

§3 Quantisierung des elektromagnetischen Feldes

Mit der Quantisierung der elektromagnetischen Strahlung hat die Quantenmechanik begonnen. Es geht in diesen Kapitel darum, ausgehend von den PLANCKSchen Oszillatoren, Felder und Potentiale als *Operatoren* umzuschreiben, um so die *spontane* Emission zu analysieren. Es lassen sich damit die Lebensdauern atomarer Niveaus berechnen, das einfachste Beispiel wäre der $2p \rightarrow 1s$ Übergang im Wasserstoffatom.

Da die Quantenmechanik als Ausgangspunkt die HAMILTONSche Mechanik benutzt, ist es zuerst notwendig die MAXWELLSche Theorie von dieser Seite zu betrachten.

Maxwell & Lagrange

Analog zu klassischen Punktmechanik, bei der $T - V$ die LAGRANGEfunktion und $T + V$ die HALTONfunktion ist, sind diese Funktionen \mathcal{L} und \mathcal{H} mit den elektrischen Feldern \vec{E} und magnetischen Feldern \vec{H} definierbar:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{8\pi} \int (\vec{E}^2 - \vec{H}^2) d^3r \quad (1)$$

$$\mathcal{H} = \frac{1}{8\pi} \int (\vec{E}^2 + \vec{H}^2) d^3r . \quad (2)$$

Betrachtet man nur die Strahlung, so lassen sich die Felder in der folgende Weise durch ein Vektorpotential \vec{A} darstellen

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad \text{und} \quad \vec{H} = [\nabla \times \vec{A}] \quad (3)$$

womit zwei MAXWELLGleichungen, nämlich

$$\text{rot } E = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad \text{und} \quad \text{div } \vec{H} = 0 \quad (4)$$

schon erfüllt sind. Die beiden anderen ergeben sich aus dem Ansatz (1) für die LAGRANGEfunktion

$$\mathcal{L} = \frac{1}{8\pi} \int \left\{ \frac{1}{c^2} \dot{\vec{A}}^2 - [\nabla \times \vec{A}]^2 \right\} d^3r = \frac{1}{8\pi} \int \left\{ \frac{1}{c^2} \dot{\vec{A}}^2 - \vec{A} \cdot [\nabla \times [\nabla \times \vec{A}]] \right\} d^3r , \quad (1')$$

die die Form rechts durch Umformung mit Hilfe der Formel $\int \text{div} [\vec{A} \times \text{rot } \vec{A}] d^3r = 0$ annimmt. Es ist

$$\Pi_k = \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \dot{A}_k} = \frac{\partial L}{\partial \dot{A}_k} = \frac{1}{4\pi c^2} \dot{A}_k \quad \text{und} \quad \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta A_k} = -\frac{1}{4\pi} [\nabla \times [\nabla \times \vec{A}]]_k , \quad (5)$$

wobei A_k und \dot{A}_k die drei Komponenten der Vektoren \vec{A} und $\dot{\vec{A}}$ sind und L der Ausdruck in den Klammer $\{ \dots \}$ in Gl.(1'). Das Vektorfeld $\vec{\Pi}$ ist das zum Vektorfeld \vec{A} konjugierte Feld in Sinne der LAGRANGE-HAMILTON Mechanik.

Mit (5) ist die EULER-LAGRANGE Gleichung die noch fehlende MAXWELLGleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \Pi_k = \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta A_k} \quad \implies \quad \frac{1}{c} \frac{\partial \dot{\vec{E}}}{\partial t} = \text{rot } \vec{H} . \quad (6)$$

Daraus folgt $\text{div } \dot{\vec{E}} = 0$, aber nicht $\text{div } \vec{E} = 0$! Letzteres kann man nur über Anfangsbedingung bekommen. Ist z.B. zur Zeit $t = 0$ keine Ladungsdichte ρ vorhanden, dann gibt es auch später keine, denn mit $\text{div } \vec{E} = 4\pi\rho = 0$ kann sich die Ladungsdichte nicht ändern.

Die letzte Gleichung ist eine Wellengleichung für das Vektorpotential \vec{A}

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = -[\nabla \times [\nabla \times \vec{A}]] = -\nabla^2 \vec{A} + \nabla(\nabla \cdot \vec{A}) \quad (6')$$

allerdings muß $\text{div } \vec{A} = 0$ sein, damit dies eine Wellengleichung wird. Da $\text{div } \dot{\vec{A}} = 0$ wegen $\text{div } \vec{E} = 0$ ist, kann dies ebenfalls über eine Anfangsbedingung erreicht werden, z.B. mit $\text{div } \vec{A} = 0$ bei $t = 0$.

Maxwell & Hamilton

Für die Quantenmechanik benötigt man als Ausgangspunkt die HAMILTONfunktion, allerdings ausgedrückt in den *kanonischen* Variablen. Zunächst ist HAMILTONDichte H , d.h. $\mathcal{H} = \int H d^3r$ und $\mathcal{L} = \int L d^3r$, mit der LAGRANGEDichte L in der üblichen Weise verknüpft $H = \vec{\Pi} \cdot \partial \vec{A} / \partial t - L$, so daß statt (2)

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \int \left(4 \pi c^2 \vec{\Pi}^2 + \frac{1}{4 \pi} [\nabla \times \vec{A}]^2 \right) d^3r \quad (2')$$

entsteht, was natürlich mit $4 \pi c^2 \partial \vec{A} / \partial t = -c \vec{E}$ nach Gl.(6) und $[\nabla \times \vec{A}] = \vec{H}$ nur eine Umschreibung ist.

Die HAMILTONschen Bewegungsgleichungen sind mit der Bedingung $\text{div } \vec{A} = 0$ wie vorher

$$\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = 4 \pi c^2 \vec{\Pi} \quad (7a)$$

$$\frac{\partial \vec{\Pi}}{\partial t} = \frac{1}{4 \pi} \nabla^2 \vec{A} \quad (7b)$$

Für ebene Wellen lassen sich daraus in einfacher Weise skalare Gleichungen gewinnen. Mit den beiden Polarisationsvektoren $\vec{\epsilon}_{\vec{n}, \lambda}$, die senkrecht zur Ausbreitungsrichtung \vec{k}_n sind, erzeugt $\vec{A}_{\vec{n}, \lambda} = \vec{\epsilon}_{\vec{n}, \lambda} A_{n, \lambda}(t) \phi_n(\vec{r})$ ein *transversales* Feld wegen $\vec{\epsilon}_{\vec{n}, \lambda} \cdot \vec{k}_n = 0$ und damit $\text{div } \vec{A} = 0$. Dabei erfüllt das skalare ϕ_n die HELMHOLTZgleichung $(\Delta + k_n^2) \phi_n = 0$ mit $\phi_n = e^{i \vec{k}_n \cdot \vec{r}} / \sqrt{V}$.

Für Kugelwellen muß man nach *Vektor-Sphärischharmonischen* entwickeln, was ein Kapitel für sich ist, denn der Vektoranteil von \vec{A} läßt sich nicht mehr wie bei den ebenen Wellen von der Ortsabhängigkeit einfach separieren.

Quantisierung & Photonen

Zur Quantenmechanik kommt man nun auf dieselbe Weise wie vorher bei der skalaren KLEIN-GORDON Gleichung. Man notiert für die Zeitabhängigkeit einer Normalschwingung mit \vec{n} und Polarisation $\lambda = 1$ oder 2

$$\dot{A}_{n, \lambda} = 4 \pi c^2 \Pi_{n, \lambda} \quad (7a')$$

$$\dot{\Pi}_{n, \lambda} = -\frac{k_n^2}{4 \pi} A_{n, \lambda} \quad (7b')$$

statt Gl.(7) mit der dazugehörigen HAMILTONfunktion

$$\mathcal{H}_{n, \lambda} = \frac{1}{2} \left(4 \pi c^2 \Pi_{n, \lambda}^2 + \frac{k_n^2}{4 \pi} A_{n, \lambda}^2 \right), \quad (8)$$

wobei wie vorher $k_n = \frac{2\pi}{L}(n_1, n_2, n_3)$ und $V = L^3$ ist. Die *Ersetzung*

$$\Pi_{n, \lambda} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial A_{n, \lambda}} \quad (9)$$

verwandelt die HAMILTONfunktion (8) in einem HAMILTONoperator

$$\mathcal{H}_{n, \lambda} = \frac{\hbar c k_n}{2} \left(-\frac{4 \pi \hbar c}{k_n} \frac{\partial^2}{\partial A_{n, \lambda}^2} + \frac{k_n}{4 \pi \hbar c} A_{n, \lambda}^2 \right). \quad (10)$$

Der Vorfaktor $\hbar c k_n = \hbar \omega_{k_n}$ hat die Form, wie man sie für einen PLANCKoszillator erwartet. Mit der Skalierung

$$\tilde{A}_{n,\lambda} = \sqrt{\frac{k_n}{4\pi\hbar c}} A_{n,\lambda} \quad (11)$$

und Erzeugungsoperatoren $a_{n,\lambda}^\dagger$ und Vernichtungsoperatoren $a_{n,\lambda}$ läßt sich der HAMILTONoperator (9) weiter vereinfachen

$$\mathcal{H}_{n,\lambda} = \hbar c k_n \left(a_{n,\lambda}^\dagger a_{n,\lambda} + \frac{1}{2} \right), \quad (10')$$

wobei die Vernichtungs- oder Erzeugungsoperatoren durch

$$a_{n,\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\partial}{\partial \tilde{A}_{n,\lambda}} + \tilde{A}_{n,\lambda} \right) \quad \text{und} \quad a_{n,\lambda}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{\partial}{\partial \tilde{A}_{n,\lambda}} + \tilde{A}_{n,\lambda} \right) \quad (12)$$

definiert sind. Summiert man (9') über alle Ausbreitungsvektoren \vec{n} bzw. \vec{k}_n und die beiden Polarisationen λ , so erhält man die Energie aller Oszillatoren für die PLANCK die Temperaturabhängigkeit gefunden hat. Bei der Berechnung der Gesamtenergie muß man den Beitrag der Nullpunktsenergie $\frac{1}{2} \sum_{n,\lambda} \hbar \omega_{n,\lambda}$ weglassen, weil er divergiert, denn es gibt unendlich viele Freiheitsgrade die dazu beitragen.

Der erste Teil von (10') aufsummiert zu $\sum_{n,\lambda} \hbar \omega_{n,\lambda} a_{n,\lambda}^\dagger a_{n,\lambda}$ ergibt jedoch eine sinnvolle Formel, denn er ist die Summe der Energien aller vorhandenen *Photonen*.

Potential und Felder als Operatoren

Soweit ist nur die PLANCKsche Analyse der *Hohlraumstrahlung* nachvollzogen worden! Was zu tun bleibt, ist die Umschreibung des Vektorpotentials. Aus (12) mit der Reskalierung (11) folgt

$$\vec{A}_{n,\lambda} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{k_n}} \vec{\epsilon}_{n,\lambda} (a_{n,\lambda} + a_{n,\lambda}^\dagger)$$

und die Multiplikation mit dem Polarisationsvektor $\epsilon_{n,\lambda}$ *restauriert* den Vektorcharakter des Potentials \vec{A} . Die Ortsabhängigkeit kommt von den Funktionen $\phi_n(\vec{r})$

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\lambda} \sum_n \sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{k_n}} \vec{\epsilon}_{n,\lambda} (a_{n,\lambda} e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}} + a_{n,\lambda}^\dagger e^{-i\vec{k}_n \cdot \vec{r}}). \quad (13)$$

Die Zeitabhängigkeit *steckt* in den Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren:

$$\begin{aligned} a_{n,\lambda}(t) &= a_{n,\lambda}(0) e^{-i\omega_k t} \\ a_{n,\lambda}^\dagger(t) &= a_{n,\lambda}^\dagger(0) e^{+i\omega_k t}, \end{aligned}$$

wobei $\omega_k = c|\vec{k}|$ ist. Die elektrische Feldstärke $\vec{E} = -(\partial\vec{A}/\partial t)/c$ läßt sich also mit (13) leicht notieren

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{i}{\sqrt{V}} \sum_{\lambda} \sum_n \sqrt{2\pi\hbar k_n c} \vec{\epsilon}_{n,\lambda} (a_{n,\lambda} e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}} - a_{n,\lambda}^\dagger e^{-i\vec{k}_n \cdot \vec{r}}). \quad (14)$$

Für das Magnetfeld ist analog mit $\vec{H} = [\nabla \times \vec{A}]$

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = \frac{i}{\sqrt{V}} \sum_{\lambda} \sum_n \sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{k_n}} [\vec{k}_n \times \vec{\epsilon}_{n,\lambda}] (a_{n,\lambda} e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}} - a_{n,\lambda}^\dagger e^{-i\vec{k}_n \cdot \vec{r}}). \quad (15)$$

Berechnung von Lebensdauern

Atomare angeregte Zustände haben eine endliche Lebensdauer. Eines der einfachsten Probleme, das man studieren kann, ist der Übergang $2p \Rightarrow 1s + \hbar\omega$ im Wasserstoffatom, wobei die Energie des emittierten Lichtquants $\hbar\omega = (\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}) \text{Ryd} = \frac{3}{4} \text{Ryd}$ ist. Die Formel für die Lebensdauer τ eines atomaren Niveaus auf Grund von spontaner Lichtemission als Dipolstrahlung ist

$$\frac{1}{\tau} = \frac{4}{3} \frac{e^2 \omega^3}{\hbar c^3} |\vec{r}_{mn}|^2. \quad (16)$$

Dabei ist $e\vec{r}$ der elektrische Dipoloperator, dessen Erwartungswert zwischen dem Anfangszustand m und den Endzustand n die Lebensdauer mitbestimmt. Damit dieser Dipolprozeß überhaupt möglich ist, muß das Dipolmatrixelement \vec{r}_{mn} von Null verschieden sein. Für den Übergang $2p \Rightarrow 1s$ ist dies der Fall, denn mit

$$\langle 2p | \vec{r} | 1s \rangle \neq 0 \quad (17)$$

ist dieser Übergang *dipolerlaubt*, weil sich die Parität der atomaren Niveaus ändert und der Drehimpulsänderung nicht größer als eine Einheit ist.

Zuerst soll (16) hergeleitet werden. Der Startpunkt ist FERMIS "Goldene Regel"

$$\frac{1}{\tau'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\mathcal{H}'_{mn}|^2 \rho(E_n) \quad (18)$$

für die Berechnung einer Übergangsrates vom Zustand m zum Zustand n . Auf den ersten Blick sehen die Formeln (18) und (16) ziemlich gleich aus. Die Bedeutung der Zustände m und n ist jedoch etwas anders und auch die *Störung* \mathcal{H}' , die den Übergang $m \Rightarrow n$ in (18) möglich macht ist nicht einfach der elektrische Dipoloperator wie in (16). Natürlich ist hier auch die Energie erhalten, d.h. $E_m = E_n$, ursprünglich in Form einer δ -Funktion. Dies hat zur Folge, daß die Zustandsdichte ρ der Endzustände n berücksichtigt werden muß. $\rho(E)$ ist die Anzahl der Zustände in einem kleinen Energieintervall bei E_n und hat somit die Dimension 1/Energie, so daß $1/\tau$ mit (18) die Dimension 1/Zeit bekommt...

Zurück zur Berechnung der Lebensdauer! Die *Störung* \mathcal{H}' ist

$$\mathcal{H}' = -\frac{1}{c} \vec{j} \cdot \vec{A} \quad (19)$$

mit $\vec{j} = e\vec{p}/m$ und dem Vektorpotential \vec{A} von Gl.(13). Der Impulsoperator \vec{p} ist für das Wasserstoffatom einfach $\hbar\nabla/i$. Da das Wasserstoffatom mit der SCHRÖDINGERGleichung berechnet wird, koppelt man das Licht über das Vektorpotential dort an. Es ist, der Term \vec{A}^2 vernachlässigt,

$$\mathcal{H} = \frac{(\vec{p} - e\vec{A}/c)^2}{2m} + U \approx \frac{\vec{p}^2}{2m} + U - e \frac{\vec{p} \cdot \vec{A}}{mc} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'. \quad (20)$$

Der Anfangszustand m ist, wie auch in (16), der $2p$ -Zustand oder auch ein anderer elektronischer Zustand aber ohne ein Photon. Der Endzustand n ist der $1s$ -Grundzustand z.B., jedoch mit einem Photon, wobei dessen Energie durch die Energiebilanz festgelegt ist. Die Richtung in die es emittiert wird ist noch frei wählbar. Das Matrixelement \mathcal{H}'_{mn} faktorisiert in einen elektronischen Anteil und in einen photonischen mit

$$\mathcal{H}'_{mn} = -\frac{1}{c} \langle m_{el} | \vec{j} | n_{el} \rangle \langle 0 | \vec{A} a_{k,\lambda}^\dagger | 0 \rangle = -\sqrt{\frac{2\pi\hbar}{Vck}} \langle m_{el} | \vec{j} \cdot \vec{\epsilon}_{k,\lambda} | n_{el} \rangle \quad (21)$$

Dabei ist $|0\rangle$ der Vakuumzustand ohne Photon und $a_{k,\lambda}^\dagger|0\rangle$ der Zustand mit einem Photon der Wellenzahl \vec{k} und Polarisation λ . Das photonische Matrixelement ist dann mit (13) ausgewertet.

Wegen der großen Wellenlänge des emittierten Lichtes verglichen mit dem Radius eines Atoms ist der Faktor $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ durch 1 ersetzt worden, so daß nur noch der Polarisationvektor $\vec{\epsilon}_{k,\lambda}$ bei der Berechnung des elektronischen Matrixelementes berücksichtigt werden muß. Es ist mit $\hbar\omega = \hbar kc$

$$ka_b \propto \frac{e^2}{\hbar c}$$

wenn man für die Energie $\hbar\omega = e^2/(2a_b)$, d.h. ein Rydberg verwendet. Der Phasenfaktor $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ ist deshalb für $|\vec{r}| \approx a_b$, also beim BOHRschen Radius wirklich gleich 1.

Das Matrixelement von \vec{j} läßt sich durch einen einfachen Trick anschaulicher machen. Verwendet man die HEISENBERGSche Bewegungsgleichung, dann läßt die Geschwindigkeit durch den Ortsvektor \vec{r} ausdrücken:

$$\dot{\vec{r}} = \frac{\vec{p}}{m} = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}_0, \vec{r}] . \quad (22)$$

Eingesetzt in das Matrixelement von Beziehung (21) ergibt dies zunächst

$$\langle m_{el} | \vec{j} \cdot \vec{\epsilon}_{k,\lambda} | n_{el} \rangle = \frac{ie}{\hbar} \langle m_{el} | [\mathcal{H}_0, \vec{r}] \cdot \vec{\epsilon}_{k,\lambda} | n_{el} \rangle = \frac{ie}{\hbar} (E_{m_{el}} - E_{n_{el}}) \langle m_{el} | \vec{r} \cdot \vec{\epsilon}_{k,\lambda} | n_{el} \rangle ,$$

so daß dies schließlich zu

$$\mathcal{H}'_{mn} = -ie\sqrt{2\pi\hbar ck} \langle m_{el} | \vec{r} \cdot \vec{\epsilon}_{k,\lambda} | n_{el} \rangle . \quad (21')$$

wird. Was noch fehlt ist die Zustandsdichte $\rho(E_n)$ in (18).

Dies ist eine leichte Übung, weil es durch die Geometrie der Lichtemission in Richtung des Raumwinkels $d\Omega$ festgelegt ist. Die Anzahl der Wellenzahlvektoren \vec{k} mit festen $k = |\vec{k}|$ ist $k^2 dk d\Omega$. Sie skaliert mit dem Volumen V mit $V/(2\pi)^3$. Bezieht man diese Anzahl auf das Energieintervall $\hbar ddk$ dann erhält man für die Dichte

$$\rho = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{k^2 dk}{c\hbar dk} d\Omega = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{k^2}{c\hbar} d\Omega \quad (23)$$

Damit hat man mit (21') die Matrixelemente und mit (23) die Zustandsdichte und kann beides in FERMIS Formel (18) einsetzen:

$$\frac{1}{\tau'} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{2\pi\hbar ck}{V} e^2 |\langle m_{el} | \vec{r} \cdot \vec{\epsilon}_{k,\lambda} | n_{el} \rangle|^2 d\Omega \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{k^2}{c\hbar} . \quad (18')$$

Dieser Ausdruck ist nicht sehr übersichtlich, aber vieles hebt sich weg, so daß nur folgendes übrigbleibt

$$\frac{1}{\tau'} = \frac{e^2 \omega^3}{\hbar c^3} |\langle m_{el} | \vec{r} \cdot \vec{\epsilon}_{k,\lambda} | n_{el} \rangle|^2 \frac{d\Omega}{2\pi} \quad (18'')$$

Um die Übereinstimmung mit der Lebensdauer (16) zu bekommen, muß man noch die Raten $1/\tau'$ über alle Emissionsrichtungen summieren. Bezeichnet θ den Winkel zwischen \vec{r} und der Ausbreitungsrichtung des Lichtquants k und wählt man die dazu \perp Vektoren $\vec{\epsilon}_{k,\lambda}$ so, daß einer gleichzeitig \perp zu \vec{r} ist, dann muß man nur eine Polarisation berücksichtigen. Es ist damit $\vec{r} \cdot \vec{\epsilon}_{k,\lambda} = r \sin\theta$. Das Integral über die Kugeloberfläche $\int \sin^2\theta d\Omega/(2\pi) = 4/3$, wie sich leicht nachrechnen läßt.

Überlegungen und Rechnungen zur Größe der Lebensdauer

Die Herleitung der Dipolformel (16) im vorigen Abschnitt ist etwas länglich. Das Ergebnis, besonders die Struktur dieser Formel ist jedoch einfach. Geht man von der plausiblen Annahme aus, daß die $1/\tau$ proportional zum Quadrat des Dipolmomentes ist

$$\frac{1}{\tau} \propto e^2 |\vec{r}_{mn}|^2 \quad \Longrightarrow \quad \frac{\hbar}{\tau} \approx \frac{1}{\lambda^3} e^2 |\vec{r}_{mn}|^2, \quad (24)$$

dann folgt aus Dimensionsgründen, daß durch die Wellenlänge $\lambda/(2\pi) = c/\omega$ mehrmals dividiert werden müßte, so daß eine Energie daraus wird. Im Fall der Dipolstrahlung ist es $1/\lambda^3 = \omega^3/c^3$.

Mit Formel (16) könnte man die Lebensdauer des $2p$ -Zustandes ausrechnen. Es ist aber nicht ganz so einfach wegen des Matrixelements $|\vec{r}_{mn}|^2$. Die Größenordnung ist jedoch leicht abzuschätzen. Mit $|\vec{r}_{mn}|^2 = (a_b z_d)^2$ und $\hbar\omega = \text{Ryd} \cdot z_\omega = z_\omega \cdot e^2/(2a_b)$, wobei der BOHRsche Radius a_b bis auf einen Zahlenfaktor z_d die Größe des Dipolmatrixelements bestimmt und 1 Ryd die Skala für die Frequenz ω , wird (16) zu

$$\frac{1}{\tau} = \frac{e^2}{2a_b \hbar} \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^3 \frac{z_\omega^3 z_d^2}{3} = 2,680 \times 10^9 \text{ sec}^{-1} z_\omega^3 z_d^2. \quad (25)$$

Die Rydberg-Frequenz $e^2/(2a_b \hbar) = 2.067 \times 10^{16} \text{ sec}^{-1}$ multipliziert mit der dritten Potenz der Feinstrukturkonstante $\alpha^3 = (1/137)^3 = 3.889 \times 10^{-7}$ gibt die ungefähre Größe der Lebensdauer von etwa 10^{-9} sec , wenn man die zusätzlichen Zahlenfaktoren ignoriert.

Für den Übergang $2p \Rightarrow 1s + \hbar\omega$ im Wasserstoffatom ist ω wie weiter oben bereits erwähnt $\hbar\omega = \frac{3}{4} e^2/(2a_b \hbar)$ und damit $z_\omega = \frac{3}{4}$. Das Dipolmatrixelement läßt sich direkt ohne die Clebsch-Gordan Maschinerie ausrechnen. Die Wellenfunktion des $2p$ -Anfangszustands und des Endzustands $1s$ haben folgende Form

$$\phi_{2p} = \frac{1}{\sqrt{4! a_b^3}} \frac{r}{a} \exp\left(-\frac{r}{2a_b}\right) \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos(\theta) \quad (26a)$$

$$\phi_{1s} = \frac{2}{\sqrt{a_b^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_b}\right) \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (26b)$$

Die beiden Vorfaktoren sind so gewählt, daß sowohl die Radialfunktion als auch die Kugelflächenfunktion normiert sind. Das Matrixelement von \vec{r} reduziert sich auf das von $z = r \cos(\theta)$

$$|\vec{r}_{2p,1s}| = 2\pi \int_0^{2\pi} \sin(\theta) d\theta \int_0^\infty r^2 dr \phi_{2p} \{r \cos(\theta)\} \phi_{1s} = \sqrt{3} \cdot a_b \sqrt{4!} \left(\frac{2}{3}\right)^5 \quad (27)$$

Der erste Faktor $\sqrt{3}$ kommt von der Winkelintegration, während der zweite $\propto a_b$ vom Integral über den Radius r entsteht. Insgesamt ist dies $a_b z_d = a_b \cdot \sqrt{2} 2^6/3^4$. Der Faktor $z_\omega^3 z_d^2$ in Gleichung (25) für die inverse Lebensdauer ist damit

$$z_\omega^3 \cdot z_d^2 = \left(\frac{3}{4}\right)^3 \cdot \frac{2^{13}}{3^8} = \frac{2^7}{3^5} = 0,5267 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\tau} \Big|_{2p \rightarrow 1s} = 1,412 \times 10^9 \text{ sec}^{-1} \quad (25')$$

Die Übergangsrate ist also nur etwa 50% des Zahlenwertes in (25), d.h. für die Lebensdauer des $2p$ -Niveaus von H findet man schließlich $\tau = 0,71 \times 10^{-9} \text{ sec}$.