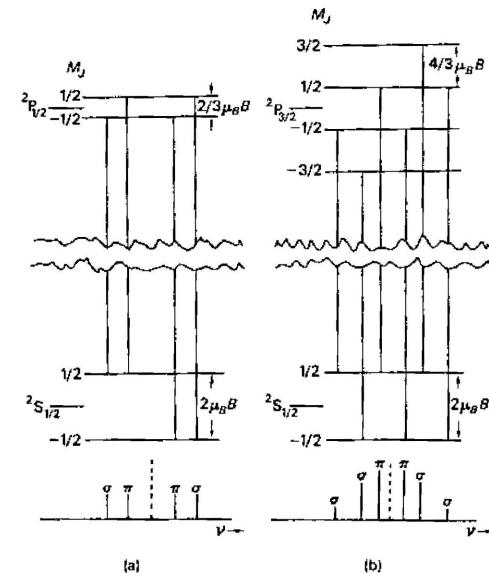


Abb. 8.4: Zeeman-Effekt der D-Linien des Natrium bei transversaler Beobachtung: (a) $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$; (b) $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$

trale Feld und die elektrostatische Restwechselwirkung. Die geeignete Wellenfunktion nullter Ordnung ist $|\gamma LSM_L M_S\rangle$, wie für einen Term. Es gibt keine Wechselwirkung zwischen Spin und Bahn, und wenn wir \mathcal{H}_M als Störung erster Ordnung anschalten, hat J keine Bedeutung. Nach dem Vektormodell (Abb. 8.5) präzidieren L und S unabhängig voneinander um die Richtung von B . Die Projektionen auf die z -Achse (d. h. die Richtung von B) sind M_L bzw. M_S . Die ungestörten Niveaus sind in M_L und M_S entartet. Da \mathcal{H}_M mit L_z und S_z vertauscht, folgt

$$\Delta E = \langle \gamma LSM_L M_S | \mu_B B(L_z + g_S S_z) | \gamma LSM_L M_S \rangle \\ = (M_L + g_S M_S) \mu_B B$$

und die Entartung ist aufgehoben. Als nächstes betrachten wir die Spin-Bahn-Wechselwirkung $\zeta(\gamma LS)L \cdot S$ als zusätzliche, entsprechend kleinere Störung. Wir können sofort die Störungstheorie für nicht entartete Zustände benutzen, da wir in erster Ordnung nur das Matrixelement von $\zeta(\gamma LS)L \cdot S$ berechnen wollen, das in der gewählten Darstellung nullter Ordnung diagonal ist, obwohl der Operator in dieser Darstellung nicht-verschwindende Nicht-

diagonalmatrixelemente hat. Das Diagonal-Matrixelement ist (siehe Gleichung (7.58))

$$(8.21) \quad \langle \gamma LSM_L M_S | \zeta(\gamma LS)L \cdot S | \gamma LSM_L M_S \rangle = \zeta(\gamma LS)M_L M_S$$

In einem starken Feld ist die Energieverschiebung auf Grund der Zeeman- und Spin-Bahn-Wechselwirkung in der niedrigsten Näherung somit gleich

$$(8.22) \quad \Delta E = (M_L + g_s M_S) \mu_B B + \zeta(\gamma LS)M_L M_S$$

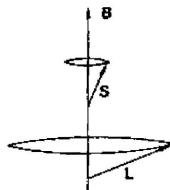


Abb. 8.5:
Vektormodell-Darstellung von L und S bei unab-
hängiger Präzession um die Richtung eines starken
Magnetfeldes B

Die Auswahlregeln für elektrische Dipolstrahlung sind

$$(8.23) \quad \begin{aligned} \Delta M_S &= 0; & \Delta M_L &= 0 & \pi \text{ Polarisation} \\ && &= \pm 1 & \sigma \text{ Polarisation} \end{aligned}$$

Daher sind die Frequenzen bei einem Übergang von einem Term zu einem anderen in einem starken Feld gleich

$$(8.24) \quad h\nu = h\nu_0 + \mu_B B \Delta M_L + \{\zeta(\gamma LS)M_S M_L - \zeta(\gamma' L'S')M_S M_L\}$$

Dieser Grenzfall des starken Feldes beim Zeeman-Effekt wird Paschen-Back-Effekt genannt. Wenn ζ vernachlässigt werden kann, ist Gleichung (8.24) identisch mit dem normalen Zeeman-Effekt: es ist keine Spinabhängigkeit vorhanden, S und L sind ungekoppelt, und $\Delta M_S = 0$.

Die Energien der Komponenten eines 2P -Terms in einem starken Feld (Gleichung (8.22)) sind auf der rechten Seite der Abb. 8.6 eingezeichnet. Die Zustände ($M_L = -1, M_S = \frac{1}{2}$) und ($M_L = 1, M_S = -\frac{1}{2}$) fallen zusammen, wenn g_s exakt gleich 2 ist. Auf der linken Seite der Abb. 8.6 sind die Zeeman-Komponenten im schwachen Feld eingezeichnet. Ihre Verschiebungen gegen die Energie der Feinstruktur-Niveaus sind durch Gleichung (8.13) gegeben.

Im Bereich mittlerer Felder, in dem die Zeeman- und Spin-Bahn-Wechselwirkungen von gleicher Größenordnung sind, muß man die Sekulargleichung lösen, um die Energien der Zustände zu finden. Wir wollen dies hier nicht tun, wollen jedoch einige Kommentare für diesen Bereich mittlerer Felder machen: Weder J , noch M_L, M_S sind gute Quantenzahlen, da der Hamiltonoperator der gesamten Störung

$$(8.25) \quad \mathcal{H}' = (L_z + g_s S_z) \mu_B B + \zeta L \cdot S$$

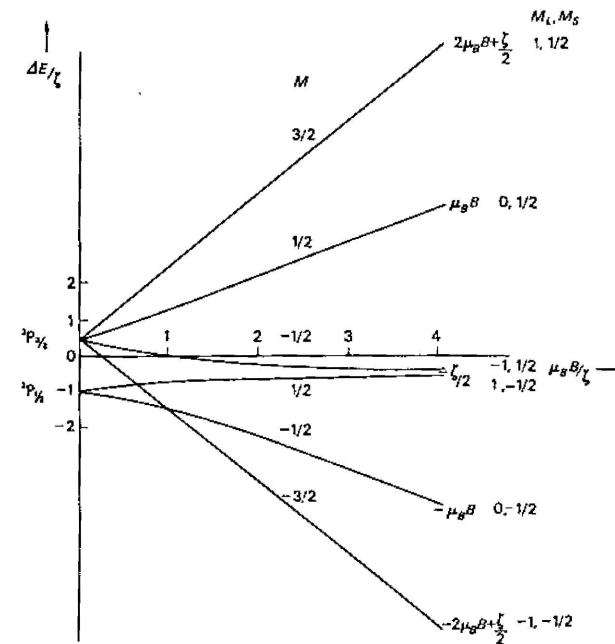


Abb. 8.6: Magnetfeld-Abhängigkeit der Zeeman-Energiezustände eines 2P Terms. Aufgetragen ist $\Delta E/\zeta$ als Funktion von $\mu_B B/\zeta$. Rechts sind die Energien ΔE in einem starken Feld gezeigt. Sie sind mit den Quantenzahlen M_L, M_S bezeichnetnet. Dabei ist $g_s = 2$ angenommen.

weder mit J^2 noch mit L_z und S_z einzeln vertauscht. Er vertauscht jedoch mit $J_z = L_z + S_z$, und damit ist

$$(8.26) \quad M = M_J = M_L + M_S$$

eine gute Quantenzahl für beliebige Magnetfelder. Daher verschwinden alle in M nichtdiagonalen Matrixelemente von \mathcal{H}' , und die Matrix von \mathcal{H}' , die zu diagonalisieren ist, spaltet in Untermatrizen von vorgegebener M auf. In unserem Beispiel gibt es vier solche Matrizen mit $M = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ und $-\frac{3}{2}$.

Wenn wir die Näherung für das schwache Feld bis zur zweiten Ordnung der Störungstheorie in \mathcal{H}_M durchführen, dann erhalten die M -Komponenten, die in erster Ordnung linear von B abhängig sind, quadratische Terme in B :

$$(8.27) \quad \Delta E^{(2)}(^2P_{3/2}, M) = \frac{|\zeta(^2P_{3/2}, M) \mu_B B (L_z + g_s S_z) |^2 P_{1/2}, M \rangle|^2}{E_0(^2P_{3/2}) - E_0(^2P_{1/2})}$$

und

$$(8.28) \quad \Delta E^{(2)}(^2P_{1/2}, M) = -\Delta E^{(2)}(^2P_{3/2}, M)$$

Daraus resultiert eine Abstoßung zwischen Zuständen mit demselben M : die Zustände $(^2P_{3/2}, \frac{1}{2})$ und $(^2P_{1/2}, \frac{1}{2})$ biegen sich voneinander weg. Die verallgemeinerte Aussage lautet, daß sich Zustände mit dem gleichen auf einem Energienivea-Diagramm niemals kreuzen. Diese Regel erlaubt, die Zustände für den Fall des schwachen und starken Feldes eindeutig zu verbinden, wie kompliziert das Diagramm auch immer sein mag. Man beachte, daß die Zustände $M = \pm \frac{1}{2}$ keine Beiträge zu höheren Ordnungen der Störungstheorie liefern, da das $^2P_{1/2}$ -Niveau in Gleichung (8.27) keine $|M| = \frac{1}{2}$ -Komponente hat. Daher sind die Energien der $M = \pm \frac{1}{2}$ -Komponenten für alle Feldwerte exakt linear in B .

Wir wollen den Zeeman-Effekt nicht in $j-j$ -Kopplung diskutieren, sondern lediglich bemerken, daß $g_j = g_j(l_1, s_1, j_1; l_2, s_2, j_2; J)$ in schwachen Feldern für zwei Elektronen unmittelbar durch geeignete Projektionen gewonnen werden kann, wenn man von dem Zeeman-Hamilton-Operator (8.2) ausgeht. "Schwaches Feld" bedeutet in diesem Zusammenhang, daß die Zeeman-Aufspaltung wesentlich kleiner als die Aufspaltung durch die elektrostatische Restwechselwirkung ist (siehe Aufgabe 8.2).

8.2 Der quadratische Stark-Effekt

Wird ein Atom in ein äußeres elektrisches Feld E gebracht, dessen Richtung die z -Achse definiert, so tritt ein zusätzlicher Term im Hamiltonoperator auf:

$$(8.29) \quad \begin{aligned} \mathcal{H}_E &= -\sum_i (-e\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{E} \\ &= eE_z \sum_i z_i \\ &\equiv eE_z z \end{aligned}$$

Wir betrachten zunächst ein Atom in einem Zustand $|\gamma JM_J\rangle$ definierter Parität

$$(-1)^{\Sigma l_i}$$

Wie wir bereits gezeigt haben (Gleichung (3.46)), verschwindet der Erwartungswert von \mathcal{H}_E in diesem Fall

$$(8.30) \quad \langle \gamma JM_J | \mathcal{H}_E | \gamma JM_J \rangle = 0$$

da z eine ungerade Funktion bei der Paritätstransformation ist. Mit anderen Worten, ein System von Ladungen, das ein Inversionszentrum hat, kann kein permanentes elektrisches Dipolmoment haben.

Das elektrische Feld kann jedoch in einem Atom ein elektrisches Dipolmoment induzieren. Das induzierte Moment ist proportional zu E_z , und die Wechselwirkungsenergie ist damit proportional zu E_z^2 . In Störungstheorie zweiter Ordnung ist die Energieverschiebung des ungestörten Zustandes $|\gamma JM_J\rangle$

$$(8.31) \quad \Delta W = e^2 E_z^2 \sum_{y'J'} \frac{|\langle \gamma JM_J | z | \gamma' J' M_J \rangle|^2}{W_{yJ} - W_{y'J'}}$$

(um Verwechslungen zu vermeiden, haben wir in diesem Abschnitt die Bezeichnung W für die Energie gewählt). Gleichung (8.31) beschreibt den **quadratischen Stark-Effekt**. Die durch γ und γ' repräsentierten Quantenzahlen müssen so beschaffen sein, daß die Zustände $|\gamma JM_J\rangle$ und $|\gamma' J' M_J\rangle$ entgegengesetzte Parität haben. Das Matrixelement in Gleichung (8.31) ist diagonal in M_J , da z mit J_z vertauscht.

Da in der Zentralfeldnäherung die Niveaus W_{yJ} und $W_{y'J'}$ wegen der Paritäts-Bedingung zu verschiedenen Konfigurationen gehören, kann man die störungstheoretische Behandlung praktisch immer rechtfertigen. Der Energienenner in Gleichung (8.31) ist groß, während der Zähler von der Größenordnung $(ea_0 E_z)^2$ ist; d. h. ungefähr $(4 \text{ cm}^{-1})^2$ in einem Feld von 10^5 V/cm .

Um die M_J -Abhängigkeit der Gleichung (8.31) zu finden, müssen wir die in M_J diagonalen Matrixelemente von z kennen. Sie sind (siehe Tabelle 8.1)

$$(8.32) \quad \langle \gamma JM_J | z | \gamma' J' M_J \rangle = A(\gamma' J) M_J$$

$$(8.33) \quad \langle \gamma JM_J | z | \gamma' J - 1 M_J \rangle = B(\gamma' J)(J^2 - M_J^2)^{1/2}$$

$$(8.34) \quad \langle \gamma JM_J | z | \gamma' J + 1 M_J \rangle = C(\gamma' J)((J+1)^2 - M_J^2)^{1/2}$$

Die Wechselwirkung verknüpft das Niveau J nur mit den Niveaus $J' = J$ oder $J \pm 1$. In LS -Kopplung sind L und S ebenfalls gute Quantenzahlen. Da z mit S^2 vertauscht, folgt $S' = S$ und daher $L' = L$ oder $L \pm 1$. Setzen wir die Matrixelemente (8.32), (8.33) und (8.34) in Gleichung (8.31) ein, so erhalten wir drei Terme, jeder summiert über alle Niveaus $y'J'$, die eine andere Parität als γJ haben. Diese Terme sind in komplizierter Weise von γ, γ' und J abhängig; die M_J -Abhängigkeit hat jedoch die Form

$$(8.35) \quad \Delta W = R - TM_J^2$$

wobei $R = R(\gamma, \gamma', J)$ und $T = T(\gamma, \gamma', J)$ ist. Da ΔW nicht vom Vorzeichen von M_J abhängt, ist die M_J -Entartung nur teilweise aufgehoben: das elektrische Feld polarisiert die Ladungsverteilung der Elektronen unabhängig von der Präzessionsrichtung und die z -Achse. Der Koeffizient von E_z^2 in Gleichung (8.31) ist proportional zu der Polarisierbarkeit des Atoms in dem Zustand $|\gamma JM_J\rangle$.

Als Beispiel wollen wir den quadratischen Stark-Effekt der Natrium-D-Linien betrachten*) (siehe Abb. 8.7). Im Gegensatz zum Zeeman-Effekt bewirkt der Stark-Effekt eine unsymmetrische Verschiebung von der Lage der ungestörten Linie. Der Grundzustand $^2S_{1/2}(M_J = \pm \frac{1}{2})$ muß in zweiter Ordnung Störungstheorie notwendigerweise nach unten verschoben werden, da er von allen über ihm liegenden Zuständen abgestoßen wird. Da die störenden Zustände entgegengesetzter Parität weit entfernt liegen, sind die Energienenner in Gleichung (8.31) groß und man erwartet, daß die Stark-Verschiebung des Grundzustands klein ist. Die Zustände des 2P -Terms werden durch die 2S - und 2D -Terme, ebenfalls nach unten verschoben. Tatsächlich haben die 2D -Terme, von denen der nächste $12\,000\text{ cm}^{-1}$ entfernt ist, einen stärkeren Einfluß als die 2S -Terme. Die Auswahlregeln für M_J sind dieselben wie beim Zeeman-Effekt, jedoch ist wegen der verbleibenden M_J -Entartung das zum elektrischen Feld parallel emittierte Licht unpolarisiert.

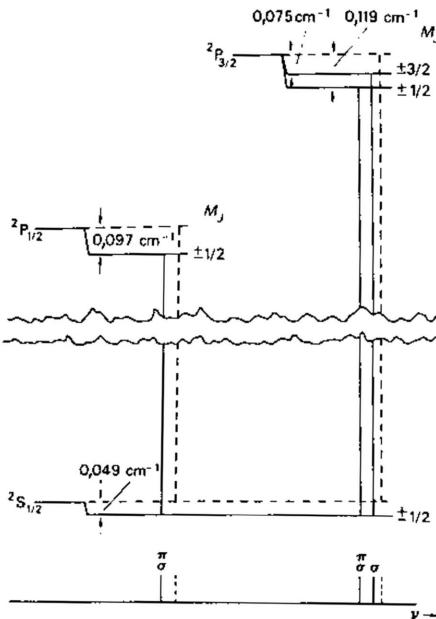


Abb. 8.7: Der quadratische Stark-Effekt der Natrium D-Linien. Die Niveaus und Übergänge für den feldfreien Fall sind durch gestrichelte Linien angegedeutet. Die gezeigten Verschiebungen der Niveaus entsprechen einem elektrischen Feld von 250 kV/cm . Die Daten entstammen einer Arbeit von H. Kopfermann und W. Paul, Z. Phys. 120, 545, 1943

*) Die Daten sind einer Arbeit von H. Kopfermann und W. Paul (Z. Phys. 120, 545, 1943) entnommen. Das Experiment wurde in Absorption durchgeführt

Die Natrium-D-Linien sind ein gutes Beispiel für einen reinen, quadratischen Stark-Effekt: Die verschiedenen Konfigurationen liegen weit auseinander, die Stark-Verschiebungen sind daher sehr klein, und die Störungstheorie zweiter Ordnung ist eine gute Näherung. Wenn der Energienenner der Gleichung (8.31) kleiner wird, dann werden Zustände mit entgegengesetzter Parität erheblich gemischt. Eine interessante Konsequenz dieser Tatsache ist, daß die Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$ für elektrische Dipolstrahlung aufgehoben wird. Damit treten Linien, die normalerweise verboten sind, mit einer zu E_z^2 proportionalen Intensität auf.

Für hoch angeregte Zustände wird der Stark-Effekt groß und die störungstheoretische Behandlung ist nicht mehr anwendbar. Für große n werden die Wellenfunktionen wasserstoffartig. In diesem Fall ist das Matrixelement von z in Gleichung (8.31) proportional zu n^2 und $W_{zJ} - W_{z'J'} \propto n^{-3}$. Damit wächst der Ausdruck zweiter Ordnung für ΔW wie n^7 an. Wenn n ansteigt, wird die Stark-Aufspaltung größer als die Energieaufspaltung zwischen verschiedenen Konfigurationen, die alle das gleiche n haben. Es entsteht eine Situation, bei der alle Konfigurationen mit verschiedenen l (verschiedene Parität) und demselben n effektiv entartet sind. In diesem Fall wird der Stark-Effekt linear in E_z , wie wir im nächsten Abschnitt sehen werden.

8.3 Der lineare Stark-Effekt

Wir haben durch eine Paritätsüberlegung gezeigt, daß für einen Zustand definierter Parität kein Stark-Effekt erster Ordnung auftritt. Sind jedoch Zustände entgegengesetzter Parität entartet oder nahezu entartet, das bedeutet, daß ihre Energieabstände klein verglichen mit ihrer Stark-Aufspaltung sind, dann ist die störungstheoretische Behandlung nicht mehr anwendbar, und man muß eine Sekulargleichung lösen.

Wasserstoff ist ein Beispiel für solch eine Entartung. Während der $1s\ ^2S_{1/2}$ -Grundzustand eine definierte Parität hat und auf Grund des quadratischen Stark-Effekts zu tieferen Energien verschoben wird, haben alle Zustände mit $n > 1$ nach der Dirac-Theorie der Feinstruktur eine gewisse Entartung in l . Diese Entartung wird nur dann aufgehoben, wenn der sehr kleine "Lamb-shift" zusätzlich berücksichtigt wird. Wir wollen annehmen, daß das elektrische Feld genügend groß ist, sodaß die gesamte Feinstruktur kleiner als die Stark-Aufspaltung ist; damit haben wir es mit einer entarteten Gruppe von Zuständen mit vorgegebenen $n (> 1)$ zu tun. (Für sehr kleine Felder, für die die Stark-Aufspaltung wesentlich kleiner als der "Lamb-shift" ist, sind Zustände von entgegengesetzter Parität nicht entartet, und man würde einen quadratischen Stark-Effekt erwarten. Die Situation wird in diesem Fall jedoch durch Hyperfeinstruktur-Effekte verkompliziert.)

Der einfachste Fall ist der mit $n = 2$. Wir vernachlässigen den Elektronenspin und betrachten die vier auftretenden Wellenfunktionen $\psi_{nlm} = \psi_{200}, \psi_{211}, \psi_{210}, \psi_{21-1}$. Sie sind entartete Eigenfunktionen des Hamilton-Operators nullter Ordnung

$$(8.36) \quad \mathcal{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r}$$

(siehe Gleichung (2.30)). Der Hamilton-Operator der Störung $\mathcal{H}_E = eE_z$ (8.29) vertauscht mit I_z , und daher verschwinden alle Matrixelemente von \mathcal{H}_E mit Ausnahme derjenigen, für die m_l und m_l' gleich sind. Daher sind nur die Matrixelemente von \mathcal{H}_E zwischen den Zuständen ψ_{200} und ψ_{210} von Null verschieden. Diese zwei Wellenfunktionen erfüllen zusätzlich die Bedingung, daß sie entgegengesetzte Parität haben.

Die gestörten Energieniveaus lassen sich in diesem Fall durch Lösung der Sekulargleichung für die 2×2 Matrix mit $m_l = 0$ finden:

$$(8.37) \quad \begin{vmatrix} \mathcal{H}_{aa} - W & \mathcal{H}_{ab} \\ \mathcal{H}_{ba} & \mathcal{H}_{bb} - W \end{vmatrix} = 0$$

Die Matrixelemente sind

$$(8.38) \quad \mathcal{H}_{aa} = \int \psi_{200}^* \mathcal{H}_E \psi_{200} d\tau = 0$$

$$(8.39) \quad \mathcal{H}_{ab} = \mathcal{H}_{ba} = \int \psi_{200}^* \mathcal{H}_E \psi_{210} d\tau = -3ea_0 E_z$$

$$(8.40) \quad \mathcal{H}_{bb} = \int \psi_{210}^* \mathcal{H}_E \psi_{210} d\tau = 0$$

Das in Gleichung (8.39) angegebene Ergebnis kann durch direkte Integration mit den Wellenfunktionen

$$(8.41) \quad \psi_{200} = (32\pi)^{-1/2} (a_0)^{-3/2} (2 - r/a_0) e^{-r/2a_0}$$

$$(8.42) \quad \psi_{210} = (32\pi)^{-1/2} (a_0)^{-3/2} (r/a_0) e^{-r/2a_0} \cos \theta$$

verifiziert werden (siehe Aufgabe 8.4). Die Sekulargleichung (8.37) vereinfacht sich auf die Form

$$(8.43) \quad \begin{vmatrix} -W & -3ea_0 E_z \\ -3ea_0 E_z & -W \end{vmatrix} = 0$$

mit den Lösungen

$$(8.44) \quad W = \pm 3ea_0 E_z$$

In einem Feld von 10^5 V/cm sind diese Energieverschiebungen ungefähr 12 cm^{-1} ; dies ist groß gegen die Feinstrukturaufspaltung ($\sim 0,35 \text{ cm}^{-1}$) des $n = 2$ -Niveaus von Wasserstoff. Daher erfüllen schon relativ kleine Felder

die Bedingung für das Auftreten eines linearen Stark-Effekts, nämlich daß die Stark-Aufspaltung groß gegen den Energieabstand von Zuständen verschiedener Parität sein soll.

In der Näherung, in der der Stark-Effekt linear in E_z ist, werden die Zustände ψ_{211} und ψ_{21-1} nicht verschoben. Die zwei Zustände mit den Energieverschiebungen $W = \pm 3ea_0 E_z$ sind Linearkombinationen der Zustände ψ_{200} und ψ_{210} . Genau wie in dem Beispiel von Kapitel 5 findet man für diese Kombinationen (siehe Aufgabe 8.5)

$$(8.45) \quad W = +3ea_0 E_z : \psi_+ = (2)^{-1/2} (\psi_{200} - \psi_{210})$$

$$(8.46) \quad W = -3ea_0 E_z : \psi_- = (2)^{-1/2} (\psi_{200} + \psi_{210})$$

Die Funktion ψ_+ beschreibt eine Ladungsverteilung der Elektronen, deren Schwerpunkt um den Betrag $3a_0$ in der positiven z -Richtung relativ zum Kern verschoben ist; und entsprechend für ψ_- . In diesem Sinne haben die Zustände des Wasserstoff-Atoms, die in I entartet sind, elektrische Dipolmomente, die einen linearen Stark-Effekt verursachen. Die Zustände ψ_+ und ψ_- haben keinen definierten Bahndrehimpuls in Bezug auf den Atomkern.

8.4 Relative Intensitäten beim Zeeman-Effekt

In diesem Abschnitt wollen wir die relativen Intensitäten der Zeeman-Komponenten eines elektrischen Dipolübergangs diskutieren. Wir haben in Kapitel 3 bereits die Polarisationsregeln für ein wasserstoffähnliches Atom abgeleitet, und wir haben die Auswahlregeln (8.16) für M_J im allgemeineren Fall eines Viel-Elektronen-Atoms angegeben. Die Übergangswahrscheinlichkeit für unpolarisierte elektrische Dipolstrahlung ist durch Gleichung (3.56) gegeben. Da wir uns jetzt für die Polarisierung der Strahlung interessieren, greifen wir auf die Beziehung (3.43) zurück, in der noch nicht über alle Polarisationsrichtungen gemittelt worden ist. Aus dieser Gleichung entnehmen wir, daß wir für elektrische Dipolstrahlung das Quadrat des Matrixelements

$$|\langle j | A_0 \cdot r | i \rangle|^2$$

betrachten müssen. Wegen der Beziehung (3.30) hat A_0 die Richtung der elektrischen Feldamplitude und definiert somit die Polarisationsrichtung. Wir beschreiben diese Richtung durch den Einheitsvektor \hat{e} , der für eine transversale Welle senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung k der Welle steht:

$$(8.47) \quad \hat{e} \cdot k = 0$$

Wir wollen einen elektrischen Dipolübergang von einem oberen Zustand $|yJM_J\rangle$ zu einem unteren Zustand $|y'J'M'_J\rangle$ in einem Magnetfeld B diskutieren, das die Quantisierungsachse definiert. Dabei nehmen wir an, daß der Zeeman-Effekt linear in B ist. In nullter Näherung sind damit J und J' gute Quanten-

zahlen. Wir machen jedoch keinerlei Ausnahmen über den Satz der Quantenzahlen γ und γ' , außer, daß sie Zustände entgegengesetzter Parität beschreiben. Damit werden wir sehr allgemeine Ergebnisse erhalten, die aus den Eigenschaften des Drehimpulsvektors J und seiner Projektion M_J folgen. Bevor wir die Größen $|\langle J'JM_J| \hat{e} \cdot r | JM_J \rangle|^2$ diskutieren, die die relativen Intensitäten der Zeeman-Komponenten bestimmen, wollen wir die geometrischen Eigenschaften des Problems eindeutig spezifizieren.

Die Richtung von B sei als z -Achse eines carthesischen Koordinatensystems mit den Einheitsvektoren \hat{x} , \hat{y} und \hat{z} gewählt (Abb. 8.8). Der Wellenvektor k schließt einen Winkel θ mit der z -Achse ein. Wegen der Zylindersymmetrie um die z -Achse können wir ohne Einschränkung der Allgemeinheit annehmen, daß k in der x - z -Ebene liegt. Weiterhin sei \hat{e} in \hat{e}_1 und \hat{e}_2 zerlegt:

$$(8.48) \quad \hat{e} = a_1 \hat{e}_1 + a_2 \hat{e}_2$$

\hat{e}_1 , \hat{e}_2 und k bilden einen orthogonalen Satz von Achsen, und \hat{e}_1 liegt in der x - z -Ebene. Die Koeffizienten a_1 und a_2 erfüllen die Normierungsbedingung

$$(8.49) \quad |a_1|^2 + |a_2|^2 = 1$$

und enthalten im allgemeinen Fall die notwendigen Phasen, um elliptisch polarisierte Strahlung zu beschreiben. Außerdem können wir \hat{e} mit Hilfe seiner Komponenten in den \hat{x} , \hat{y} und \hat{z} -Richtungen angeben:

$$(8.50) \quad \hat{e} = a_1 \cos \theta \hat{x} + a_2 \hat{y} - a_1 \sin \theta \hat{z}$$

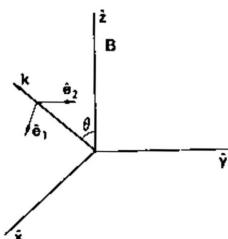


Abb. 8.8:
Der orthogonale Satz der Vektoren k , e_1 und e_2 , wobei k und e_1 in der x - z -Ebene liegen

Da $r = x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z}$ ist, könnten wir die relativen Intensitäten der Zeeman-Linien mit Hilfe der Matrixelemente von x , y und z ermitteln. Wir wollen dies jedoch nicht tun, weil sich die Matrixelemente bequemer mit Hilfe der sphärischen Tensorkomponenten von r schreiben lassen:

$$(8.51) \quad \begin{aligned} r_0 &= z, \\ r_{-1} &= (2)^{-1/2}(x - iy) \\ r_{+1} &= -(2)^{-1/2}(x + iy) \end{aligned}$$

In der Notation sphärischer Tensoren sind die Einheitsvektoren \hat{e}_q ($q = 0, \pm 1$) durch die Beziehung $r = \sum_q (-1)^q r_q \hat{e}_{-q}$ definiert. Mit den Definitionen $\hat{e}_0 = \hat{z}$, $\hat{e}_{-1} = (2)^{-1/2}(\hat{x} - i\hat{y})$, $\hat{e}_{+1} = -(2)^{-1/2}(\hat{x} + i\hat{y})$ erhalten wir

$$(8.52) \quad \begin{aligned} \hat{r} &= r_0 \hat{e}_0 - r_{-1} \hat{e}_{+1} - r_{+1} \hat{e}_{-1} \\ &= r_0 \hat{z} + r_{-1} (2)^{-1/2}(\hat{x} + i\hat{y}) - r_{+1} (2)^{-1/2}(\hat{x} - i\hat{y}) \end{aligned}$$

Die Quadrate der nicht verschwindenden Matrixelemente dieser Komponenten von \hat{r} sind in Tabelle 8.1 angegeben. Die einzigen nicht verschwindenden Matrixelemente dieses Vektor-Operators sind die für $J' = J$ oder $J \pm 1$. Die Größen A , B und C sind Funktionen von γ , γ' , J und einem Radialintegral. Da wir uns für die relativen Intensitäten der Zeeman-Komponenten einer Linie interessieren, für die ΔJ fixiert ist, brauchen wir uns nicht mit der Größe dieser Parameter zu befassen. Die gesamte M_J -Abhängigkeit ist in den Koeffizienten von A , B und C enthalten. Wir stellen fest, daß r_{+1} und r_{-1} mit den Auf- und Absteigeoperatoren der Drehimpulstheorie die Eigenschaft gemeinsam haben, daß sie nur Zustände verknüpfen, die für $M'_J = M_J \pm 1$ ist. Somit sind die Auswahlregeln für M_J in den Matrixelementen enthalten. Da sich die Zeeman-Komponenten für $\Delta M_J = 0, \pm 1$ in der Frequenz unterscheiden (Gleichung (8.17) bzw. (8.18)), können wir jeder speziellen Zeeman-Komponente ein Matrixelement zuordnen. Diese Tatsache wäre nicht so offensichtlich geworden, wenn wir die Matrixelemente von x , y und z ausgewertet hätten.

Tabelle 8.1: Matrixelemente der Komponenten von \hat{r}

Für $J' = J$:

$$\begin{aligned} |\langle \gamma' JM_J | z | \gamma JM_J \rangle|^2 &= M_J^2 A \\ |\langle \gamma' JM_J + 1 | r_{+1} | \gamma JM_J \rangle|^2 &= \frac{1}{2}(J - M_J)(J + M_J + 1)A \\ |\langle \gamma' JM_J - 1 | r_{-1} | \gamma JM_J \rangle|^2 &= \frac{1}{2}(J + M_J)(J - M_J + 1)A \\ \sum_q |\langle \gamma' JM_J | r_i | \gamma JM_J \rangle|^2 &= J(J + 1)A \end{aligned}$$

Für $J' = J + 1$:

$$\begin{aligned} |\langle \gamma' J + 1 | M_J | z | \gamma JM_J \rangle|^2 &= [(J + 1)^2 - M_J^2]B \\ |\langle \gamma' J + 1 | M_J + 1 | r_{+1} | \gamma JM_J \rangle|^2 &= \frac{1}{2}(J + M_J + 1)(J + M_J + 2)B \\ |\langle \gamma' J + 1 | M_J - 1 | r_{-1} | \gamma JM_J \rangle|^2 &= \frac{1}{2}(J - M_J + 1)(J - M_J + 2)B \\ \sum_q |\langle \gamma' J + 1 | M_J | r_i | \gamma JM_J \rangle|^2 &= 2(J + 1)^2 B \end{aligned}$$

Für $J' = J - 1$:

$$\begin{aligned} |\langle \gamma' J - 1 | M_J | z | \gamma JM_J \rangle|^2 &= [J^2 - M_J^2]C \\ |\langle \gamma' J - 1 | M_J + 1 | r_{+1} | \gamma JM_J \rangle|^2 &= \frac{1}{2}(J - M_J)(J - M_J - 1)C \\ |\langle \gamma' J - 1 | M_J - 1 | r_{-1} | \gamma JM_J \rangle|^2 &= \frac{1}{2}(J + M_J)(J + M_J - 1)C \\ \sum_q |\langle \gamma' J - 1 | M_J | r_i | \gamma JM_J \rangle|^2 &= J(2J - 1)C \end{aligned}$$

Wir können jetzt den Ausdruck $|\langle J'JM_J | \hat{e} \cdot r | JM_J \rangle|^2$ auswerten, indem wir mit Hilfe der Gleichung (8.52) den geometrischen Anteil des Problems (8.50) mit dem spektroskopischen Anteil kombinieren, d. h. den Matrixelementen der Tabelle 8.1. Wir finden (siehe Aufgabe 8.7):

$$\begin{aligned}
 |\langle \gamma' J' M'_J | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} | \gamma J M_J \rangle|^2 &= |a_1|^2 \sin^2 \theta |\langle \gamma' J' M_J | z | \gamma J M_J \rangle|^2 \\
 &\quad + \frac{1}{2} \{ |a_1|^2 \cos^2 \theta + |a_2|^2 - i(a_1 a_2^* - a_1^* a_2) \cos \theta \} \\
 &\quad \quad |\langle \gamma' J' M_J - 1 | r_{-1} | \gamma J M_J \rangle|^2 \\
 &\quad + \frac{1}{2} \{ |a_1|^2 \cos^2 \theta + |a_2|^2 + i(a_1 a_2^* - a_1^* a_2) \cos \theta \} \\
 &\quad \quad |\langle \gamma' J' M_J + 1 | r_{+1} | \gamma J M_J \rangle|^2
 \end{aligned} \tag{8.53}$$

Dabei sind für ein gegebenes M_J genau diejenigen Werte von M'_J berücksichtigt worden, für die die Matrixelemente von Null verschieden sind. Der Ausdruck (8.53) beschreibt die relative Intensität einer Zeeman-Komponente $|\gamma J M_J\rangle \rightarrow |\gamma' J' M'_J\rangle$ bei elektrischer Dipolstrahlung. Dabei ist die Beobachtungsrichtung durch θ spezifiziert, der Polarisationsgrad der Strahlung durch $|a_1|, |a_2|$ und die relative Phase zwischen a_1 und a_2 . In Spezialfällen kann der Ausdruck (8.53) wesentlich vereinfacht werden: wir wollen nur transversale ($\theta = \pi/2$) und longitudinale ($\theta = 0$) Beobachtung betrachten.

Bei transversaler Beobachtung haben wir

$$\begin{aligned}
 |\langle \gamma' J' M'_J | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} | \gamma J M_J \rangle|^2 &= |a_1|^2 |\langle \gamma' J' M_J | z | \gamma J M_J \rangle|^2 \\
 &\quad + \frac{1}{2} |a_2|^2 |\langle \gamma' J' M_J - 1 | r_{-1} | \gamma J M_J \rangle|^2 \\
 &\quad + \frac{1}{2} |a_2|^2 |\langle \gamma' J' M_J + 1 | r_{+1} | \gamma J M_J \rangle|^2 \text{ transversal}
 \end{aligned} \tag{8.54}$$

und bei longitudinaler Beobachtung

$$\begin{aligned}
 |\langle \gamma' J' M'_J | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} | \gamma J M_J \rangle|^2 &= \frac{1}{2} \{ 1 - i(a_1 a_2^* - a_1^* a_2) \} |\langle \gamma' J' M_J - 1 | r_{-1} | \gamma J M_J \rangle|^2 \\
 &\quad + \frac{1}{2} \{ 1 + i(a_1 a_2^* - a_1^* a_2) \} |\langle \gamma' J' M_J + 1 | r_{+1} | \gamma J M_J \rangle|^2 \text{ longitudinal}
 \end{aligned} \tag{8.55}$$

In Gleichung (8.55) ist die Normierungsbedingung (8.49) benutzt worden. Die Formeln (8.54) und (8.55) können unmittelbar für jedes spezielle Problem benutzt werden (siehe Aufgabe 8.8).

Wir wollen diese beiden Fälle im Detail diskutieren: Bei transversaler Beobachtung und einer Polarisation $a_2 = 0, a_1 = 1$, d.h. einem zur z -Achse parallelen elektrischen Vektor (π Polarisation) ergibt sich die Auswahlregel $\Delta M_J = 0$; bei einer Polarisation $a_1 = 0, a_2 = 1$, d.h. einem elektrischen Vektor in der $x-y$ -Ebene ergibt sich die Auswahlregel $\Delta M_J = \pm 1$. Somit zeigt sich, daß die (geometrischen) Polarisationsregeln explizit mit den (spektroskopischen) Auswahlregeln verknüpft sind. Die relativen Intensitäten sind

$$\begin{aligned}
 \pi \quad \Delta M_J = 0 \quad &|\langle \gamma' J' M_J | z | \gamma J M_J \rangle|^2, \\
 (8.56) \quad \sigma \quad \Delta M_J = -1 \quad &\frac{1}{2} |\langle \gamma' J' M_J - 1 | r_{-1} | \gamma J M_J \rangle|^2 \\
 \sigma \quad \Delta M_J = +1 \quad &\frac{1}{2} |\langle \gamma' J' M_J + 1 | r_{+1} | \gamma J M_J \rangle|^2
 \end{aligned}$$

Man beachte, daß für $\Delta M_J = \pm 1$ ein Faktor $\frac{1}{2}$ in dem geometrischen Teil auftritt, und ein weiterer Faktor $\frac{1}{2}$ in dem Quadrat des Matrixelements (Tabelle 8.1). Bei longitudinaler Beobachtung kann man die Polarisation der Übergänge $\Delta M_J = +1$ und $\Delta M_J = -1$ in der folgenden Weise spezifizieren:

sei $a_1 = \alpha$ und $a_2 = (1 - \alpha^2)^{1/2} e^{i\delta}$, wobei δ die Phasendifferenz ist. Dann gilt

$$(8.57) \quad i(a_1 a_2^* - a_1^* a_2) = 2\alpha(1 - \alpha^2)^{1/2} \sin \delta$$

Damit sind die geometrischen Faktoren in Gleichung (8.55) gleich $\frac{1}{2}(1 \mp 2\alpha(1 - \alpha^2)^{1/2} \sin \delta)$. Mit $\alpha = (2)^{-1/2}$ verschwindet jeweils der Beitrag von r_{-1} oder r_{+1} , wenn $\delta = \pi/2$ beziehungsweise $-\pi/2$ ist. Die übrigbleibenden Komponenten entsprechen dabei einer links- bzw. rechts-zirkular polarisierten Strahlung (σ_- und σ_+):

$$\begin{aligned}
 \delta = \pi/2: \quad &|\langle \gamma' J' M'_J | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} | \gamma J M_J \rangle|^2 \\
 &= I_{\sigma_+}^l = |\langle \gamma' J' M_J - 1 | r_{-1} | \gamma J M_J \rangle|^2 \\
 \delta = -\pi/2: \quad &|\langle \gamma' J' M'_J | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} | \gamma J M_J \rangle|^2 \\
 (8.58) \quad &= I_{\sigma_-}^l = |\langle \gamma' J' M_J + 1 | r_{+1} | \gamma J M_J \rangle|^2
 \end{aligned}$$

(Die relativen Intensitäten bei longitudinaler Beobachtung sind mit I^l bezeichnet.) Im Gegensatz zu Gleichung (8.56) tritt in dem geometrischen Anteil von Gleichung (8.58) kein Faktor $\frac{1}{2}$ auf.

Als nächstes wollen wir Summenregeln diskutieren. Für eine vorgegebene Linie, d.h. vorgegebene Werte für γJ und $\gamma' J'$ haben wir das wesentliche Ergebnis in Tabelle 8.1 angegeben:

$$(8.59) \quad \sum_{M_J} |\langle \gamma' J' M'_J | \mathbf{r} | \gamma J M_J \rangle|^2 \text{ ist unabhängig von } M_J$$

Dabei wurde die Bezeichnung

$$|\langle j | \mathbf{r} | i \rangle|^2 = |\langle j | z | i \rangle|^2 + |\langle j | r_+ | i \rangle|^2 + |\langle j | r_- | i \rangle|^2$$

verwendet. Die Aussage (8.59) beweist die in Kapitel 3, Gleichung (3.59) aufgestellte Behauptung, daß die Zerfallsrate und damit die Lebensdauer jedes Zustands M_J , der zu einem Niveau γJ gehört, dieselbe ist. Dabei ist zusätzlich vorausgesetzt, daß sich die Frequenzen der Zeeman-Komponenten so wenig unterscheiden, daß die ω^3 -Abhängigkeit der Übergangsrate für alle Zustände gleich ist. Diese Annahme ist implizit gemacht worden, als wir die Störungstheorie erster Ordnung auf das Problem angewendet haben.

Ein weiteres Ergebnis, das aus Tabelle 8.1 verifiziert werden kann, besagt, daß bei transversaler Beobachtung

$$(8.60) \quad \sum_{M_J} \sum_{M'_J} I_{\sigma}^l = \sum_{M_J} \sum_{M'_J} I_{\sigma}^l$$

Dabei ist

$$(8.61) \quad I_{\sigma}^l = |\langle \gamma' J' M'_J | z | \gamma J M_J \rangle|^2$$

und

$$(8.62) \quad I_{\sigma}^l = \frac{1}{2} |\langle \gamma' J' M'_J | r_+ | \gamma J M_J \rangle|^2 + \frac{1}{2} |\langle \gamma' J' M'_J | r_- | \gamma J M_J \rangle|^2$$

Die relativen Intensitäten bei transversaler Beobachtung sind mit I^t bezeichnet. Gleichung (8.60) besagt, daß im Grenzfall eines verschwindenden Feldes (oder in dem Grenzfall, daß die Zeeman-Komponenten experimentell nicht aufgelöst sind), die Strahlung unpolarisiert ist. Tatsächlich muß man erwarten, daß eine entsprechende Aussage für jeden Beobachtungswinkel θ gültig ist. Aus Gleichung (8.53) kann man verifizieren, (siehe Aufgabe 8.9) daß die Summen

$$(8.63) \quad \sum_{M_J} \sum_{M_J'} I(0; a_1 = 1, a_2 = 0) = \sum_{M_J} \sum_{M_J'} I_\sigma^t$$

und

$$(8.64) \quad \sum_{M_J} \sum_{M_J'} I(0; a_1 = 0, a_2 = 1) = \sum_{M_J} \sum_{M_J'} I_\sigma^t$$

unabhängig von θ sind. Diese Gleichungen und die Beziehung (8.60) bedeuten, daß die Strahlung für jeden beliebigen Beobachtungswinkel unpolarisiert ist, wenn M_J und M_J' experimentell nicht unterschieden werden können. Bei longitudinaler Beobachtung gilt

$$(8.65) \quad \sum_{M_J} \sum_{M_J'} I_\sigma^t = \sum_{M_J} \sum_{M_J'} I_{\sigma-}^t = \sum_{M_J} \sum_{M_J'} I_\sigma^t$$

Die fundamentale Beziehung (8.59) kann mit Hilfe der relativen Intensitäten I_σ^t und I_σ^l bei transversaler Beobachtung umgeschrieben werden. Mit den Gleichungen (8.61) und (8.62) erhalten wir

$$(8.66) \quad \sum_{M_J} \{I_\sigma^t + 2I_\sigma^l\} \text{ ist unabhängig von } M_J$$

Die Gleichungen (8.60) und (8.65) ergeben

$$(8.67) \quad \sum_{M_J} \sum_{M_J'} I_\sigma^t = \sum_{M_J} \sum_{M_J'} I_\sigma^l = \sum_{M_J} \sum_{M_J'} I_{\sigma-}^t = \sum_{M_J} \sum_{M_J'} I_\sigma^l$$

Die Summenregeln (8.66) und (8.67) und die Tatsache, daß die Zeeman-Intensitätsstruktur symmetrisch ist, sind ausreichend, um die relativen Intensitäten der Zeeman-Komponenten festzulegen. Tatsächlich wurden sie ursprünglich *) zusammen mit dem Korrespondenzprinzip benutzt, um die Formeln der Tabelle 8.1 abzuleiten. Die Benutzung der Summenregeln ist bequem, um relative Intensitäten bei Übergängen zu finden, an denen kleine Werte von J beteiligt sind (siehe Aufgabe 8.10); für größere J ist es dagegen wesentlich einfacher, die Matrixelemente direkt auszuwerten.

Es ist nützlich, sich bei dieser Diskussion der relativen Intensitäten an die Eigenschaften eines strahlenden klassischen Dipols zu erinnern. Andernfalls könnten die verschiedenen Faktoren $\frac{1}{2}$ verwirrend sein, auf die wir jeweils bei ihrem Auftreten hingewiesen haben. Zum Beispiel hat die Intensität I_σ^t in Gleichung (8.66) ein doppeltes Gewicht relativ zu I_σ^l . Dies ist dadurch verursacht, daß wir das Problem für einen klassischen Dipol formuliert hatten, mit einer π -Komponente, die in z -Richtung oszilliert, und zwei

*) H. Hönl, Z. Phys. 31, 340, 1925

σ -Komponenten, die mit entgegengesetztem Umlaufsinn in der $x-y$ -Ebene rotieren. Eine dieser rotierenden Komponenten kann in zwei oszillierende Komponenten in der x - und y -Richtung zerlegt werden, jede mit der relativen Amplitude $(2)^{-1/2}$. Wenn, wie wir angenommen haben, die Richtung der transversalen Beobachtung gleich der x -Richtung ist, dann trägt nur der y -Oszillator zu der beobachteten Intensität I_σ^t bei, und zwar mit der relativen Intensität $\frac{1}{2}$. Gleichung (8.66) bezieht sich jedoch auf die gesamte emittierte Intensität und nicht bloß darauf, was in der x -Richtung beobachtet wird. Da $\sum_{M_J} I_\sigma^t$ nur die Hälfte der mit σ -Polarisation emittierten Intensität repräsentiert, müssen wir das volle Gewicht mit Hilfe eines Gewichtsfaktors 2 wieder herstellen. Entsprechende Überlegungen erklären das Fehlen eines Faktors $\frac{1}{2}$ in Gleichung (8.58) und sein Auftreten in Gleichung (8.62).

Schließlich erlaubt uns die allgemeine Gültigkeit der Drehimpuls-Theorie, die Formeln der Tabelle 8.1 auf viele Probleme anzuwenden. Die Darstellung $|\gamma JM_J\rangle$ beschreibt die Zeeman-Komponenten eines Feinstrukturniveaus in jedem Kopplungsschema, vorausgesetzt, daß das Feld schwach ist. Wir können in gleicher Weise den Fall diskutieren, in dem L und S vollständig entkoppelt sind, indem wir den Zustand als $|\gamma LM_L\rangle$ schreiben. Dabei ist S in γ hineingezogen, weil bei elektrischer Dipolstrahlung $\Delta S = 0$ und $\Delta M_S = 0$ sein muß, und formal ist in den Formeln J, M_J durch L, M_L ersetzt. Die Summenregeln zeigen sofort, daß die π -Komponente für Singulett-Spektren ($S = 0$) bei transversaler Beobachtung zweimal so stark ist wie jede σ -Komponente. Die Formeln der Tabelle 8.1 gelten ebenfalls für Ein-Elektronenzustände $|lm_l\rangle$, mit der zusätzlichen Einschränkung, daß Paritätsüberlegungen den Übergang $l \rightarrow l$ verbieten.

Aufgaben

(Die mit einem Stern gekennzeichneten Aufgaben sind von höherem Schwierigkeitsgrad).

8.1 Geben Sie eine Abschätzung für ein "starkes" Feld beim Zeeman-Effekt der $n = 2$ Feinstrukturniveaus im Wasserstoff.

8.2 Berechnen Sie die g_J -Faktoren für die Niveaus der $5p_{3/2}$ Konfiguration in $j-j$ -Kopplung. Es gibt eine g -Summenregel, die besagt, daß für eine gegebene Konfiguration die Summe der g -Faktoren über alle Niveaus mit gleichem J unabhängig vom Kopplungsschema ist. Bestätigen Sie diese Regel für die $5p_{3/2}$ Konfiguration in LS - und $j-j$ -Kopplung.