

Experimentalphysik Modul PH-EP4 / PH-DP-EP4

Script für Vorlesung 11. Juni 2009

7 Emission und Absorption elektromagnetischer Strahlung durch Atome

Wir haben bereits gesehen, dass ein an einen Atomkern gebundenes Elektron von einem Zustand i in den Zustand k übergehen kann, wobei der Energieerhaltungssatz $E_i - E_k = h \cdot \nu$ erfüllt sein muss. Experimentell stellt man fest, dass die nötige Strahlung zur Elektronenanregung und auch die emittierte Strahlung bestimmte Werte annimmt, so dass nicht alle Frequenzen im Spektrum zu erwarten sind. Außerdem beobachtet man, dass verschiedene Elektronenübergänge mit verschiedenen Wahrscheinlichkeiten stattfinden, so dass die Spektrallinienintensität unterschiedlich ist. Die Berechnung der Wahrscheinlichkeiten aus den Wellenfunktionen der Atomzustände soll in diesem Kapitel behandelt werden. Es stellt sich dabei heraus, dass es Auswahlregeln für Drehimpulsänderungen gibt, die zusätzlich zum Energieerhalt beachtet werden müssen.

7.1 Übergangswahrscheinlichkeiten

Die Intensitäten von Absorptions- und Emissionslinien können sehr stark variieren aufgrund der unterschiedlichen Übergangswahrscheinlichkeiten, was hier erläutert werden soll.

7.1.1 Induzierte und spontane Übergänge; Einstein Koeffizienten

- Befindet sich ein Elektron in einem elektromagnetischen Strahlungsfeld der Energiedichte $w_\nu(\nu)$, so kann es hieraus ein Photon absorbieren und vom Zustand der Energie E_k zu E_i wechseln: $E_i = E_k + h \cdot \nu$. Die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit

$$W_{ki} = B_{ki} \cdot w_\nu(\nu) \quad (1)$$

ist proportional zur spektralen Energiedichte $w_\nu(\nu) = n(\nu) \cdot h \cdot \nu$. $n(\nu)$ ist die Zahl der Photonen im Einheitsintervall $\Delta\nu = 1 \text{ s}^{-1}$ und heißt **Einsteinkoeffizient der Absorption**. Die Anzahl der Photonen im Schwingungsbereich des absorbierten Photons wird hierbei um eins reduziert.

- Analog kann das Strahlungsfeld die Emission eines Photons durch ein angeregtes Elektron induzieren: $h \cdot \nu = E_i - E_k$ (**stimulierte oder induzierte Emission**). Trifft hierbei ein Photon aus dem Strahlungsfeld, dessen Energie genau der Energiedifferenz zwischen E_i und E_k entspricht, auf das angeregte Atom, so kann das Elektron in den Zustand niedriger Energie wechseln und die Energiedifferenz zusätzlich zu dem eingefallenen Photon als ein weiteres Photon abstrahlen. Beide Photonen sind dann kohärent. Die Anzahl der Photonen im Strahlungsfeld der entsprechenden Eigenschwingung erhöht sich bei dem Prozess um eins. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist

$$W_{ik} = B_{ik} \cdot w_\nu(\nu), \quad (2)$$

wobei B_{ik} der **Einstein-Koeffizient der induzierten Emission** ist.

- Ein angeregtes Atom kann auch spontan ein Photon emittieren, dessen Richtung unabhängig vom äußeren Strahlungsfeld ist. Die Wahrscheinlichkeit hierfür lautet $W_{ik}^{\text{spontan}} = A_{ik}$, mit A_{ik} dem **Einstein-Koeffizienten der spontanen Emission**.
- Im stationären Gleichgewicht müssen Absorptions- und Emissionsrate gleich wahrscheinlich sein: $A_{ik}N_i + B_{ik} \cdot w_\nu(\nu) \cdot N_i = B_{ki} \cdot w_\nu(\nu) \cdot N_k$.
- Für die Besetzungszahlen N gilt im thermischen Gleichgewicht die Boltzmann-Verteilung

$$\frac{N_i}{N_k} = \frac{g_i}{g_k} e^{-(E_i - E_k)/kT} = \frac{g_i}{g_k} e^{-h\nu/kT}, \quad (3)$$

mit dem statistischen Wichtungsfaktor $g = (2J + 1)$, der die Zahl der energetisch entarteten Unterniveaus eines Zustands mit Gesamtdrehimpulsquantenzahl J beschreibt.

- Umformen und einsetzen der Besetzungszahlen in die stationäre Gleichgewichtsformel ergibt für die spektrale Energiedichte

$$w_\nu(\nu) = \frac{A_{ik}/B_{ik}}{(g_i/g_k)(B_{ik}/B_{ki})(e^{h\nu/kT} - 1)}. \quad (4)$$

- Für das thermische Gleichgewicht gilt die Planck'sche Strahlungsformel

$$w_\nu(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (5)$$

Beide Gleichungen für die Energiedichte müssen für beliebige Temperature und Frequenzen gelten, so dass man die Koeffizienten durch Vergleich bekommt:

$$B_{ik} = \frac{g_k}{g_i} B_{ki}, \quad (6)$$

$$A_{ik} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{ik}, \quad (7)$$

Die Koeffizienten sind gleich groß, wenn $g_k = g_i$.

- Die spontane Emissionswahrscheinlichkeit pro Mode ist gleich der induzierten Emissionswahrscheinlichkeit, wenn das Strahlungsfeld im Mittel ein Photon pro Mode enthält. Für n Photonen in einer Mode gilt, dass das Verhältnis von spontaner und induzierter Emission gleich n entspricht:

$$\frac{W_{ik}^{\text{ind.Em.}}}{W_{ik}^{\text{spont.}}} = \frac{B_{ik}n \cdot h\nu}{A_{ik}c^3/8\pi\nu^2} = n. \quad (8)$$

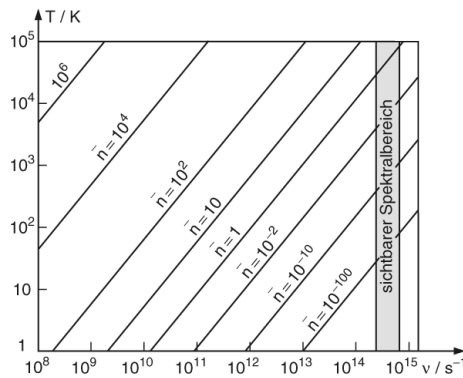


Abbildung 1: Mittlere Photonenzahl \bar{n} pro Mode des Strahlungsfeldes im thermischen Gleichgewicht als Funktion von Temperatur T und Frequenz ν .

BEISPIELE

1. In 10 cm Entfernung vom Glühfaden einer 100-W-Glühlampe ist die Photonenbesetzungszahl pro Mode bei $\lambda = 500 \text{ nm}$ etwa 10^{-8} , d. h. bei Atomen in diesem Strahlungsfeld überwiegt die spontane Emission bei weitem.
2. Im Brennfleck einer Quecksilberhochdrucklampe ist im Maximum der starken Linie $\lambda = 253,7 \text{ nm}$ die Photonenzahl pro Mode etwa 10^{-2} . Auch hier spielt also die induzierte Emission noch keine wesentliche Rolle.
3. Im Resonator eines Helium-Neon-Lasers (Ausgangsleistung: 1 mW bei 1% Spiegeltransmission), der auf einer Resonatoreigenschwingung oszilliert, ist in dieser Mode die Photonenzahl etwa 10^7 . Hier ist also die spontane Emission in dieser Mode vernachlässigbar. Man beachte jedoch, daß die gesamte spontane Emission innerhalb der Dopplerbreite des Überganges bei $\lambda = 632,8 \text{ nm}$, die sich bei einem Volumen des angeregten Gases von 1 cm^3 auf $3 \cdot 10^8$ Moden in allen Raumrichtungen verteilt, durchaus stärker ist als die induzierte Emission

Abbildung 2: BEISPIELE

7.1.2 Übergangswahrscheinlichkeiten und Matrixelemente

- Erinnerung: Bei einem Hertz'schen Dipol mit dem elektrischen Dipolmoment $\mathbf{p} = q \cdot \mathbf{r} = p_0 \cdot \sin \omega t$ wird die mittlere Leistung $\bar{P} = \frac{2}{3} \frac{\bar{p}^2 \omega^4}{4\pi\epsilon_0 c^3}$ abgestrahlt mit $\bar{p}^2 = 0,5 p_0^2$.
- Betrachte nun die quantentheoretische Beschreibung: Der Mittelwert des Dipolmoments eines Atoms mit einem Leuchtelektron im stationären Zustand $(n, l, m_l, m_s) = i$ wird hier durch den Erwartungswert ersetzt

$$\langle \mathbf{p} \rangle = e \cdot \langle \mathbf{r} \rangle = e \cdot \int \psi_i^* \mathbf{r} \psi_i d\tau. \quad (9)$$

\mathbf{r} ist der Ortsvektor des Elektrons, integriert wird über alle Raumkoordinaten des Elektrons.

- Wenn das Elektron von E_i nach E_k übergeht, müssen bei der Bildung des Erwartungswertes $\langle \mathbf{r} \rangle$ die Wellenfunktionen beider Zustände berücksichtigt werden. Definiere deshalb Erwartungswert $M_{ik} = \langle \mathbf{p}_{ik} \rangle$ des **Übergangsdipolmomentes** \mathbf{p}_{ik} mit $i = (n_i, l_i, m_{l_i}, m_{s_i})$ und

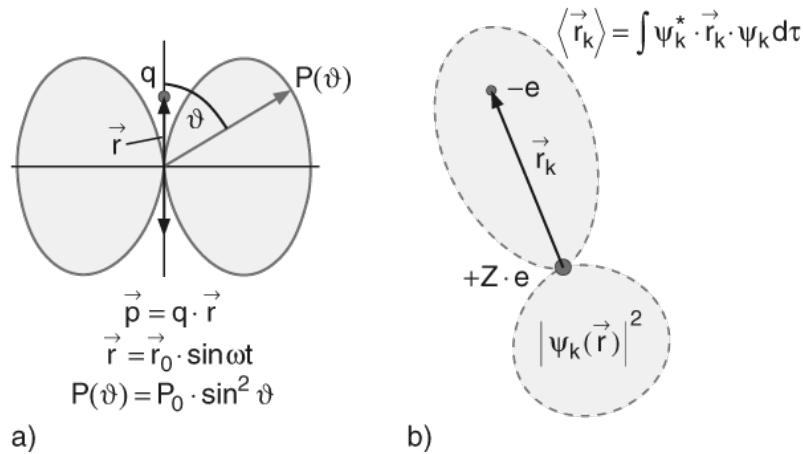


Abbildung 3: (a) Abstrahlung eines klassischen oszillierenden Dipols. (b) Erwartungswert $\langle p_k \rangle = -e \cdot \langle r_k \rangle$ des Dipolmoments eines Elektrons im Zustand ψ_k ist durch die Wellenfunktion ψ_k bestimmt.

$k = (n_k, l_k, m_{l_k}, m_{s_k})$. Außerdem gilt $|M_{ik}| = |M_{ki}|$ mit $\frac{1}{2}(|M_{ik}| + |M_{ki}|)^2 = 2|M_{ik}|^2$. Die mittlere Leistung für den Elektronenübergang ergibt sich somit zu

$$\langle P_{ik} \rangle = \frac{4}{3} \frac{\omega_{ik}^4}{4\pi\epsilon_0 c^3} |M_{ik}|^2. \quad (10)$$

Von N_i Atomen im Zustand E_i wird dann die Leistung $P = N_i \langle P_{ik} \rangle$ bei der Frequenz ω_{ik} abgestrahlt.

- Die Erwartungswerte $|M_{ik}|$ können in einer Matrix angeordnet werden, deren Einträge dann alle möglichen Übergänge und Intensitäten ergeben, weshalb man M_{ik} als *Matrixelemente* bezeichnet.
- Bezeichnet man den Einsteinkoeffizienten der spontanen Emission A_{ik} hier mit der Wahrscheinlichkeit pro Sekunde, dass ein Atom von E_i spontan zu E_k übergeht und dabei ein Photon aussendet, so ist für N_i Atome, die einen identischen Übergang vollziehen die mittlere Leistung

$$\langle P \rangle = N_i \cdot A_{ik} \cdot h \cdot \nu_{ik}. \quad (11)$$

Vergleich der Gleichungen, die die mittleren Leistungen beschreiben, ergibt den Koeffizienten

$$A_{ik} = \frac{2}{3} \frac{e^2 \omega_{ik}^3}{\epsilon_0 c^3 \cdot h} \cdot \left| \int \psi_i^* \mathbf{r} \psi_k d\tau \right|^2. \quad (12)$$

Sind die Wellenfunktion der verschiedenen Übergangszustände bekannt, so lässt sich daraus die Übergangswahrscheinlichkeit A_{ik} und damit die emittierte Leistung berechnen.

- Relative Übergangswahrscheinlichkeiten können z.B. mit einem Spektographen gemessen werden. Dabei fallen Lichtstrahlen aus einer Strahlungsquelle in den Spektographen, die darin wieder transmittiert und in einem Detektor aufgefangen werden.

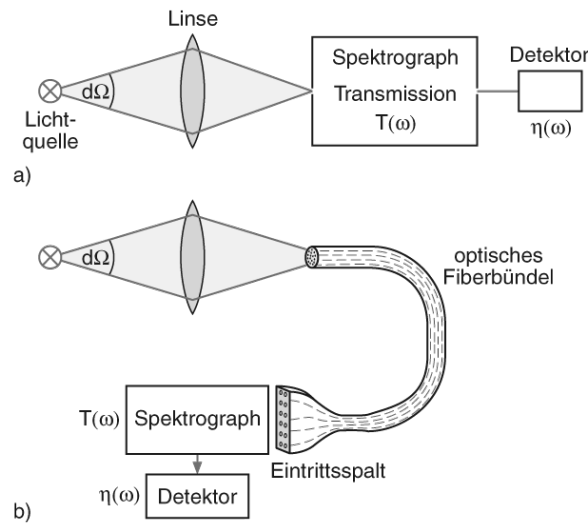


Abbildung 4: Messung der von der Lichtquelle in den Raumwinkel $d\Omega$ auf einem atomaren Übergang $E_i \rightarrow E_k$ emittierten Strahlungsleistung.

7.1.3 Übergangswahrscheinlichkeiten für Absorption und induzierte Emission

- Im Gegensatz zur spontanen Emission ist die spektrale Energiedichte $w_\nu(\nu)$ von entscheidender Bedeutung bei der induzierten Emission.
- Beschreibe elektromagnetische Welle, die auf Atom mit Kern bei $\mathbf{r} = 0$ trifft durch

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cdot e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}. \quad (13)$$

Dann ist die Übergangswahrscheinlichkeit, dass das Atom pro Sekunde ein Photon $\hbar\omega$ absorbiert und von Zustand k nach i übergeht

$$W_{ik} = \frac{\pi e^2}{2\hbar^2} \left| \int \psi_k^* \mathbf{E}_0 \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \cdot \mathbf{r} \psi_i \, d\tau \right|^2 \quad (14)$$

mit $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$.

- In der Dipolnäherung, d.h. $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \ll 1$ und $|e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}| \approx 1$ ergibt sich die Wahrscheinlichkeit zu

$$W_{ik} = \frac{\pi e^2}{2\hbar^2} E_0^2 \left| \int \psi_k^* \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r} \psi_i \, d\tau \right|^2 \quad (15)$$

mit dem Einheitsvektor $\boldsymbol{\epsilon} = \mathbf{E}/|\mathbf{E}|$.

- Ist das Strahlungsfeld isotrop, so kann man das Skalarprodukt über alle Richtungen mitteln:

$$\langle |\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r}|^2 \rangle = \langle |\epsilon_x \cdot x + \epsilon_y \cdot y + \epsilon_z \cdot z|^2 \rangle = \frac{1}{3} |\mathbf{r}|^2. \quad (16)$$

- Mittelung der Energiedichte $w = \epsilon_0 |\mathbf{E}|^2$ über die Zeit ergibt $\langle w_\nu \rangle = \epsilon_0 \langle E^2 \rangle = \frac{1}{2} \epsilon_0 E_0^2$. Die Absorptionswahrscheinlichkeit pro Sekunde und Atom ist dann

$$W_{ik} = \frac{\pi e^2}{3\epsilon_0 \hbar^2} \left| \int \psi_k^* \mathbf{r} \psi_i \, d\tau \right|^2 \cdot w_\nu \quad (17)$$

mit der spektralen Energiedichte w_ν , $w = \int w_\nu d\nu$. Durch Vergleich mit Glg. 1 ergibt sich für den Einstein-Koeffizienten der Absorption

$$B_{ik} = \frac{2}{3} \frac{\pi^2 e^2}{\epsilon_0 \hbar^2} \left| \int \psi_k^* \mathbf{r} \psi_i d\tau \right|^2. \quad (18)$$

7.2 Auswahlregeln

Nicht für jede mögliche Übergangsenergie werden Spektrallinien beobachtet. Es sind nur Übergänge möglich, für die die Einstein-Koeffizienten A_{ik} und B_{ik} ungleich Null sind. Daraus ergibt sich, dass das **Übergangsdipolmoment** mindestens eine der drei Komponenten ungleich Null hat:

$$\mathbf{M}_{ik} = e \int \psi_i^* \cdot \mathbf{r} \cdot \psi_k d\tau. \quad (19)$$

- Beispiel: Betrachte Wasserstoff-Atom, lasse Elektronenspin außer Acht. Dann ist die zugehörige Wellenfunktion

$$\psi_{n,l,m_l} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} R_{n,l}(r) \theta_m^l(\vartheta) e^{im\varphi}. \quad (20)$$

- Linear polarisierte Welle mit elektrischen Feld $E = \{0, 0, E_0\}$ fällt ein, so ist nur der Term $E_0 \cdot z$ von Null verschieden. Lege Quantisierung in z-Achse. Dann ist mit $z = r \cdot \cos \vartheta$ das Dipolmatrixelement in z-Richtung für den Übergang $i \rightarrow k$

$$(M_{ik})_z = \frac{1}{2\pi} \int_{r=0}^{\infty} R_i R_k r^3 dr \cdot \int_{\vartheta=0}^{\pi} \theta_{m_k}^{l_k} \theta_{m_i}^{l_i} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta \cdot \int_{\varphi=0}^{2\pi} e^{i(m_k - m_i)\varphi} d\varphi. \quad (21)$$

7.2.1 Auswahlregeln für die magnetische Quantenzahl

- Der letzte Term in Glg. 21 ist Null außer für $m_i = m_k$. Damit ergibt sich für die Auswahlregel

$$(M_{ik})_z \neq 0 \quad \text{nur für} \quad \Delta m = m_i - m_k = 0. \quad (22)$$

- Benutzt man die Glg. 14 für die Absorptionswahrscheinlichkeit einer zirkular polarisierten Lichtwelle (σ^+ und σ^- Licht) in z-Richtung mit der komplexen Amplitude $E = E_x + iE_y$, so wird $|\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}| = E^2 \cdot r^2$. Die Matrixelemente $(M_{ik})_x \pm i(M_{ik})_y$ beschreiben daher die Absorption bzw. Emission von zirkular polarisiertem Licht, das sich in z-Richtung ausbreitet. $(M_{ik})_z$ beschreibt linear polarisiertes Licht (π -Licht), das sich senkrecht zur z-Richtung ausbreitet.
- *Zusammenfassung: Die Auswahlregeln für Übergänge von i nach k lauten mit $\Delta m = m_i - m_k$:*

$\Delta m \pm 1$: zirkular polarisiertes Licht,

$\Delta m = 0$: linear polarisiertes Licht.

- Atom befindet sich bei Photoemission im Magnetfeld $\mathbf{B} = \{0, 0, B_z\}$, in dem die sonst entarteten m -Niveaus aufspalten. Hier beobachtet man in Feldrichtung zirkular polarisiertes Licht, wohingegen senkrecht dazu drei linear polarisierte Zeeman-Komponenten auftreten (Komponente 1 in z-Richtung, die von $(M_{ik})_z$ mit $\Delta m = 0$ herrührt und Komponente 2,3 in x-Richtung, verursacht durch $(M_x + iM_y) + (M_x - iM_y) = 2M_x$).

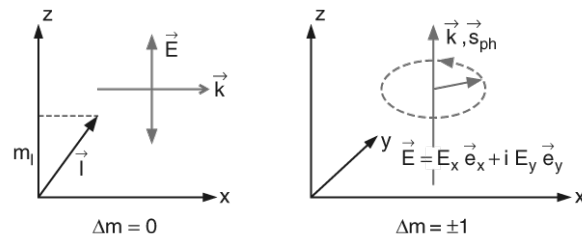


Abbildung 5: Übergänge $\Delta m = 0$ für linear polarisiertes Licht und $\Delta m = \pm 1$ für zirkular polarisiertes Licht. Bezugsachse (Quantisierungsrichtung) ist die z-Achse.

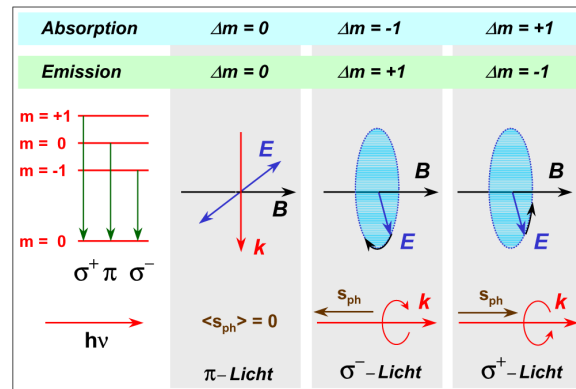


Abbildung 6: Emission und Absorption beim normalen Zeeman-Effekt. Links sind die möglichen Übergänge gezeigt, rechts sind die entsprechenden klassischen Dipole mit der Art des emittierten Lichts abgebildet. s_{ph} und k bezeichnen den Spin und Ausbreitungsvektor des Photons. Bei Beobachtung parallel zur Magnetfeldrichtung kann man nur σ^+ und σ^- Licht beobachten. Bei Beobachtung senkrecht zur Magnetfeldrichtung beobachtet man drei linear polarisierte Komponenten, wobei sich für $\Delta m = \pm 1$ das linear polarisierte Licht aus einer Überlagerung von σ^+ und σ^- Licht ergibt.

7.2.2 Paritätsauswahlregeln

- Betrachte Glg. 21. Auch wenn $\Delta m = 0, \pm 1$ und damit das dritte Integral ungleich Null, kann das zweite Integral noch verschwinden und $(M_{ik})_z$ würde verschwinden, was den Auswahlregeln widerspricht. Das zweite Integral ist nur für $m_k = m_i$ von Null verschieden, wenn $l_k - l_i = \pm 1$, so dass die *Auswahlregel für die Drehimpulsquantenzahl* lautet:

$$\Delta l = l_i - l_k = \pm 1.$$

- Das absorbierte oder emittierte Photon hat den Spin $\pm \hbar$, was zu einer Drehimpulsänderung des Atoms um $\pm \hbar$ führt.
- Die Auswahlregel kann auch aus Symmetrieüberlegungen der Wellenfunktionen gewonnen werden. Betrachte dazu Matrixelement M_{ik} in kartesischen Koordinaten:

$$M_{ik} = \int \int_{+\infty}^{-\infty} \int \psi_i^*(x, y, z) \mathbf{r} \psi_k(x, y, z) dx dy dz. \quad (23)$$

Aufgrund der Integration über den gesamten Definitionsbereich von $-\infty$ bis $+\infty$ wird das Integral Null, wenn der Integrand $f(x, y, z)$ eine ungerade Funktion von (x, y, z) ist:

$f(x, y, z) = -f(-x, -y, -z)$. Da $\mathbf{r} = x, y, z$ eine ungerade Funktion ist, ist auch $\psi_i^* \cdot \psi_k$ ungerade und damit der Integrand gerade, genauso wie $M_{ik} \neq 0$.

- Spiegelung einer Funktion um die Koordinaten nennt man **Parität**. Der Ortsvektor \mathbf{r} hat demnach eine ungerade Parität und man kann die Auswahlregel wie folgt formulieren:

Damit $M_{ik} \neq 0$ wird, müssen die Wellenfunktionen der beiden am Übergang beteiligten Zustände unterschiedliche Parität besitzen.

7.2.3 Auswahlregeln für die Spinquantenzahl

- Betrachte Elektronenspin: Atome mit nur einem Elektron in einer Schale haben einen Beitrag zum Spin von $|s| = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \sqrt{3/4}\hbar$. Dieser Betrag kann sich bei optischen Übergängen nicht ändern. Analoges gilt für Einelektronen-Übergänge in Atomen bestehend aus mehreren Elektronen. Die *Auswahlregel für die Spinquantenzahl S* lautet damit:

$$\Delta S = S_i - S_k = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0.$$

- Bei Atomen mit zwei Elektronen (z.B. Helium-Atom) hängen die Wellenfunktionen von den Koordinaten $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ der beiden Elektronen ab. Das Dipolmatrixelement kann damit als

$$M_{ik} = e \int \Psi_i^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)\Psi_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (24)$$

definiert werden, wobei jetzt über die 6 Koordinaten der beiden Elektronen integriert werden muss. Weil die beiden Elektronen ununterscheidbar sind, darf sich das Matrixelement nicht ändern, wenn die Koordinaten der beiden Elektronen vertauscht werden. Bei einem Singulettzustand ist der Ortsanteil $\Psi(d\tau_1)$ der Wellenfunktion symmetrisch gegen Elektronenvertauschung, bei einem Triplettzustand antisymmetrisch. Das Matrixelement ist deshalb nur dann unabhängig von einer Vertauschung der Koordinaten, wenn Anfangs- und Endzustand entweder beide symmetrische oder beide antisymmetrische Ortsfunktionen besitzen. Übergänge zwischen Singulett- und Triplettzustand sind also verboten, d.h. es gilt die Auswahlregel $\Delta S = 0$.

- Beachte: Obwohl sich der Betrag des Gesamtspins bei einem erlaubten Dipolübergang nicht ändert, so kann sich seine Richtung relativ zum Bahndrehimpuls ändern. Für die Quantenzahl J des Gesamtdrehimpulses $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ erhält man die erweiterte Auswahlregel

$$\Delta J = 0, \pm 1, \quad \text{aber} \quad J = 0 \rightarrow J = 0$$

weil bei $\Delta S = 0$ die notwendige Änderung $\Delta l = \pm 1$ durch eine entgegengesetzte Änderung $\Delta m_s = \mp 1$ kompensiert werden kann.

7.2.4 Multipol-Übergänge höherer Ordnung

- Zusätzlich zu den betrachteten elektrischen Dipolübergängen gibt es noch elektrische Quadrupol-Übergänge und magnetische Dipolübergänge, die aber viele Größenordnungen kleinere Wahrscheinlichkeiten haben. Diese Übergänge, die von sich zeitlich ändernden elektrischen Quadrupolmomenten verursacht werden, sind beobachtbar, wenn scheinbar nach den Auswahlregeln verbotene Übergänge stattfinden.

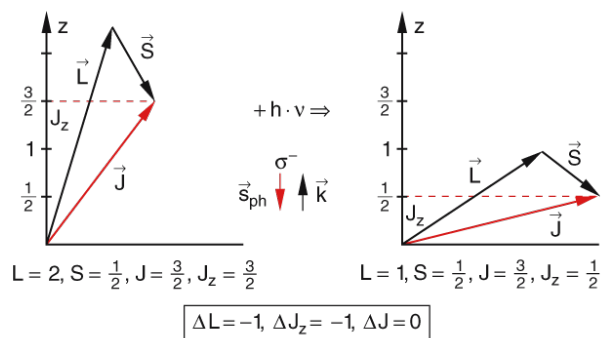


Abbildung 7: Bei optischen Übergängen bleibt bei L - S -Kopplung die Spinquantenzahl S erhalten, wie hier am Beispiel des Übergangs ${}^2D_{3/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ illustriert wird.

- Das elektrische Quadrupolmoment einer Ladungsverteilung ist immer durch Produkte zweier Koordinaten gegeben (z.B. $qx \cdot y$). Das heißt, das Quadrupolmoment behält bei Inversion sein Vorzeichen, es besitzt also im Gegensatz zum elektrischen Dipolmoment gerade Parität. Deshalb müssen die Wellenfunktionen der beiden Zustände, zwischen denen ein elektrischer Quadrupolübergang stattfinden kann, beide gerade oder ungerade Parität besitzen. Da die Parität der Wellenfunktionen durch $(-1)^l$ gegeben ist, erhalten wir folgende Auswahlregel für die Bahndrehimpulsquantenzahl bei Quadrupolübergängen:

$$\Delta l = 0, \pm 2.$$

Für die Gesamtdrehimpulsquantenzahl j gilt $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$, wobei $J = 0 \rightarrow J = 0$, $J = 0 \rightarrow J = 1$ verboten sind.

- Magnetische Dipolstrahlung tritt dann auf, wenn sich Richtung oder Betrag des magnetischen Dipolmoments eines Atoms beim Übergang ändert. Beispiele sind die Übergänge $\Delta m = \pm 1$ zwischen den Zeeman-Komponenten eines Energieniveaus oder zwischen den Feinstruktur-niveaus eines Zustandes. Das Quadrat des magnetischen Dipolmoments ist um etwa 2-3 Größenordnungen kleiner als das des elektrischen Dipolmoments. Ferner treten viele magnetische Dipolübergänge zwischen Niveaus mit kleiner Energiedifferenz auf, die sehr kleine Übergangswahrscheinlichkeiten ($\propto w_{ik}^3$) haben.
- Beispiel: Die Übergänge ${}^2S_{1/2} \rightarrow {}^2D_{3/2}$ und $2{}^3P_0 \rightarrow 3{}^3P_2$ sind beiden für Quadrupole erlaubt.

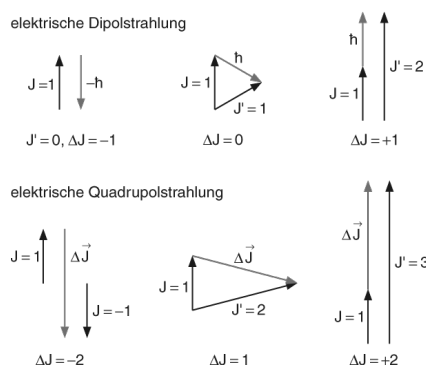


Abbildung 8: Mögliche Änderungen $\Delta J = J' - J$ der Gesamtdrehimpulsquantenzahl bei elektrischer Dipolstrahlung mit $|\Delta J| = \hbar$ und elektrischer Quadrupolstrahlung $|\Delta J| = 2\hbar$.