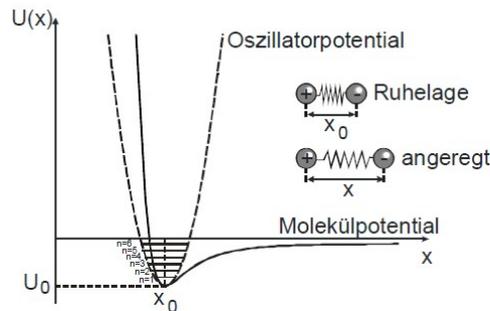


## Nachtrag UE 9

- 1. Auswahlregeln im harmonischen Oszillator:** Ein zweiatomiges Molekül aus zwei unterschiedlichen Atomen kann oft als elektrischer Dipol dargestellt werden, da die Ladungsverteilung nicht symmetrisch ist. Das **Bindungspotential** des Moleküls kann **in der Umgebung der Ruhelage  $x_0$**  durch ein **Oszillatorpotential** approximiert werden (siehe Skizze):



Wird das Molekül durch elektromagnetische Strahlung angeregt, so werden im Molekülspektrum **nur Übergänge mit  $\Delta n = \pm 1$**  beobachtet. Begründen Sie diese **Auswahlregel** durch die Bildung des **Übergangsdipolintegrals** zwischen zwei Zuständen  $n$  und  $m$ ,  $\langle \Psi_n | \mu | \Psi_m \rangle$  ( $\mu \dots$  Dipolmoment). Benutzen Sie dazu die folgende **Rekursionsbeziehung**, welche für die Hermite-Polynome  $H_m$  gilt:  $2 \cdot x \cdot H_m(x) = H_{m+1}(x) + 2 \cdot m \cdot H_{m-1}(x)$ .

*Hinweis:* Beachten Sie die Orthonormalität der Eigenfunktionen. Die Änderung des Dipolmomentes  $\mu$  für kleine Auslenkungen kann als linear angenommen werden.

Laut Angabe sind nur Übergänge mit  $\Delta n = i - f = \pm 1$  erlaubt, wobei  $i$  die Quantenzahl des Ausgangszustands (Initialzustand  $\Psi_i$ ) und  $f$  die des Endzustands (Finalzustand  $\Psi_f$ ) ist.

Mithilfe des Übergangsdipolmoments

$$\vec{M}_{if} = \langle \Psi_i | \vec{\mu} | \Psi_f \rangle = \begin{cases} = \vec{0} & \text{für verbotene Übergänge} \\ \neq \vec{0} & \text{für erlaubte Übergänge} \end{cases} \quad (1)$$

kann man zeigen ob Übergänge (in Dipolnäherung) erlaubt oder verboten sind. Dazu benötigt man zunächst das Dipolmoment welches lt. Angabe linear genähert wird:

$$\vec{\mu} = \begin{pmatrix} \mu_0 + \frac{\partial \mu}{\partial x} \cdot x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mu_0 + A \cdot x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Wir sehen, dass das 3D Problem auf ein 1D Problem (relevant ist die  $x$  Koordinate) reduziert werden kann. Mit (2) in (1) folgt:

$$M_{if} = \langle \Psi_i | \mu_0 + A \cdot x | \Psi_f \rangle = \langle \Psi_i | \mu_0 | \Psi_f \rangle + \langle \Psi_i | A \cdot x | \Psi_f \rangle = \mu_0 \langle \Psi_i | \Psi_f \rangle + A \langle \Psi_i | x | \Psi_f \rangle = \quad (3)$$

$$= \underbrace{\mu_0 \cdot \delta_{if}}_{\textcircled{1}} + A \underbrace{\langle \Psi_i | x | \Psi_f \rangle}_{\textcircled{2}} \quad (4)$$

**①:**

Dieser Term entsteht aufgrund der Orthonormalität der Wellenfunktionen:  $\langle \Psi_i | \Psi_f \rangle = \delta_{if}$ . Er ist ungleich null, wenn  $f = i$  ist, also wenn kein Übergang stattfindet. Im Fall eines Übergangs ( $f \neq i$ ) ist dieser Term immer null.

②:

Um diesen Term zu berechnen benötigen wir die Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators (siehe [1]), die hier als gegeben angenommen werden können <sup>1</sup>

$$\Psi_f(x) = \underbrace{\frac{1}{\sqrt{x_0\sqrt{\pi}}}}_{N_f} \frac{1}{2^f f!} \cdot H_f\left(\frac{x}{x_0}\right) \cdot e^{-\frac{x^2}{2x_0^2}} \quad (\Psi_i \text{ analog}), \quad (5)$$

mit dem Normierungsfaktor  $N_f$  dem Hermite Polynom  $H_f$  und  $x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$ . Damit folgt:

$$\textcircled{2} = \langle \Psi_i | x | \Psi_f \rangle = \langle \Psi_i | x | N_f \cdot H_f\left(\frac{x}{x_0}\right) \cdot e^{-\frac{x^2}{2x_0^2}} \rangle. \quad (6)$$

Wir führen die Substitution  $\frac{x}{x_0} \rightarrow \tilde{x}$  durch:

$$(6) \rightarrow \langle \Psi_i | \tilde{x} \cdot x_0 | N_f \cdot H_f(\tilde{x}) \cdot e^{-\frac{\tilde{x}^2}{2}} \rangle = x_0 \cdot N_f \cdot \langle \Psi_i | \tilde{x} | H_f(\tilde{x}) \cdot e^{-\frac{\tilde{x}^2}{2}} \rangle. \quad (7)$$

Nun können wir die Rekursionsbedingung aus der Angabe  $[x \cdot H_m(x) = \frac{H_{m+1}(x)}{2} + m \cdot H_{m-1}(x)]$  einfacher anwenden. Damit folgt aus (7):

$$\textcircled{2} = x_0 \cdot N_f \cdot (\langle \Psi_i | \frac{H_{f+1}(\tilde{x})}{2} \cdot e^{-\frac{\tilde{x}^2}{2}} \rangle + \langle \Psi_i | f \cdot H_{f-1}(\tilde{x}) \cdot e^{-\frac{\tilde{x}^2}{2}} \rangle) = \quad (8)$$

$$= N_1 \cdot \langle \Psi_i | \Psi_{f+1} \rangle + N_2 \cdot \langle \Psi_i | \Psi_{f-1} \rangle = \quad (9)$$

$$= N_1 \cdot \delta_{i,f+1} + N_2 \cdot \delta_{i,f-1} \quad (10)$$

Dieser Term ist also nur dann ungleich null, wenn:  $i = f + 1$  oder  $i = f - 1$  ist. Das ist äquivalent zu  $\Delta n = i - f = \pm 1$  was zu zeigen war. <sup>2 3</sup>

[1] [https://de.wikipedia.org/wiki/Harmonischer\\_Oszillator\\_\(Quantenmechanik\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Harmonischer_Oszillator_(Quantenmechanik))

[2] [https://de.wikipedia.org/wiki/Erzeugungs-\\_und\\_Vernichtungsoperator](https://de.wikipedia.org/wiki/Erzeugungs-_und_Vernichtungsoperator)

<sup>1</sup>mehr dazu in Quantenmechanik 1

<sup>2</sup>Man muss die Faktoren  $N_1$  und  $N_2$  nicht unbedingt bestimmen, es reicht zu erkennen, dass  $H_m$  proportional zu  $\Psi_m$  ist. Will man das aber tun ergibt sich für  $N_1 = \frac{x_0\sqrt{f+1}}{\sqrt{2}}$  und für  $N_2 = \frac{x_0\sqrt{f}}{\sqrt{2}}$ .

<sup>3</sup>Mit etwas mehr Vorwissen über die quantenmechanische Beschreibung des Harmonischen Oszillators (Leiteroperatoren siehe [2]) kann man das auch einfacher zeigen:

$$\textcircled{2} = \langle \Psi_i | \hat{x} | \Psi_f \rangle = \langle \Psi_i | \frac{x_0}{\sqrt{2}} (\hat{a}^\dagger + \hat{a}) | \Psi_f \rangle = \frac{x_0}{\sqrt{2}} \cdot (\langle \Psi_i | \hat{a}^\dagger | \Psi_f \rangle + \langle \Psi_i | \hat{a} | \Psi_f \rangle) = \quad (11)$$

$$= \frac{x_0}{\sqrt{2}} \cdot (\sqrt{f+1} \cdot \langle \Psi_i | \Psi_{f+1} \rangle + \sqrt{f} \cdot \langle \Psi_i | \Psi_{f-1} \rangle) = \quad (12)$$

$$= \frac{x_0}{\sqrt{2}} \cdot (\sqrt{f+1} \cdot \delta_{i,f+1} + \sqrt{f} \cdot \delta_{i,f-1}) \quad (13)$$