Übergangsdipolmoment

Lars Bogner

October 3, 2023

Das Übergangsdipolmoment μ_{ag} gibt die Übergangswahrscheinlichkeit[1] zwischen Grundzustand $|\psi_g\rangle$ und angeregtem Zustand $|\psi_a\rangle$ an. Es ist definiert als

$$\mu_{ag} = \langle\psi_g|\hat{\mu}|\psi_a\rangle = \int \psi_g^* \hat{\mu} \psi_a \, \mathrm{d}\tau \tag{1}$$

mit dem Dipoloperator $\hat{\mu}$. Da wir uns nur für Fälle interessieren in denen es zu einem Übergang kommt, muss die Übergangswahrscheinlichkeit größer als null sein und somit

$$\mu_{ag} \neq 0 \tag{2}$$

Weiterhin gilt, dass μ_{ag} eine reelle Größe ist, da der Dipoloperator $\hat{\mu}$ hermitesch ist. Doch was bedeutet das?
Allgemein gilt in Dirac-Notation

$$\langle\psi|\hat{M}|\phi\rangle = \langle\phi|\hat{M}^\dagger|\psi\rangle^* \tag{3}$$

Wenn μ_{ag} reell sein soll, muss also gelten $\mu_{ag} = \mu_{ag}^*$. Daraus folgt, dass die Übergänge von $|\psi_g\rangle$ nach $|\psi_a\rangle$ und von $|\psi_a\rangle$ nach $|\psi_g\rangle$ bis auf die Richtung identisch sind. Ihre Übergänge sind weiterhin gleich wahrscheinlich. Auch folgt aus dieser Überlegung, dass $\hat{\mu}$ asymmetrisch sein muss. Dies gilt, da wir bei symmetrischer Integration nur dann Gleichung (2) erfüllen können, wenn $\psi_g^* \hat{\mu} \psi_a$ ein symmetrischer Ausdruck ist. Weiterhin werden wir gegen Ende dieser Rechnung sehen, dass entweder ψ_g oder ψ_a ungerade sein muss. Damit muss $\hat{\mu}$ ungerade sein, da sonst $\psi_g^* \hat{\mu} \psi_a$ ein asymmetrischer Ausdruck wäre.

Für eine weitere Betrachtung wechseln wir nun in die Ortsdarstellung. Somit wird aus Gleichung (1)

$$\mu_{ag} = \langle\psi_g|\hat{\mu}|\psi_a\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_g^*(x) \hat{\mu} \psi_a(x) \, \mathrm{d}x \tag{4}$$

Den Dipoloperator können wir in der Ortsdarstellung nun entwickeln zu

$$\hat{\mu} = \sum_{i=0}^{\infty} a_i x^i = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots \tag{5}$$

Da der Operator ungerade ist, sind alle Koeffizienten a_i mit i gerade gleich null. Somit können wir den Operator nähern durch

$$\hat{\mu} \approx a_1 x \tag{6}$$

$$(4) \Rightarrow \mu_{ag} \approx \int_{-\infty}^{\infty} \psi_g^*(x) a_1 x \psi_a(x) \, \mathrm{d}x \tag{7}$$

Zuletzt betrachten wir diesen Ausdruck für den Fall, dass $|\psi_g\rangle$ und $|\psi_a\rangle$ die Eigenzustände des quantenmechanischen harmonischen Oszillators sind. Diese sind in Ortsdarstellung gegeben durch

$$\begin{aligned} y &\equiv \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \\ \psi_n(y) &= \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} y^2\right) H_n(y) \end{aligned} \tag{8}$$

[1] genauer Wahrscheinlickeit für Übergang $p_{ag} = |\mu_{ag}|^2$

mit den Hermite-Polynomen $H_n(y)$. Auch sei die Rekursionsformel für die Hermite-Polynome gegeben durch

$$H_{n+1}(y) = 2yH_n(y) - 2nH_{n-1}(y) \quad \Leftrightarrow \quad yH_n(y) = \frac{1}{2}\left(H_{n+1}(y) + 2nH_{n-1}(y)\right) \tag{9}$$

Dieses Wissen könenn wir nun nutzen um Gleichung (7) weiter zu vereinfachen. Wir erhalten

$$\begin{aligned}
\mu_{ag} &\approx \int_{-\infty}^{\infty} \psi_g^*(x) a_1 x \psi_a(x)\,\mathrm{d}x \\
&= \underbrace{a_1 \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \sqrt{2^n n! 2^m m!}^{-1} \frac{\partial x}{\partial y}}_{\text{const.}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}y^2\right) H_n(y) y H_m(y) \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}y^2\right)\,\mathrm{d}y \\
&\propto \int_{-\infty}^{\infty} H_n(y) y H_m(y) \exp\left(-\frac{m\omega}{\hbar}y^2\right)\,\mathrm{d}y \\
&\overset{(9)}{=} \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} \left(H_{n+1}(y) + 2nH_{n-1}(y)\right) H_m(y) \exp\left(-\frac{m\omega}{\hbar}y^2\right)\,\mathrm{d}y
\end{aligned} \tag{10}$$

Die Hermite-Polynome sind orthogonal zueinander, d.h. für $a \neq b$ gilt

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_a(y) H_b(y) \exp\left(-\frac{m\omega}{\hbar}y^2\right)\,\mathrm{d}y = 0 \tag{11}$$

Da wir in Gleichung (2) festgelegt haben, dass $\mu_{ag} \neq 0$, muss also $n = m \pm 1$ gelten. Somit erhalten wir die bekannte Auswahlregel für den harmonischen Oszillator

$$\Delta n = \pm 1 \tag{12}$$