

4. Optische Übergänge in Atomen

Indem wir die Regeln zur Quantisierung von Teilchen (endlich viele Freiheitsgrade) auf Felder (unendlich viele Freiheitsgrade) verallgemeinern, finden wir den Photonenfeldoperator. Dieser kann auf Vakuum- oder auf Vielteilchenzustände wirken. Kopplung mit diesem Operator nun an Elektron, erwarten wir, daß wir die Raten für die Emission oder Absorption von Licht durch Atome mittels Fermis goldener Regel berechnen können. Insbesondere ist das „Vakuum“ nichttrivial, so daß es eine Störung, welche zur spontanen Emission von Licht führt, darstellen kann.

4.1 Kopplung des Elektrons an Strahlungsfeld

Die klassische Hamiltonfunktion für N Punktteilchen der Ladung q_i und Masse m lautet

$$H = \sum_i \frac{(\vec{p}_i - \frac{q_i}{c} \vec{A}(\vec{x}_i, t))^2}{2m} + H_{\text{Feld}}$$

mit $H_{\text{Feld}} = \frac{1}{8\pi} \int d^3x (\vec{E}^2 + \vec{B}^2)$

Die Energie der Punktteilchen im Potential, $\sum_i q_i \phi(\vec{x}_i, t)$, ist dabei implizit in H_{Feld} enthalten:

Aufgrund des elektrostatischen Potentials

$$\phi(\vec{x}) = \sum_i \frac{q_i}{|\vec{x} - \vec{x}_i|}$$

erhält das elektrische Feld einen longitudinalen Anteil

$$\vec{E}_{\parallel} : \quad \vec{E} = - \underbrace{\vec{\nabla} \phi}_{\vec{E}_{\parallel}} - \underbrace{\frac{\partial \vec{A}}{\partial t}}_{\vec{E}_{\perp}}$$

(rotationsfrei) $= \vec{E}_{\parallel}$ $= \vec{E}_{\perp}$ (divergenzfrei in Coulomb-Eichung)

Damit ergibt sich für die elektrische Feldenergie

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{8\pi} \int d^3x \vec{E}^2 &= \frac{1}{8\pi} \int d^3x E_{\parallel}^2 + \frac{1}{8\pi} \int d^3x \vec{E}_{\perp}^2 + \frac{1}{4\pi} \int d^3x \vec{E}_{\parallel} \cdot \vec{E}_{\perp} \\
 &= \frac{1}{8\pi} \int d^3x \sum_{i \neq j} \left(\vec{\nabla} \frac{q_i}{|\vec{x} - \vec{x}_i|} \right) \cdot \left(\vec{\nabla} \frac{q_j}{|\vec{x} - \vec{x}_j|} \right) + \frac{1}{8\pi} \int d^3x \vec{E}_{\perp}^2 \\
 &\quad + \frac{1}{4\pi} \int d^3x (-\vec{\nabla} \phi) \cdot \vec{E}_{\perp} \\
 &= -\frac{1}{8\pi} \int d^3x \sum_{i \neq j} \left(\vec{\nabla}^2 \frac{q_i}{|\vec{x} - \vec{x}_i|} \right) \frac{q_j}{|\vec{x} - \vec{x}_j|} + \frac{1}{8\pi} \int d^3x \vec{E}_{\perp}^2 \\
 &\quad + \frac{1}{4\pi} \int d^3x \phi \underbrace{\vec{\nabla} \cdot \vec{E}_{\perp}}_{=0} \quad - \vec{\nabla}^2 \frac{1}{4\pi |\vec{x} - \vec{x}'|} = \delta^3(\vec{x} - \vec{x}') \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{|\vec{x}_i - \vec{x}_j|} + \frac{1}{8\pi} \int d^3x \vec{E}_{\perp}^2
 \end{aligned}$$

Insgesamt lässt sich damit schreiben:

$$H = \sum_i \frac{(\vec{p}_i - \frac{q_i}{c} \vec{A}(\vec{x}_i))^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{|\vec{x}_i - \vec{x}_j|} + \frac{1}{8\pi} \int d^3x (\vec{E}_{\perp}^2 + \vec{B}^2)$$

Die erste der Hamiltonschen Bewegungsgleichungen

$$\dot{\vec{x}}_i = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i} \quad \dot{\vec{p}}_i = - \frac{\partial H}{\partial \vec{x}_i}$$

führt zur Beziehung zwischen kanonischem und kinetischem Impuls:

$$m \dot{\vec{x}}_i = \vec{p}_i - \frac{q_i}{c} \vec{A}(\vec{x}_i)$$

Zur Quantisierung ersetzen wir \vec{x}_i und \vec{p}_i durch Operatoren, welche die Kommutatorrelation

$$[(\hat{x}_i)^k, (\hat{p}_j)^l] = i\hbar \delta_{ij} \delta^{kl} \text{ erfüllen.}$$

Wir berücksichtigen hier nicht die Kopplung der Spins der Partikelchen ans magnetische Feld, die wir bereits mit

$$H_{\text{Spin}} = \sum_i \vec{\mu}_i \cdot \vec{B} = \sum_i g_i \frac{q_i}{2m_i c} \vec{B} \cdot \vec{s}_i \text{ angegeben haben.}$$

Daneben ist es auch möglich, die Partikelchen (Elektronen) als Felder zu quantisieren, so daß die gesamte Formulierung einheitlich ist (Quantenelektrodynamik). Für ein Atom der Kernladungszahl Z im Strahlungsfeld ergibt sich damit folgender Hamiltonoperator, den wir in einen ungestörten und einen Wechselwirkungsanteil zerlegen:

$$H = H_0 + H_{\text{int}}$$

$$H_0 = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{|\vec{x}_i|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{x}_i - \vec{x}_j|} + \frac{1}{8\pi} \int d^3x (\vec{E}_\perp^2 + \vec{B}^2)$$

$$H_{\text{int}} = \sum_{i=1}^Z \left[\frac{-e}{2mc} (\vec{p}_i \cdot \vec{A}_i(\vec{x}_i) + \vec{A}_i(\vec{x}_i) \cdot \vec{p}_i) + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}_i^2(\vec{x}_i) \right]$$

Wir vernachlässigen hier die Dynamik des Atomkerns, der bei $\vec{x} = \vec{0}$ ruhen soll. Außerdem sehen wir an der Form von H_{int} , daß die Wechselwirkung des Kerns mit dem Strahlungsfeld aufgrund dessen im Vergleich zum Elektron großen Masse vernachlässigbar ist. Wegen der Eichbedingung $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ ist $\int_i [(p_i)^k, A^k(\vec{x}_i)] = 0$ (wir können im zweiten Term $\vec{\nabla}$ auf \vec{A} wirken lassen, indem wir partiell integrieren). Damit vereinfachen wir H_{int} zu

$$H_{\text{int}} = \sum_{i=1}^Z \left[\frac{-e}{mc} \vec{A}_i(\vec{x}_i) \cdot \vec{p}_i + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}_i^2(\vec{x}_i) \right]$$

4.2 Spontane Emission & Lebensdauer von angeregten Atomzuständen

Wir betrachten nun H_{int} als eine kleine zeitabhängige Störung zu H_0 . Da H_0 keine Wechselwirkung zwischen dem Atom und dem Strahlungsfeld enthält, sind dessen Eigenzustände die Produktzustände

$$|A; n_1(\vec{p}_1, \alpha_1) \cdots n_i(\vec{p}_i, \alpha_i) \cdots \rangle = |A\rangle \otimes \underbrace{|n_1(\vec{p}_1, \alpha_1) \cdots n_i(\vec{p}_i, \alpha_i) \cdots \rangle}_{\text{Feldzustand}}$$

Atomzustand

wobei \otimes das direkte Produkt von Vektorräumen bezeichnet. Wir haben bisher die Feldoperatoren im Wechselwirkungsbild angegeben. Da die atomaren Zustände typischerweise im Schrödingerbild behandelt werden, wollen wir auch den Feldoperator als Schrödingeroperator behandeln, indem wir ihn zur festen Zeit $t=0$ auswerten.

Der Feldoperator ist linear in $a_\alpha(\vec{p})$ und $a_\alpha^\dagger(\vec{p})$. In führender Ordnung in $e\vec{A}$ kann die Photonenzahl dabei nur um eins erhöht oder erniedrigt werden.

Damit sind folgende Matrixelemente für uns von Interesse:

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_{abs} & \langle B; (n-1)(\vec{p}, \alpha) | H_{int} | A; n(\vec{p}, \alpha) \rangle \\ &= \mathcal{M}_{abs} \frac{e}{mc} 2\sqrt{\pi} c \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \frac{\hbar}{\hbar^3} \frac{\hbar}{\sqrt{2c|\vec{q}|}} \sum_{\alpha'} \\ & \quad * \sum_{i=1}^Z \langle B; (n-1)(\vec{p}, \alpha) | a_{\alpha'}(\vec{q}) e^{\frac{i}{\hbar} \vec{q} \cdot \vec{x}_i} \vec{\epsilon}^{(\alpha')}(\vec{q}) \cdot \vec{p}_i | A; n(\vec{p}, \alpha) \rangle \\ &= \mathcal{M}_{abs} \frac{e}{m} \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{c|\vec{p}|}} \sqrt{n(\vec{p}, \alpha)} \sum_{i=1}^Z \langle B | e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{x}_i} \vec{\epsilon}^{(\alpha)}(\vec{p}) \cdot \vec{p}_i | A \rangle \end{aligned}$$

$$* \langle n(\vec{p}, \alpha) | n(\vec{p}, \alpha) \rangle$$

Da der letzte Faktor im allgemeinen nicht auf eins normiert ist, wählen wir $N_{\text{abs}} = \frac{1}{\langle n(\vec{p}, \alpha) | n(\vec{p}, \alpha) \rangle}$.

$$N_{\text{em}} \langle B; (n+1)(\vec{p}, \alpha) | H_{\text{int}} | A; n(\vec{p}, \alpha) \rangle$$

$$= N_{\text{em}} \frac{e}{m} \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{c|\vec{p}|}} \sqrt{n(\vec{p}, \alpha)+1} \sum_{i=1}^2 \langle B | e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{x}_i} \vec{\varepsilon}^{(\alpha)*}(\vec{p}) \cdot \vec{p}_i | A \rangle$$

$$* \langle (n+1)(\vec{p}, \alpha) | (n+1)(\vec{p}, \alpha) \rangle,$$

$$N_{\text{em}} = \frac{1}{\langle (n+1)(\vec{p}, \alpha) | (n+1)(\vec{p}, \alpha) \rangle}$$

Offenbar beschreibt der erste Ausdruck die Absorption eines Photons mit Impuls \vec{p} und Polarisation α , $A + n\gamma(\vec{p}, \alpha) \rightarrow B + (n-1)\gamma(\vec{p}, \alpha)$ während das zweite Matrixelement einer Emission $A + n\gamma(\vec{p}, \alpha) \rightarrow B + (n+1)\gamma(\vec{p}, \alpha)$ entspricht.

Die Rate für die Absorption wird damit $\propto n$ sein. Offenbar findet dieser Prozess nur dann statt, wenn bereits Photonen vorhanden sind und ist proportional zur Photonenzahl. Die Rate für die Emission ist $\propto n+1$.

Dieser Prozess findet damit auch im Vakuum statt. Interessanterweise wächst die Rate mit der Photonenzahl. Man nennt dieses Phänomen stimulierte Emission.

Wir erinnern nun an den führenden Koeffizienten in der Störungstheorie aus der Dyson-Reihe für ein stufenförmige Störung

$$c_{n_i}^{(\alpha)}(t) = -\frac{i}{\hbar} V_{ni} \int_0^t dt' e^{i\omega_{ni}t'}$$

Für die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs erhalten wir damit

$$P_{A \leftrightarrow B + \gamma(\vec{p}, \alpha)} = \frac{\hbar^2}{\hbar^2} \left| \langle B; (n \mp 1)(\vec{p}, \alpha) | H_{\text{int}} | A; n(\vec{p}, \alpha) \rangle \int_0^t dt' e^{\frac{i}{\hbar}(E_B \mp c|\vec{p}| - E_A)t'} \right|^2$$

Wie im Abschnitt über zeitabhängige Störungstheorie besprochen, werten wir das Integral aus und erhalten für $t \rightarrow \infty$ eine δ -Funktion. Wir erhalten damit die Emissionsrate:

$$R_{A \leftrightarrow B + \gamma(\vec{p}, \alpha)} = \frac{\hbar^2}{\hbar^2} \left| \langle B; (n \mp 1)(\vec{p}, \alpha) | H_{\text{int}} | A; n(\vec{p}, \alpha) \rangle \right|^2 2\pi \delta\left(\frac{E_B \mp c|\vec{p}| - E_A}{\hbar}\right)$$

Setzen wir wie oben H_{int} ein und nehmen an, daß im Vakuum ein Photon emittiert wird, dann ergibt sich

$$R_{A \rightarrow B + \gamma(\vec{p}, \alpha)} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{e^2}{m^2} \frac{2\pi \hbar^2}{c|\vec{p}|} 2\pi \delta\left(\frac{E_B + c|\vec{p}| - E_A}{\hbar}\right) * \left| \sum_{i=1}^Z \langle B | e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{x}_i} \vec{E}^{(\alpha)*}(\vec{p}) \cdot \vec{p}_i | A \rangle \right|^2$$

- Die δ -Funktion impliziert Energieerhaltung. Wir können diese auswerten, indem wir über die Photonenimpulse integrieren.
- Der Impuls ist nicht erhalten, da wir den Ort des Kerns mit $\vec{x} = \vec{0}$ fixiert und die Translationsinvarianz gebrochen haben. Tatsächlich nimmt der Kern den Rückstoß des Photons auf.

Eine nützliche Näherung ergibt sich, da die Wellenlänge des Photons typischerweise größer ist als das Atom (letztlich, weil die betrachteten Energiedifferenzen in den

Übergängen kleiner sind als die Bindungsenergie des Elektrons.

Die Energiedifferenzen sind von der Ordnung $mc^2 \alpha^2$ mit der Feinstrukturkonstanten $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$, so daß $|\vec{p}| = \frac{\Delta E}{c} \sim mc \alpha^2$ und damit $\lambda \sim \frac{\hbar}{mc \alpha^2}$. Mit $a_0 = \frac{\hbar}{m_e \alpha c}$ ist der Bohr Radius um einen typischen Faktor α kleiner.

Wir benutzen daher die „elektrische Dipolentwicklung“
 $e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{x}_i} = 1 + \dots$

Um die Lebensdauer praktisch zu definieren, integrieren bzw. summieren wir über alle Werte von \vec{p} und α für das Photon. Ebenso summieren wir über sämtliche magnetische Unterzustände m_{jB} des Gesamtdrehimpulses j_B von B . Dagegen mitteln wir über die magnetischen Unterzustände von j_A , welche die Multiplizität $2j_A + 1$ haben. Diese Prozedur muß modifiziert werden, wenn wir uns für die Rate der Erzeugung bestimmter unterscheidbarer Endzustände oder für den Zerfall eines bestimmten Anfangszustand interessieren. Dafür muß über die Energieentartung in den magnetischen Quantenzahlen durch ein externes \vec{E} oder \vec{B} Feld aufgehoben werden. Insgesamt erhalten wir so:

$$\Gamma_{A \rightarrow B+\gamma} = \frac{1}{2j_A + 1} \sum_{m_{jA}} \sum_{m_{jB}} \sum_{\alpha} \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3 \hbar^3} R_{A \rightarrow B+\gamma}(\vec{p}, \alpha)$$

Exakte Lösungen für die Niveaus $|A, B\rangle$ sind nur für das Wasserstoffatom bekannt, für das wir im

folgenden einige Übergänge berechnen wollen.

Mit der Beziehung

$$\frac{i\hbar}{m} \vec{p}_i = \left[\vec{x}_i, \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \right] = \left[\vec{x}_i, H_0 \right]$$

schreiben wir die benötigten Matrixelemente als

$$\langle B | \vec{p}_i \cdot \vec{\epsilon}^{(\alpha)*}(\vec{p}) | A \rangle = -i \frac{m}{\hbar} (E_A - E_B) \langle B | \vec{x}_i \cdot \vec{\epsilon}^{(\alpha)*}(\vec{p}) | A \rangle$$

Für die Integration über den Photonenimpuls verwenden wir

$$\begin{aligned} \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3 \hbar^3} 2\pi \delta\left(\frac{E_B + c|\vec{p}| - E_A}{\hbar}\right) &= \frac{1}{\hbar^3} \int |\vec{p}|^2 d|\vec{p}| \hbar c \pi \delta(E_B + c|\vec{p}| - E_A) \int \frac{d\Omega(\vec{p})}{(2\pi)^3} \\ &= \frac{2\pi}{c^3 \hbar^2} (E_B - E_A)^2 \int \frac{d\Omega(\vec{p})}{(2\pi)^3} \end{aligned}$$

Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} \Gamma_{A \rightarrow B+\gamma} &= \frac{1}{2J_A+1} \sum_{m_A} \sum_{m_B} \sum_{\alpha} \frac{2\pi}{c^3 \hbar^2} (E_B - E_A)^2 \int \frac{d\Omega(\vec{p})}{(2\pi)^3} \frac{1}{\hbar^2} \frac{e^2}{m^2} \frac{2\pi \hbar^2}{c|\vec{p}|} \\ &\quad * \frac{m^2}{\hbar^2} (E_A - E_B)^2 \left| \sum_{i=1}^Z \langle B | \vec{x}_i \cdot \vec{\epsilon}^{(\alpha)*}(\vec{p}) | A \rangle \right|^2 \\ &= \frac{1}{2J_A+1} \sum_{m_A} \sum_{m_B} \sum_{\alpha} \frac{1}{2\pi} \frac{e^2}{c^3 \hbar^4} (E_B - E_A)^3 \int d\Omega(\vec{p}) \sum_{\alpha} \left| \sum_{i=1}^Z \langle B | \vec{x}_i \cdot \vec{\epsilon}^{(\alpha)*}(\vec{p}) | A \rangle \right|^2 \end{aligned}$$

Da wir die Polarisationsvektoren relativ zur \vec{p} -Achse definiert haben, ist der verbleibende Integrand richtungsabhängig. Wir werten das Integral folgendermaßen aus

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \int d\Omega(\vec{p}) \left| \langle B | \vec{X} \cdot \vec{\epsilon}^{(\alpha)*}(\vec{p}) | A \rangle \right|^2 &= \int d\Omega(\vec{p}) \sum_{i,j} \sum_{\alpha} \langle B | X^i \epsilon^{(\alpha)i*}(\vec{p}) | A \rangle \langle A | X^j \epsilon^{(\alpha)j}(\vec{p}) | B \rangle \\ &= \sum_{i,j} \langle B | X^i | A \rangle \langle B | X^j | A \rangle^* E^{ij} \end{aligned}$$

wobei $\vec{X} = \sum_{i=1}^Z \vec{x}_i$ und mit Hilfe der Vollständigkeitsrelation

für die Polarisationsvektoren folgt:

$$E^{ij} = \int d\Omega(\vec{p}) \sum_{\alpha} \varepsilon^{(\alpha)i*}(\vec{p}) \varepsilon^{(\alpha)j}(\vec{p}) = \int d\Omega(\vec{p}) \left(\delta^{ij} - \frac{p^i p^j}{p^2} \right)$$

Um $\int d\Omega(\vec{p}) \frac{p^i p^j}{p^2}$ zu berechnen, benutzen wir, daß keine der Richtungen ausgezeichnet ist. Das Resultat muß damit rotationsinvariant sein, so daß nur ein Term $\lambda \delta^{ij}$ in Frage kommt. Wir können daher berechnen:

$$\int d\Omega(\vec{p}) \frac{p^i p^j}{p^2} = \lambda \delta^{ij} \Rightarrow \int d\Omega(\vec{p}) = 3\lambda \Rightarrow \lambda = \frac{4\pi}{3}$$

Insgesamt ist

$$\int d\Omega(\vec{p}) \left(\delta^{ij} - \frac{p^i p^j}{p^2} \right) = \left(4\pi - \frac{4\pi}{3} \right) \delta_{ij} = \frac{8\pi}{3} \delta_{ij},$$

so daß

$$\int d\Omega(\vec{p}) |\langle B | \vec{X} \cdot \vec{\varepsilon}^{(\alpha)*} | A \rangle|^2 = \frac{8\pi}{3} |\langle B | \vec{X} | A \rangle|^2$$

Wir definieren noch die Kurzbezeichnung

$$\langle \vec{X}_{AB} \rangle^2 = \frac{1}{2J_A + 1} \sum_{m_A} \sum_{m_B} |\langle B | \vec{X} | A \rangle|^2$$

Schließlich ergibt sich die Rate für einen Dipolübergang im in einem Atom zu erster Ordnung in Störungstheorie:

$$\Gamma_{A \rightarrow B+\gamma} = \frac{4}{3} \frac{e^2}{c^3 \hbar^4} (E_B - E_A)^3 \langle \vec{X}_{AB} \rangle^2 = \frac{e^2}{\hbar c} \frac{4}{3c^2} (\omega_B - \omega_A)^3 \langle \vec{X}_{AB} \rangle^2$$

Die benötigten atomaren Eigenschaften sind in $\langle \vec{X}_{AB} \rangle^2$ isoliert. Daneben haben wir die explizite Abhängigkeit von der Feinstrukturkonstante angegeben. Korrekturen höherer Ordnung in der Störungstheorie, zur Dipol-

näherung oder durch relativistische Effekte sind allesamt mit mindestens einem weiteren Faktor α unterdrückt. Nehmen wir an, wir beobachten die Emission von Licht vieler angeregter Atome ausgehend vom Zeitpunkt $t_0 = 0$. Dann verhält sich die Amplitude wie

$$F(t) = F_0 e^{i[(\omega_B - \omega_A) + \frac{i}{2}\Gamma_{A \rightarrow B} + \gamma]t} g(t)$$

$$\tilde{F}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} F(t) = \bar{F}_0 \frac{i}{(\omega_B - \omega_A - \omega) + \frac{i}{2}\Gamma_{A \rightarrow B} + \gamma}$$

Somit folgt für die Intensität

$$|\tilde{F}(\omega)|^2 = \bar{F}_0^2 \frac{\Gamma_{A \rightarrow B} + \gamma}{(\omega_B - \omega_A - \omega)^2 + \frac{1}{4}\Gamma_{A \rightarrow B}^2}$$

$$\frac{v}{c} = \frac{\omega' - \omega}{\omega}$$

D.h. man beobachtet wiederum eine Lorentzkurve der Halbwertsbreite $\frac{1}{2}\Gamma_{A \rightarrow B} + \gamma$. Man bezeichnet diese als die natürliche Linienbreite.

In Gasen bei endlicher Temperatur wird diese Breite typischerweise vom Dopplereffekt überlagert, d.h. der Beobachter misst die Frequenz

$$\omega' = \omega \left(1 + \frac{v}{c}\right) \Rightarrow v = \frac{c(\omega' - \omega)}{\omega}$$

wobei v die Geschwindigkeit in Richtung des Beobachters ist (kann positiv oder negativ sein). Bei N Atomen ist die Zahl der Atome im Geschwindigkeitsintervall $[v, v+dv]$ durch die Boltzmannverteilung gegeben:

$$n(v) dv = N \sqrt{\frac{m_A}{2kT}} e^{-\frac{m_A v^2}{2kT}} dv,$$

wobei m_A die Atommasse ist.

Hat die Intensität ohne Dopplereffekt die Form

$$I(\omega) = I_0 \delta(\omega - \omega_{AB}),$$

so erhalten wir

$$I'(\omega) = \mathcal{N} \int_{-\infty}^{\infty} dv \, n(v) I_0 \delta(\omega' - \omega_{AB})$$

$$= \mathcal{N} \mathcal{N} \sqrt{\frac{m_A}{2kT}} \frac{c}{\omega_{AB}} I_0 e^{-\frac{m_A c^2 (\omega - \omega_{AB})^2}{2kT \omega^2}}$$

wobei \mathcal{N} eine Normalisierung ist.

Wir erhalten eine Gaußverteilte Linie mit der Halbwertsbreite

$$\omega_{\frac{1}{2}} = \frac{2\omega_{AB}}{c} \sqrt{2 \log 2 \frac{kT}{m_A}}$$

Diese nennt man auch Dopplerbreite. Für optische Übergänge dominiert diese typischerweise die natürliche Breite. Für die gelbe Natrium D-Linien $3p \rightarrow 3s$ ist z.B. liegen typische Zahlenwerte bei $\omega_{AB} = (1,9 * 10^{-15} \text{ s})^{-1}$, $\Gamma \approx (16 * 10^{-9} \text{ s})^{-1}$ für die natürliche Breite und und $\omega_{\frac{1}{2}} = (6 * 10^{-5} \text{ s})^{-1}$ für die Dopplerbreite.

4.3 Lebensdauer des 2p-Niveaus von Wasserstoff

Ein einfaches Beispiel für einen Dipolübergang ist der Zerfall des 2p- ins 1s-Niveau von Wasserstoff, welchen wir im folgenden betrachten.

Wenn wir die Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigen, dann ist das 2p-Niveau sechsfach entartet: dreifach bezüglich m_l (Magnetquantenzahl des Bahndrehimpulses) und zweifach bezüglich m_s (Magnetquantenzahl des Elektronenspins).

Wir schreiben Anfangs- und Endzustand als

$|n l m_l m_s\rangle: A = |2 1 m_l m_{sA}\rangle, B = |1 0 0 m_{sB}\rangle$.
 Die Ortswellenfunktionen sind ($a_0 = \frac{\hbar}{\alpha m_l c}$)

$$\Psi_{nlm_l}(\vec{x}) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\vartheta, \varphi)$$

$$\Psi_{100}(\vec{x}) = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-\frac{r}{a_0}} Y_{00}(\vartheta, \varphi)$$

$$\Psi_{21m_l}(\vec{x}) = \frac{r}{\sqrt{24} a_0^{5/2}} e^{-\frac{r}{2a_0}} Y_{1m_l}(\vartheta, \varphi)$$

Mit $Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ erhalten wir

$$\begin{aligned} \langle 2 1 m_l m_{sB} | x^i | 1 0 0 m_{sA} \rangle &= \delta_{m_{sA} m_{sB}} \int d^3x x^i \Psi_{21m_l}^*(\vec{x}) \Psi_{100}(\vec{x}) \\ &= \delta_{m_{sA} m_{sB}} \int \frac{d\Omega}{\sqrt{4\pi}} \underbrace{\frac{x^i}{|\vec{x}|}}_{=: \hat{x}^i} Y_{1m_l}^*(\vartheta, \varphi) \frac{1}{\sqrt{6} a_0^4} \int_0^\infty r^4 dr e^{-\frac{3}{2} \frac{r}{a_0}} \\ &= \delta_{m_{sA} m_{sB}} \frac{256 a_0}{81 \sqrt{6}} \int \frac{d\Omega}{\sqrt{4\pi}} \hat{x}^i Y_{1m_l}^*(\vartheta, \varphi) \end{aligned}$$

Da die Wechselwirkung spinunabhängig ist, ist das Matrixelement nur dann von Null verschieden, wenn die Spinzustände gleich sind. Da wir die Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigen, ersetzen wir $\frac{1}{2J_A+1} \sum_{m_{jA}} \rightarrow \frac{1}{(2S_A+1)(2L+1)} \sum_{m_l m_{sA}}$.
 Damit ist

$$\begin{aligned} \langle \vec{x}_{AB} \rangle^2 &= \frac{1}{(2S_A+1)(2L+1)} \sum_{m_l m_{sA}} \sum_{m_{jB}} |\langle B | \vec{x} | A \rangle|^2 \\ &= \frac{1}{6} \sum_{m_{sA}, m_l} \frac{32768}{19683} a_0^2 \left| \int \frac{d\Omega}{\sqrt{4\pi}} \hat{x}^i Y_{1m_l}(\vartheta, \varphi) \right|^2 \end{aligned}$$

Desweiteren zerlegen wir

$$\sum_{i=1}^3 \hat{x}^i \hat{x}^i = \left(\frac{\hat{x}^1 + i\hat{x}^2}{\sqrt{2}} \right) \left(\frac{\hat{x}^1 + i\hat{x}^2}{\sqrt{2}} \right)^* + \left(\frac{\hat{x}^1 - i\hat{x}^2}{\sqrt{2}} \right) \left(\frac{\hat{x}^1 - i\hat{x}^2}{\sqrt{2}} \right)^* + \hat{x}^3 \hat{x}^3$$

$$= \frac{4\pi}{3} \sum_{m=-1}^1 Y_{1m}^*(\vartheta, \varphi) Y_{1m}(\vartheta', \varphi')$$

Dies folgt, wenn wir \hat{x} nach den Kugelflächenfunktionen entwickeln. Wir sehen aber auch unmittelbar, daß

$$\begin{aligned} \hat{x}^1 &= \sin\vartheta \cos\varphi & Y_{11} &= -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\vartheta e^{i\varphi} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} (-\hat{x}^1 - i\hat{x}^2) \\ \hat{x}^2 &= \sin\vartheta \sin\varphi & Y_{1-1} &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\vartheta e^{-i\varphi} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} (\hat{x}^1 - i\hat{x}^2) \\ \hat{x}^3 &= \cos\vartheta & Y_{10} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\vartheta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \hat{x}^3 \end{aligned}$$

So erhalten wir

$$\langle \vec{x}_{AB} \rangle^2 = \frac{1}{6} \sum_{m_{SA}, m_L} \frac{32768}{19683} a_0^2 \frac{1}{3} \sum_{m=-1}^1 \left| \int d\Omega Y_{1m}^*(\vartheta, \varphi) Y_{1m}(\vartheta, \varphi) \right|^2$$

Aufgrund der Orthonormalität der Kugelflächenfunktionen ergibt das Winkelintegral δ_{mm} , und $\sum_m \delta_{mm} = 1$. Die verbleibende Summation \sum_{m_{SA}, m_L} gibt einen Faktor 6, so daß

$$\langle \vec{x}_{AB} \rangle^2 = \frac{32768}{59049} a_0^2$$

Die Frequenz des Übergangs ist

$$\omega_{AB} = \frac{E_A - E_B}{\hbar} = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^3} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{1^2} \right) = \frac{m_e c^2}{2\hbar} \alpha^2 \frac{3}{4}$$

Einsetzen in

$$\Gamma_{A \rightarrow B+\gamma} = \alpha \frac{4}{3c^2} (\omega_B - \omega_A)^3 \langle \vec{x}_{AB} \rangle^2$$

liefert

$$\begin{aligned} \Gamma_{2P \rightarrow 1s+\gamma} &= \alpha^7 \frac{4}{3} \left(\frac{3}{8} \frac{m_e c^2}{\hbar} \right)^3 \frac{32768}{59049} \frac{a_0^2}{c^2} \\ &= \frac{256 a_0^5}{6561} \frac{m_e c^2}{\hbar} = (1,59 * 10^{-9} \text{ s})^{-1} \end{aligned}$$

4.4 Auswahlregeln für Dipolübergänge

Wir sehen unmittelbar, daß das Matrixelement $\langle B | \vec{x} | A \rangle$ verschwindet, sofern $|A\rangle$ und $|B\rangle$ die gleiche Parität haben. Dabei ist die Parität als die Punktspiegelung am Ort des Atomkerns definiert, also als die Operation $\vec{x} \mapsto -\vec{x}$. Zustände mit geradem Bahndrehimpuls l haben positive, mit ungeradem l negative Parität (d.h. die Wellenfunktion ist gerade bzw. ungerade in \vec{x}). Aus der Drehimpulserhaltung folgen aber noch stärkere Einschränkungen, die wir nun herleiten wollen.

Dazu erinnern wir zunächst an die Vertauschungsrelationen $[L^i, x^j] = i\hbar \epsilon^{ijk} x^k$

Wir definieren den Gesamtimpuls der Elektronen als $\vec{P} = \sum_i \vec{p}_i$

und den Schwerpunkt

$$\vec{X} = (X, Y, Z) = \sum_i \vec{x}_i$$

Insbesondere sind damit

$$[L_z, Z] = 0, \quad [L_z, X \pm iY] = \pm\hbar [X \pm iY],$$

$$\text{und } \frac{1}{m_e} \vec{P} = \frac{i}{\hbar} [H_0, \vec{X}]$$

Wie oben bereits gezeigt, folgt so:

$$\langle B | \vec{P} | A \rangle = -i \frac{m}{\hbar} (E_A - E_B) \langle B | \vec{X} | A \rangle$$

Wir definieren das Dipolmatrixelement $d_{BA}^{\vec{x}} = \langle B | \vec{X} | A \rangle$.

Verschwindet dieses, dann ist der Übergang $A \rightarrow B$ verboten.

Anfangs- und Endzustand sollen Eigenzustände von L^2 und L_z sein mit den Quantenzahlen $l_{A,B}$ und $m_{A,B}$.

Mit Hilfe obiger Kommutatorrelationen folgt

$$\langle l_B, m_B | Z | l_A, m_A \rangle \hbar (m_B - m_A) = \langle l_B, m_B | [L_Z, Z] | l_A, m_A \rangle = 0$$

$$\langle l_B, m_B | (X + iY) | l_A, m_A \rangle \hbar (m_B - m_A - 1) = 0$$

$$\langle l_B, m_B | (X - iY) | l_A, m_A \rangle \hbar (m_B - m_A + 1) = 0$$

Die Matrixelemente können nur dann nicht verschwinden, wenn die Faktoren mit den Magnetquantenzahlen gleich Null sind. Elektrische Dipolübergänge (E1) sind also nur dann möglich, wenn eine der Auswahlregeln

$$m_B = \begin{cases} m_A \\ m_A \pm 1 \end{cases} \text{ erfüllt ist.}$$

Eine weitere Auswahlregel existiert für den Gesamtdrehimpuls. Wir berechnen $[\vec{L}^2, [\vec{L}^2, \vec{X}]]$:

$$[L^i, X^j] = i\hbar \varepsilon^{ijk} X^k$$

$$[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B = ABC - CAB - ACB + ACB$$

$$[A, BC] = [A, B]C + B[A, C] = ABC - BCA - BAC + BAC$$

$$\Rightarrow [L^i L^i, X^j] = L^i [L^i, X^j] + [L^i, X^j] L^i$$

$$= i\hbar \varepsilon^{ijk} L^i X^k + i\hbar \varepsilon^{ijk} X^k L^i$$

$$= i\hbar \varepsilon^{ijk} (L^i X^k - X^k L^i) + 2 i\hbar \varepsilon^{ijk} X^k L^i$$

$$\underbrace{= i\hbar \varepsilon^{ikl} X^l}_{\varepsilon^{ijk} \varepsilon^{ikl} = -2\delta^{jl}}$$

$$= 2\hbar^2 X^j + 2i\hbar (\vec{X} \times \vec{L})^j$$

$$\Rightarrow [\vec{L}^2, \vec{X}] = 2\hbar^2 \vec{X} + 2i\hbar \vec{X} \times \vec{L}$$

$$\Rightarrow [\vec{L}^2, [\vec{L}^2, \vec{X}]] = [\vec{L}^2, 2\hbar^2 \vec{X} + 2i\hbar \vec{X} \times \vec{L}]$$

$$= 2\hbar^2 [\vec{L}^2, \vec{X}] + 2i\hbar [\vec{L}^2, \vec{X} \times \vec{L}]$$

$$= 2\hbar^2 [\vec{L}^2, \vec{X}] + 2i\hbar [\vec{L}^2, \vec{X}] \times \vec{L} + 2i\hbar \vec{X} \times \underbrace{[\vec{L}^2, \vec{L}]}_{=0}$$

$$[\vec{L}^2, \vec{X}] \times \vec{L} = 2\hbar^2 \vec{X} \times \vec{L} + 2i\hbar (\vec{X} \times \vec{L}) \times \vec{L}$$

$$([\vec{L}^2, \vec{X}] \times \vec{L})^i = 2\hbar^2 \varepsilon^{jki} X^j L^k + 2i\hbar \varepsilon^{jkl} X^j L^k \varepsilon^{lmi} L^m$$

$$= 2\hbar^2 \varepsilon^{jki} X^j L^k + 2i\hbar [X^j L^i L^j - X^i L^2]$$

$$\varepsilon^{ijk} \varepsilon^{imn}$$

$$= \delta^{jm} \delta^{kn} - \delta^{jn} \delta^{km}$$

$$= -2i\hbar (X^j L^i L^j - X^j L^j L^i) + 2i\hbar [X^j L^i L^j - X^i L^2]$$

$$[L^i, L^j] = i\hbar \varepsilon^{ijk} L^k \quad = \vec{X} \cdot \vec{L} = \vec{X} \cdot (\vec{X} \times \vec{P}) = 0$$

$$\varepsilon^{jki} L^k = \varepsilon^{ijk} L^k = -2i\hbar X^i L^2$$

$$= -\frac{i}{\hbar} [L^i, L^j] \Rightarrow [\vec{L}^2, \vec{X}] \times \vec{L} = -2i\hbar \vec{X} L^2$$

$$\Rightarrow [\vec{L}^2, [\vec{L}^2, \vec{X}]] = 2\hbar^2 \{ \vec{X}, \vec{L}^2 \}$$

Mit diesem Resultat erhalten wir:

$$([\vec{L}^2, [\vec{L}^2, \vec{X}]] = \vec{L}^2 \vec{L}^2 \vec{X} - \vec{X} \vec{L}^2 \vec{L}^2 - 2\vec{L}^2 \vec{X} \vec{L}^2)$$

$$\langle l_B, m_B | [\vec{L}^2, [\vec{L}^2, \vec{X}]] - 2\hbar^2 \{ \vec{X}, \vec{L}^2 \} | l_A, m_A \rangle = 0$$

$$= \langle l_B, m_B | \vec{X} | l_A, m_A \rangle \hbar^4 [(l_B(l_B+1) - l_A(l_A+1))^2 - 2l_B(l_B+1) - 2l_A(l_A+1)]$$

$$= \langle l_B, m_B | \vec{X} | l_A, m_A \rangle \hbar^4 (l_A + l_B)(l_A + l_B + 2)(l_A - l_B)^2 - 1$$

Der letzte Faktor führt zur Auswahlregel $l_B = l_A \pm 1$. Die Wahl $l_A = l_B = 0$ ist keine Möglichkeit, da die entsprechenden Wellenfunktionen gerade sind, $\langle 0, 0 | \vec{X} | 0, 0 \rangle = 0$. Die Auswahlregeln sind letztlich eine Konsequenz der Drehimpulserhaltung. Um dies zu verdeutlichen, betrachten

wir Übergänge mit $m_B = m_A \pm 1$, für die gilt

$$\langle l_B, m_B | (X \mp iY) | l_A, m_A \rangle = 0$$

$$\Leftrightarrow \langle l_B, m_B | Y | l_A, m_A \rangle = \mp i \langle l_B, m_B | X | l_A, m_A \rangle, \quad \langle l_B, m_B | Z | l_A, m_A \rangle = 0.$$

Also ist $\vec{d}_{BA} \propto \begin{pmatrix} 1 \\ \mp i \\ 0 \end{pmatrix}$. Es gilt $\vec{d}_{BA} \cdot \vec{\epsilon}^{(\pm)*} = 0$ und $\vec{d}_{BA} \cdot \vec{\epsilon}^{(\mp)*} \neq 0$, wobei wir daran erinnern, daß $+$ ($-$) für links-polarisiertes (rechts-polarisiertes) Licht mit positiver (negativer) Helizität steht. Zeigt \vec{p} in z -Richtung, dann ist $\vec{\epsilon}^{(\pm)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \pm i \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$. Entlang der z -Achse ist der Photospin somit $\mp \hbar$ im Einklang damit, daß der Bahndrehimpuls L_z um eine Einheit \hbar zunimmt (abnimmt).

4.5 Elektrische Quadrupol- und Magnetische Dipolübergänge

Jenseits der Dipolnäherung ergeben sich die elektrischen Quadrupolübergänge (E2) und magnetischen Dipolübergänge, indem wir entwickeln:

$$\sum_{i=1}^Z \langle B | e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{x}_i} \vec{p}_i | A \rangle = \sum_{i=1}^Z \langle B | \left(1 - \frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{x}_i - \frac{1}{2\hbar^2} (\vec{p} \cdot \vec{x}_i)^2 + \dots \right) \vec{p}_i | A \rangle$$

el. Dipol
mag. Dipol & el. Quadrupol

Wir interessieren uns hier für den nachfolgenden Term in der Entwicklung, für den wir folgende Umformung benutzen:

$$\begin{aligned}
 & -\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{x}_i \vec{p}_i \cdot \vec{\epsilon}^{(\alpha)*}(\vec{p}) \\
 = & -\frac{i}{2\hbar} \left(\vec{p} \cdot \vec{x}_i \vec{p}_i \cdot \vec{\epsilon}^{(\alpha)*}(\vec{p}) - \vec{\epsilon}^{(\alpha)*}(\vec{p}) \cdot \vec{x}_i \vec{p}_i \cdot \vec{p} \right) \\
 & -\frac{i}{2\hbar} \left(\vec{p} \cdot \vec{x}_i \vec{p}_i \cdot \vec{\epsilon}^{(\alpha)*}(\vec{p}) + \vec{\epsilon}^{(\alpha)*}(\vec{p}) \cdot \vec{x}_i \vec{p}_i \cdot \vec{p} \right)
 \end{aligned}$$

Der erste Term kann auch folgendermaßen geschrieben werden:

$$-\frac{i}{2\hbar} (\vec{p} \times \vec{E}^{(\alpha)*}(\vec{p})) \cdot (\vec{x}_i \times \vec{p}_i) = -\frac{i}{2\hbar} (\vec{p} \times \vec{E}^{(\alpha)*}(\vec{p})) \cdot \vec{L}_i$$

Dieser Operator ist proportional zum Bahndrehimpuls und damit zum Bahnanteil des magnetischen Moments. Die durch diesen induzierten Übergänge nennt man magnetische Dipolübergänge (M1). Das Matrixelement

$\langle l_B, m_B | \vec{p} \times \vec{E}^{(\alpha)*}(\vec{p}) \cdot \vec{L}_i | l_A, m_A \rangle$ kann nur dann von Null verschieden sein wenn die Auswahlregeln $m_B - m_A = -1, 0, 1$ und $l_B - l_A = 0$ erfüllt sind. Ersteres folgt, wenn wir den Operator durch Aufsteige- und Absteigeoperatoren des Drehimpuls ausdrücken. Letzteres folgt aus

$$\begin{aligned} & \langle l_B, m_B | \underbrace{[L^2, L^{\dagger}]}_{=0} | l_A, m_A \rangle \\ &= [l_B(l_B-1) - l_A(l_A-1)] \hbar^2 \langle l_B, m_B | L^{\dagger} | l_A, m_A \rangle \end{aligned}$$

Der zweite Term in obiger Zerlegung ergibt

$$\begin{aligned} & -\frac{i}{2\hbar} (\vec{p} \cdot \vec{x}_i \vec{p}_i \cdot \vec{E}^{(\alpha)*}(\vec{p}) + \vec{E}^{(\alpha)*}(\vec{p}) \cdot \vec{x}_i \vec{p}_i \cdot \vec{p}) \\ &= -\frac{i}{2\hbar} p^{\dagger} \varepsilon^{(\alpha)*k}(\vec{p}) (x_i^{\dagger} p_i^k + x_i^k p_i^{\dagger}) \\ &= -\frac{1}{2\hbar} p^{\dagger} \varepsilon^{(\alpha)*k}(\vec{p}) (x_i^{\dagger} p_i^k + p_i^{\dagger} x_i^k + \underbrace{[x_i^k, p_i^{\dagger}]}_{=i\hbar \delta^{kj} \rightarrow 0 \text{ wegen } \vec{p} \cdot \vec{E}^{(\alpha)*}(\vec{p}) = 0 \text{ (Transversalität)}}) \\ &= -\frac{m_e}{2} [x_i^{\dagger} x_i^k, H_0] p^{\dagger} \varepsilon^{(\alpha)*k}(\vec{p}) \\ & \uparrow \\ & [x_i^{\dagger} x_i^k, H_0] = \frac{i\hbar}{m_e} (x_i^{\dagger} p_i^k + p_i^{\dagger} x_i^k) \end{aligned}$$

Der Kommutator folgt aus

$$[x^{\dagger}, H_0] = i\hbar \frac{p^{\dagger}}{m_e}$$

$$[x^j x^k, H^0] = x^j [x^k, H^0] + [x^j, H^0] x^k = \frac{i\hbar}{m_e} [x^j p^k + p^j x^k]$$

Es ergibt sich also ein Beitrag zum Matrixelement

$$-\frac{\hbar}{m_e} (E_B - E_A) \sum_{i=1}^Z \langle B | \vec{p} \cdot \vec{x}_i \vec{\epsilon}^{(\alpha)*}(\vec{p}) \cdot \vec{x}_i | B \rangle$$

Der Operator des Quadrupolmoments ist $x^j x^k$, woraus sich die Bezeichnung Quadrupolübergang ergibt.

Aufgrund der zusätzlichen Terme $\sim \frac{1}{\hbar} \vec{p}_i \cdot \vec{x}_i$
 $\sim \frac{1}{\hbar} m_e c a^2 \frac{\hbar}{m_e c} = \alpha$ sind diese wie oben erwähnt gegenüber den Dipolübergängen unterdrückt. Da die Amplituden mit α unterdrückt sind, gilt dies für die die entsprechenden Raten sogar mit α^2 .

Da Hint nicht an den Spin koppelt, gilt für die bisher besprochenen Übergänge $m_{SB} - m_{SA} = 0$. Diese Auswahlregel gilt aber nicht, wenn wir die Wechselwirkung zwischen Spin und Magnetfeld berücksichtigen.

Damit ergibt sich der zusätzliche Störoperator

$$-\frac{g e}{2 m_e c} \sum_i \vec{s}_i \cdot \vec{B}(\vec{x}_i) = -\frac{g e}{2 m_e c} \sum_i \vec{s}_i \cdot (\vec{v} \times \vec{A}(\vec{x}_i))$$

$$= -\frac{g e}{2 m_e c} \sum_i \vec{s}_i \cdot \vec{v} \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3 \hbar^3} \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{2\pi c}{|\vec{p}|}} \sum_{\alpha=1,2} \left(a_{\alpha}(\vec{p}) \vec{\epsilon}^{(\alpha)}(\vec{p}) e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{x}} + a_{\alpha}^{\dagger}(\vec{p}) \vec{\epsilon}^{(\alpha)}(\vec{p}) e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{x}} \right)$$

Durch den Term $\vec{s} \cdot \vec{v}$ erhalten wir eine Amplitude, die im Vergleich zu Dipolübergängen wiederum um einen Faktor

$$\sim \frac{|\vec{p}|}{|\vec{p}_i|} \sim \frac{m_e c a^2}{\hbar} a_0 = \frac{m_e c a^4}{\hbar} \frac{\hbar}{m_e c} = \alpha$$

unterdrückt ist.

Wir merken auch noch an, daß dieser Störoperator auch die Ankopplung der Zweiniveausysteme, die wir

im vorherigen Abschnitt behandelt haben, aus
Strahlungsfeld beschreibt. Bei der Spinumbkehr wird
also tatsächlich ein Photon emittiert bzw. absorbiert.

4.6 Wigner-Eckart-Theorem und Auswahlregeln

Die einfachere Herleitung der oben bestimmten Auswahlregeln ist eine der wichtigen Anwendungen des Wigner-Eckart-Theorems, an welches wir hier noch einmal erinnern:

$$\langle \alpha'; j', m' | T_q^{(k)} | \alpha; j, m \rangle = \underbrace{\langle j, m; k, q | j', m', j, k \rangle}_{\text{Clebsch-Gordan-Koeffizient}} \frac{\overbrace{\langle \alpha'; j' || T^{(k)} || \alpha; j \rangle}_{\text{reduziertes Matrixelement}}}{\sqrt{2j'+1}}$$

Dabei ist $T_q^{(k)}$ ein Tensoroperator mit Drehimpuls k und Magnetquantenzahl q . Dessen Matrixelemente sind also sämtlich proportional zu Clebsch-Gordan-Koeffizienten. Die Unterscheidung zwischen nichtverschwindenden und verschwindenden Koeffizienten führt zu den Auswahlregeln.

Für unsere Beispiele beschränken wir uns auf den Bahndrehimpuls und schreiben die Clebsch-Gordan-Koeffizienten als

$$\langle l, m; k, q | l', m', j, k \rangle$$

Diese sind nichtverschwindend, sofern die Dreiecksungleichung

$$|l - k| \leq l' \leq l + k$$

erfüllt ist. Außerdem gilt $m' = m + q$.

Elektrische Dipolübergänge (E1)

Die Rate ergibt sich aus Matrixelementen des Operators

$$\vec{x}_i \cdot \vec{\varepsilon}^{(\omega)*}(\vec{p})$$

Dieser zerfällt in die Tensorkomponenten

$$T_{\pm}^{(k)} = -\frac{1}{\sqrt{2}} (x_i^x \pm i x_i^y) \quad T_0^{(k)} = x_i^z$$

Also ist $k=1$, $q=0, \pm 1$

$$|l-1| \leq l' \leq l+1 \rightarrow l' = \begin{cases} l-1 \\ l \\ l+1 \end{cases}$$

Außerdem:

$$m' = m + q = \begin{cases} m-1 \\ m \\ m+1 \end{cases}$$

Der Fall $l'=l$ ist aber aus Paritätsgründen ausgeschlossen, da \vec{x}_i ungerade unter Raumspiegelungen ist und die Wellenfunktionen gerade (ungerade) für gerade (ungerade) l sind.

→ insgesamt:

$$\Delta l = l' - l = \pm 1, \quad \Delta m = m' - m = 0, \pm 1$$

Magnetische Dipolübergänge (M1)

Hier gehen Matrixelemente des Operators

$$-\frac{i}{2\hbar} (\vec{p} \times \vec{E}^{(a)*}(\vec{p})) \cdot \vec{L}_i$$

ein.

$\vec{L}_i = \vec{x}_i \times \vec{p}_i$ zerfällt in Tensorkomponenten analog zu \vec{x}_i , d.h. das Wigner-Eckart-Theorem führt zunächst zu den gleichen Auswahlregeln wie für (E1). Allerdings ist \vec{L}_i ein Pseudovektor, d.h. er ist gerade unter

Raumspiegelungen, was nun $\Delta l = \pm 1$ ausschließt.

→ insgesamt:

$$\Delta l = l' - l = 0, \quad \Delta m = m' - m = 0, \pm 1$$

Elektrische Quadrupolübergänge (E2)

Unser Operator hier ist

$$[x_i^j x_i^k, H_0] P^j \varepsilon^{(a)jk}(\vec{p})$$

Die Beiträge zu \vec{x}_i^2 verschwinden aufgrund der Transversalität. Die verbleibenden Terme von $x_i^j x_i^k$ entsprechen so einem spurfreien symmetrischen Tensor zweiter Stufe und damit einem Operator

$$T_{0, \pm 1, \pm 2}^{(2)}$$

Das Wigner-Eckart-Theorem erlaubt damit

$$l' = \begin{cases} l-2 \\ l-1 \\ l \\ l+1 \\ l+2 \end{cases}, \quad m' = \begin{cases} m-2 \\ m-1 \\ m \\ m+1 \\ m+2 \end{cases}$$

Allerdings ist $l' = l \pm 1$ aus Paritätsgründen ausgeschlossen ($x_i^j x_i^k$ ist gerade).

→ insgesamt:

$$\Delta l = l' - l = 0, \pm 2, \quad \Delta m = m' - m = 0, \pm 1, \pm 2$$

4.7 Hyperfeinstruktur und HI (21 cm) - Linie

Wir betrachten die Niveaus des $1s$ Zustands von Wasserstoff welche durch die Hyperfeinaufspaltung entstehen (Kern- und Elektronenspin parallel aber anti-parallel). Die Frequenz ist im Radiobereich, so daß im galaktischen und intergalaktischem Medium sowie in der Erdatmosphäre die Absorption gering ist. Die Lebensdauer ist weiterhin groß, so daß auch die Absorption im Wasserstoffgas selbst nur schwach ist. Damit eignet sich die sogenannte HI - Linie zum Nachweis von Wasserstoffgas in Galaxien und somit zur Aufklärung von deren individueller Struktur sowie von deren Verteilung. Weiterhin ist geplant dieses Signal zur Messung der Struktur des Universums während des "dunklen Zeitalters" zwischen der Formierung der kosmischen Hintergrundstrahlung (380 000 a nach dem Knall) und der Reionisierung (die ersten Galaxien $\sim 10^9$ a) zu verwenden. Wesentliche Information steckt dabei nicht nur in der Intensität und deren Richtungsabhängigkeit sondern auch in der Rotverschiebung.

Wir wollen nun die Aufspaltung des $1s$ Niveaus sowie die Lebensdauer des angeregten Zustands berechnen.

Aufspaltung

Das magnetische Moment des Kerns ist gegeben durch

$$\vec{M} = \frac{Z e_0 g_K}{2 M_K c} \vec{I}$$

\vec{I} : Kernspin
 M_K : Kernmasse
 Z : Ladungszahl
 g_K : gyromagnetischer Faktor des Kerns

→

$$\text{Vektorpotential: } \vec{A} = -\vec{M} \times \vec{\nabla} \frac{1}{|\vec{x}|} = \frac{\vec{M} \times \vec{x}}{|\vec{x}|^3}$$

$$\text{Magnetfeld: } \vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} = -\vec{M} \nabla^2 \frac{1}{|\vec{x}|} + (\vec{M} \cdot \vec{\nabla}) \vec{\nabla} \frac{1}{|\vec{x}|}$$

$$B_i = -\epsilon_{ijk} \nabla_j \epsilon_{klm} M_l \nabla_m \frac{1}{|\vec{x}|}$$

$$= -(\delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl}) \nabla_j M_l \nabla_m \frac{1}{|\vec{x}|}$$

$$= -\nabla_j M_i \nabla_j \frac{1}{|\vec{x}|} + \nabla_j M_j \nabla_i \frac{1}{|\vec{x}|}$$

Betrachte zunächst nur s-Elektronen (kein Bahnanteil)

→

$$H_{\text{HyP}} = -\frac{g e}{2 m c} \vec{S} \cdot \vec{B} = \frac{Z g g_K e_0^2}{4 m M_K c^2} \vec{S} \cdot \left(-\vec{I} \nabla^2 \frac{1}{|\vec{x}|} + (\vec{I} \cdot \vec{\nabla}) \vec{\nabla} \frac{1}{|\vec{x}|} \right)$$

$= -4\pi \delta^{(3)}(\vec{x})$

Der zweite Term vereinfacht sich unter dem Integral:

$$\int d^3x \left[(\vec{I} \cdot \vec{\nabla}) \vec{\nabla} \frac{1}{|\vec{x}|} \right] (\Psi_{n,0}(\vec{x}))^2 = \frac{\vec{I}}{3} \int d^3x \left(\nabla^2 \frac{1}{|\vec{x}|} \right) (\Psi_{n,0}(\vec{x}))^2$$

(Da $\Psi_{n,0}(\vec{x})$ radialsymmetrisch ist, folgt daß das Integral $\propto \vec{I}$ sein muß. Der Faktor ergibt sich wenn o.B.d.A. $\vec{I} \parallel \hat{e}_z$,

$$\int d^3x \left[(\vec{I} \cdot \vec{\nabla})^2 \frac{1}{|\vec{x}|} \right] (\Psi_{n,0}(\vec{x}))^2 = |\vec{I}|^2 \int d^3x \left(\nabla_z^2 \frac{1}{|\vec{x}|} \right) (\Psi_{n,0}(\vec{x}))^2$$

$$= \frac{|\vec{I}|^2}{3} \int d^3x \left[(\nabla_x^2 + \nabla_y^2 + \nabla_z^2) \frac{1}{|\vec{x}|} \right] (\psi_{n,0}(\vec{x}))^2$$

$$R_{n,0}(\vec{x}=0) = 2 \left(\frac{Z}{na_B} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad a_B = \frac{\hbar^2}{m e_0^2}, \quad \psi_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad \alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$$

→

$$\begin{aligned} \langle H_{\text{Hyp}} \rangle_{n,0} &= 4 \frac{Z^3}{n^3} \frac{m^3 e_0^6}{\hbar^6} \frac{1}{4\pi} \frac{2g g_K e_0^2}{4m M_K c^2} 4\pi \left(1 - \frac{1}{3}\right) \vec{S} \cdot \vec{I} \\ &= \frac{2}{3} \frac{m^2 c^2 \alpha^4 Z^4 g g_K}{n^3 M_K} \frac{\vec{S} \cdot \vec{I}}{\hbar^2} \end{aligned}$$

Um den Erwartungswert des Spinfreiheitsgrade zu bilden führen wir den Gesamtspin

$$\vec{F} = \vec{S} + \vec{I}$$

ein. →

$$\frac{1}{\hbar^2} \vec{S} \cdot \vec{I} = \frac{1}{2} \left[F(F+1) - \frac{3}{4} - I(I+1) \right] = \begin{cases} \frac{1}{2} I & \text{für } F = I + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} (-I-1) & \text{für } F = I - \frac{1}{2} \end{cases}$$

Für Wasserstoff ist $g_K = g_P = 5,56$ und $I = \frac{1}{2}$.

Die Aufspaltung zwischen $F=1$ (Triplet) und $F=0$ (Singlett) ist damit

$$\begin{aligned} \Delta E_{n,0}^{\text{Hyp}} &= \frac{4}{3} g_K \frac{m}{M_K} (Z\alpha)^4 \frac{m c^2}{n^3} \frac{(2I+1)}{2} \\ &= \frac{4}{3} 5,56 \frac{1}{1840} \frac{1}{137^4} \frac{m c^2}{n^3} \end{aligned}$$

Für $n=1$ ergibt sich $\nu = 1420$ MHz und $\lambda = 21,4$ cm.

Für nicht verschwindenden Bahndrehimpuls existiert eine Wechselwirkung zwischen Kernmoment und Bahnmagnetfeld:

$$H_{\text{Hyp}}^{\text{Bdreh}} = \frac{i\hbar e}{mc} \underbrace{\vec{A} \cdot \vec{\nabla}} = -\frac{e}{mc} (\vec{M} \times \vec{x} \frac{1}{|\vec{x}|^3}) \cdot \vec{p} = -\frac{e}{mc} \frac{1}{|\vec{x}|^3} \vec{M} \cdot \vec{L}$$

vgl. Ankopplung ans elektromagnetische Feld

Dabei haben wir die Spatproduktidentität

$$(\vec{M} \times \vec{x}) \cdot \vec{p} = \vec{M} \cdot (\vec{x} \times \vec{p})$$

benutzt.

Wir schreiben noch

$$\begin{aligned} \vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} &= -\vec{M} \vec{\nabla}^2 \frac{1}{|\vec{x}|} + (\vec{M} \cdot \vec{\nabla}) \vec{\nabla} \frac{1}{|\vec{x}|} \\ &= \vec{M} \frac{4\pi}{3} \delta^3(\vec{x}) - \frac{\vec{M}}{|\vec{x}|^3} + \frac{3 \vec{M} \cdot \vec{x}}{|\vec{x}|^5} \vec{x} \end{aligned}$$

Dabei sind die letzten beiden Terme der reguläre Anteil von $(\vec{M} \cdot \vec{\nabla}) \vec{\nabla} \frac{1}{|\vec{x}|}$.

Zur Bestimmung des singulären Beitrags berechnen wir ($r = |\vec{x}|$)

$$\int_{r < \epsilon} d^3x \vec{\nabla} \left(\vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{M}}{r} \right) = \int_{r=\epsilon} da \vec{n} \left(\vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{M}}{r} \right)$$

Dabei haben wir benutzt

$$\left[\int d^3x \vec{\nabla} f(\vec{x}) \right]_i = \int d^3x \vec{\nabla} \cdot \hat{e}_i f(\vec{x}) = \int da \vec{n} \cdot \hat{e}_i f(\vec{x})$$

$$\rightarrow \int d^3x \vec{\nabla} f(\vec{x}) = \int da \vec{n} f(\vec{x}) \quad \vec{n} = \begin{pmatrix} \sin\vartheta \cos\varphi \\ \sin\vartheta \sin\varphi \\ \cos\vartheta \end{pmatrix}$$

Weiterhin ist

$$\int_{r=\epsilon} da \vec{n} \left(\vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{M}}{r} \right) = - \int_{r=\epsilon} da \vec{n} \frac{\vec{M} \cdot \vec{x}}{r^3} = -\frac{4\pi}{3} \vec{M} \quad \begin{aligned} &\text{d.B.d.t. } \vec{M} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ M \end{pmatrix} \rightarrow - \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^1 d\cos\vartheta r^2 \vec{n} \frac{1}{r^2} \vec{M} \cdot \vec{n} \\ &= -2\pi \int_{-1}^1 d\cos\vartheta \cos^2\vartheta \end{aligned}$$

Der singuläre Anteil ist damit $-\frac{4\pi}{3} \vec{M} \delta^{(3)}(\vec{x})$.

Mit $-\vec{\mu} \vec{\nabla}^2 \frac{1}{|\vec{x}|} = -\vec{\mu} 4\pi \delta^{(3)}(\vec{x})$ ergibt sich insgesamt der Deltafunktionsanteil.

Insgesamt ergibt sich

$$H_{\text{Hyp}} = H_{\text{Hyp}}^{\text{Bahn}} - \frac{g e}{2mc} \vec{S} \cdot \vec{B}$$

$$= \frac{Z e_0^2 g_K}{2M_K m c} \left[\frac{1}{r^3} \vec{L} \cdot \vec{L} + \frac{g\hbar}{3} \delta^3(\vec{x}) \vec{L} \cdot \vec{S} - \frac{\vec{L} \cdot \vec{S}}{r^3} + \frac{3(\vec{L} \cdot \vec{x})(\vec{S} \cdot \vec{x})}{r^5} \right]$$

Lebensdauer

Anders als beim Übergang $2p \rightarrow 1s$ koppeln wir nun das Strahlungsfeld nicht ans bahnmagnetische Moment sondern ans intrinsische spinmagnetische Moment des Elektrons, d.h. wir benutzen einen anderen Wechselwirkungshamiltonian.

Wir gehen wieder aus von der Übergangsrate

$$R_{A \leftrightarrow B} = \frac{\omega^2}{4\pi^2} \left| \langle B; (n-1)(\vec{p}, \alpha) | H_{\text{int}} | A; n(\vec{p}, \alpha) \rangle \right|^2 2\pi \delta\left(\frac{E_B + C|\vec{p}| - E_A}{\hbar}\right)$$

Für die Wechselwirkung zwischen Elektronenspin und Strahlungsfeld benutzen wir

$$H_{\text{int}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}, \quad \vec{\mu} = g \frac{e}{2mc} \vec{S} \quad (g=2, e < 0, \vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma})$$

Wir setzen ein $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$ sowie den Feldoperator

$$\vec{A}(\vec{x}, t) = \sqrt{\pi} c \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\hbar}{\sqrt{2c|\vec{p}|}} \sum_{\alpha=1,2} (a_{\alpha}(\vec{p}) \vec{E}^{(\alpha)}(\vec{p}) e^{-\frac{i}{\hbar} p \cdot x} + a_{\alpha}^{\dagger}(\vec{p}) \vec{E}^{(\alpha)*}(\vec{p}) e^{\frac{i}{\hbar} p \cdot x})$$

Damit ergibt sich

$$H_{int}(\vec{x}, t=0) = -g \frac{e\hbar}{4\pi mc} \vec{b} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{x}, t=0)$$

$$= -g \frac{ie\hbar}{2m} \sqrt{\pi} \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{\sqrt{2c|\vec{p}|}} \sum_{\alpha=1,2} \vec{b} \cdot \vec{p} \times \vec{E}^{(\alpha)}(\vec{p}) (a_{\alpha}(\vec{p}) e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{x}} - a_{\alpha}^{\dagger}(\vec{p}) e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{x}})$$

wobei wir eine Basis der Polarisationsvektoren annehmen, so daß die $\vec{E}^{(\alpha)}$ reell sind.

Wir betrachten den Anteil des Matrixelements im Spinorraum und definieren dazu

$$M = \langle B | \vec{b} \cdot \vec{p} \times \vec{E}^{(\alpha)}(\vec{p}) | A \rangle$$

Der angeregte und der Grundzustand sind gegeben durch

$$|A\rangle = |\uparrow\rangle_e |\uparrow\rangle_p \quad (\text{Triplet } j=1)$$

$$|B\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle_e |\downarrow\rangle_p - |\downarrow\rangle_e |\uparrow\rangle_p) \quad (\text{Singlett } j=0)$$

Die Wirkung von H_{int} auf den angeregten Zustand folgt aus

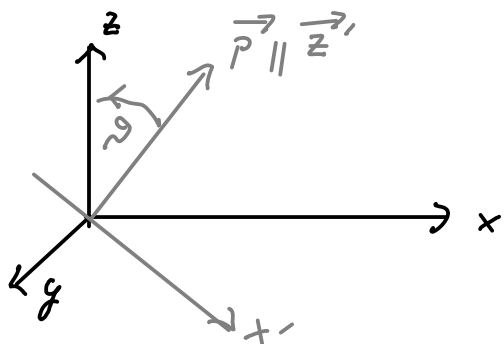
$$\vec{b} \cdot (\vec{p} \times \vec{E}^{(\alpha)}(\vec{p})) = b_z (\vec{p} \times \vec{E}^{(\alpha)}(\vec{p}))_z + b_y (\vec{p} \times \vec{E}^{(\alpha)}(\vec{p}))_y + b_x (\vec{p} \times \vec{E}^{(\alpha)}(\vec{p}))_x$$

$$b_x |\uparrow\rangle_e = |\downarrow\rangle_e, \quad b_y |\uparrow\rangle_e = i |\downarrow\rangle_e, \quad b_z |\uparrow\rangle_e = |\uparrow\rangle_e$$

→

$$M = -\frac{1}{\sqrt{2}} [(\vec{p} \times \vec{E}^{(\alpha)}(\vec{p}))_x + i(\vec{p} \times \vec{E}^{(\alpha)}(\vec{p}))_y]$$

Für die Winkelintegration ist es nun günstiger, ein Koordinatensystem mit fester Richtung $\vec{p}' = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ p \end{pmatrix}$ zu wählen. Dies können wir mittels Drehung um die y -Achse erreichen. (siehe Skizze)



Damit ist

$$z = z' \cos \vartheta - x' \sin \vartheta$$

$$x = x' \cos \vartheta + z' \sin \vartheta$$

$$y = y'$$

Außerdem setzen wir nun $\vec{E}^{(1)} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ und $\vec{E}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$.

→

$$M = -\frac{1}{\sqrt{2}} \left[(\vec{p} \times \vec{E}^{(1)}(\vec{p}'))_x \cos \vartheta + (\vec{p} \times \vec{E}^{(1)}(\vec{p}'))_z \sin \vartheta + i (\vec{p} \times \vec{E}^{(2)}(\vec{p}'))_y \right]$$

→

$$\sum_{\alpha=1,2} |M|^2 = \frac{1}{2} \vec{p}^2 (\cos^2 \vartheta + 1)$$

Für die Emission eines Photons im Vakuum können wir auswerten

$$\mathcal{M} \langle B; 1(\vec{p}, \alpha) | H_{int} | A; 0(\vec{p}, \alpha) \rangle = g \frac{ie\hbar}{2m} \sqrt{\pi} \frac{1}{\sqrt{2c|\vec{p}'|}} M$$

Die Zerfallsrate ergibt sich dann als Summe über die Polarisationszustände und Integral über den erlaubten Impulsbereich:

$$\begin{aligned} \Gamma &= \sum_{\alpha} \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} R \\ &= \sum_{\alpha} \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\pi}{2c|\vec{p}'|} |M|^2 \frac{e^2}{m^2} 2\pi \delta\left(\frac{E_B + c|\vec{p}'| - E_A}{\hbar}\right) \\ &= \frac{1}{\hbar^3} \frac{\pi}{(2\pi)^2} \frac{e^2}{4m^2 c} \int |\vec{p}'|^3 d|\vec{p}'| \underbrace{\int_{-1}^1 d\cos\vartheta (\cos^2\vartheta + 1)}_{= \frac{2}{3} + \frac{6}{3} = \frac{8}{3}} 2\pi \delta\left(\frac{E_B + c|\vec{p}'| - E_A}{\hbar}\right) \\ &= \frac{e^2}{m^2 c^2} \frac{1}{3\hbar^2} \frac{1}{c^3} (E_B - E_A)^3 = \frac{\alpha}{m^2 c^4} \frac{1}{3\hbar} (E_B - E_A)^3 = \frac{\alpha \hbar^2}{3m^2 c} k^3 \\ &\approx \frac{1}{137} \frac{(1,05 \cdot 10^{-27} \frac{\text{cm}^2 \text{g}}{\text{s}})^2}{3 (9,11 \cdot 10^{-28} \text{g})^2 * 3,00 \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{s}}} \frac{(2\pi)^3}{(21,4 \text{ cm})^3} \approx 2,73 \cdot 10^{-15} \text{ s}^{-1} \\ \tau &= \frac{1}{\Gamma} \approx 1,16 \cdot 10^7 \text{ a} \end{aligned}$$

Die Lebensdauer ist zu groß, um den Übergang im Labor nachzuweisen. Astronomische Beobachtungen bestätigen die Theorie aber glänzend.

Nebenrechnung zu Abschnitt 4.2

$$\begin{aligned} & a(\vec{q}) |n(\vec{p})\rangle \\ &= a(\vec{q}) \frac{1}{\sqrt{n!}} a^\dagger(\vec{p})^n |0\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(a^\dagger(\vec{p}) a(\vec{q}) a^{\dagger n-1}(\vec{p}) + [a(\vec{q}), a^\dagger(\vec{p})] a^{\dagger n-1}(\vec{p}) \right) |0\rangle \\ &= \dots \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(a^{\dagger n}(\vec{p}) a(\vec{q}) + n [a(\vec{q}), a^\dagger(\vec{p})] a^{\dagger n-1}(\vec{p}) \right) |0\rangle \\ &= \frac{n}{\sqrt{n!}} (2\pi)^3 t^3 \delta^3(\vec{p}-\vec{q}) a^{\dagger n-1}(\vec{p}) |0\rangle \\ &= \frac{\sqrt{(n-1)!} n}{\sqrt{n!}} (2\pi)^3 t^3 \delta^3(\vec{p}-\vec{q}) |(n-1)(\vec{p})\rangle \\ &= \sqrt{n} (2\pi)^3 t^3 \delta^3(\vec{p}-\vec{q}) |(n-1)(\vec{p})\rangle \end{aligned}$$