

# Andrzej Raczyński

## Mechanika kwantowa cz. 3

### 1 Oddziaływanie układów atomowych z polem elektromagnetycznym

Rozważmy jednoelektronowy atom, współrzędna elektronu jest  $\mathbf{r}$ , ładunek  $q = -e$ , a potencjał oddziaływania z jądrem jest  $U(\mathbf{r})$ . Włączone jest pole elektromagnetyczne o potencjałach wektorowym  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  i skalarnym  $\phi(\mathbf{r}, t)$  ( $U$  jest osobno wydzielony z pola EM). Hamiltonian otrzymuje się biorąc klasyczną funkcję Hamiltona i zaminiejąc położenie i pęd na operatory. Równanie Schrödingera ma postać

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2m} [\hat{\mathbf{p}} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)]^2 \psi(\mathbf{r}, t) + U(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) + q\phi(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t), \quad (1)$$

gdzie  $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$  jest pędem kanonicznym (nie kinetycznym).

Potencjały nie są wyznaczone jednoznacznie: zastąpienie  $\mathbf{A}$  przez  $\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla\chi$  i  $\phi$  przez  $\phi' = \phi - \frac{\partial}{\partial t}\chi$ , gdzie  $\chi = \chi(\mathbf{r}, t)$  jest dowolnym polem skalarnym, prowadzi do tego samego natężenia pola elektrycznego  $\mathbf{E}$  i indukcji magnetycznej  $B$ ; jest to transformacja cechowania. Zachodzi więc

$$\begin{aligned} \mathbf{B} &= \nabla \times \mathbf{A} = \nabla \times \mathbf{A}', \\ \mathbf{E} &= -\nabla\phi - \frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A} = -\nabla\phi' - \frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A}' \end{aligned} \quad (2)$$

Przy zmianie cechowania należy poddać odpowiedniej transformacji funkcję

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \exp\left[\frac{-iq}{\hbar}\chi(\mathbf{r}, t)\right] \psi'(\mathbf{r}, t). \quad (3)$$

Równanie Schrödingera ma postać analogiczną do podanej wyżej

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi'(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2m} [\hat{\mathbf{p}} - q\mathbf{A}'(\mathbf{r}, t)]^2 \psi'(\mathbf{r}, t) + U(\mathbf{r}, t) \psi'(\mathbf{r}, t) + q\phi'(\mathbf{r}, t) \psi'(\mathbf{r}, t), \quad (4)$$

Hamiltonian można napisać w postaci

$$H = \frac{1}{2m}\hat{\mathbf{p}}^2 + U - \frac{q}{2m}[\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{p}}\mathbf{A}] + \frac{q^2}{2m}\mathbf{A}^2 + q\phi. \quad (5)$$

Postać ta sugeruje, żeby pierwsze dwa wyrazy potraktować jako hamiltonian niezaburzony  $H_0$ , resztę jako zaburzenie. (Wymaga to jednak specjalnej uwagi:  $\hat{\mathbf{p}}$  nie jest pędem kinetycznym,  $\frac{1}{2m}\hat{\mathbf{p}}^2$  nie jest energią kinetyczną, wektory własne nie reprezentują stanów o określonej energii). W praktyce często się tak robi, ale nie jest to ścisłe.

## 1.1 Przybliżenie dipolowe

Przybliżenie dipolowe opiera się na założeniu, że rozmiary układu atomowego są znacznie mniejsze niż skala, w jakiej zmienia się przestrzennie pole elektromagnetyczne. W przypadku pola laserowego skalę tę wyznacza długość fali: przy rozmiarach układów mniejszych niż  $10^{-10} - 10^{-9}$  m i długości fali  $10^{-7} - 10^{-6}$  m przybliżenie to jest często wystarczające. W hamiltonianie podstawia się zatem  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}(\mathbf{0}, t)$  i

$$\phi'(\mathbf{r}, t) = \phi(\mathbf{r}, t) - \frac{\partial\chi}{\partial t} \approx \phi(0, t) + \nabla\phi(0, t)\mathbf{r} - \frac{\partial\chi}{\partial t}.$$

( $\phi(0, t)$  można często przyjąć równe 0). Wybierając  $\chi(\mathbf{r}, t) = -\mathbf{A}(t)\mathbf{r}$  sprowadzamy równanie Schrödingera do postaci

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi'(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2m}\hat{\mathbf{p}}^2\psi'(\mathbf{r}, t) + U(\mathbf{r}, t)\psi'(\mathbf{r}, t) - q\mathbf{E}(0, t)\mathbf{r}\psi'(\mathbf{r}, t), \quad (6)$$

gdzie skorzystano z relacji  $E = -\nabla\phi - \frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A}$ . Teraz  $\frac{1}{2m}\hat{\mathbf{p}}^2$  reprezentuje energię kinetyczną i nie ma już trudności interpretacyjnych. W ostatnim wyrazie pojawia się operator momentu dipolowego  $q\mathbf{r}$  i stąd nazwa przybliżenia. Taki hamiltonian pojawiłby się w sposób naturalny w polu elektrostatycznym.

## 1.2 Fale elektromagnetyczne

Równania Maxwella implikują równanie falowe dla potencjału. W próżni mają one postać

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{B},$$

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{B} &= \frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{E}, \\ \nabla \cdot \mathbf{E} &= 0, \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0.\end{aligned}\tag{7}$$

Wyrażając pola  $\mathbf{E}$  i  $\mathbf{B}$  przez potencjały, przy założeniu, że  $\phi = 0$  i  $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$  (cechowanie kulombowskie) otrzymuje się równanie falowe

$$[\nabla^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}] \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{0}.\tag{8}$$

Szczególnym rozwiązaniem tego równania jest funkcja

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{e} \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)],\tag{9}$$

gdzie fala rozchodzi się w kierunku  $\mathbf{k}$ ,  $k^2 = \frac{\omega^2}{c^2}$ , a  $\mathbf{e}$  jest stałym wektorem polaryzacji. Warunek  $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$  implikuje  $\mathbf{k}\mathbf{e} = 0$ , czyli poprzeczność fali elektromagnetycznej, zgodnie z doświadczeniem. Istnieją dwa prostopadłe do siebie wektory, prostopadłe jednocześnie do  $\mathbf{k}$ . Na przykład dla  $\mathbf{k}$  skierowanego wzdłuż osi  $z$  mogą to być  $\mathbf{i}$  i  $\mathbf{j}$  czyli wektory jednostkowe wzdłuż osi  $x$  i  $y$  (polaryzacja liniowa) lub wektory  $\frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{i} \pm i\mathbf{j})$  - polaryzacja kołowa lewo- lub prawoskrętna.

Wektory  $\mathbf{k}$  w nieskończonej przestrzeni mogą być dowolne i fale są wtedy normowalne do delty Diraca. Można natomiast założyć, że wszystko odbywa się w skończonej, dowolnie wielkiej przestrzeni, np. o kształcie sześcianu o krawędzi  $l$  i objętości  $V = l^3$ . Funkcjom narzuca się okresowe warunki brzegowe  $\exp(ik_x l) = \exp(ik_x 0) = 1$ , co implikuje kwantyzację  $k_x = \frac{2\pi}{l} n_x$ , gdzie  $n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . Przy dużej wartości  $l$  różnica między sąsiednimi dozwolonymi wartościami liczby falowej  $k_x$  może być tak mała, że praktycznie sytuacja nie różni się od przypadku ciągłego. To samo dotyczy kierunków  $y$  i  $z$ . Rozwiązanie równania stanowią bazę ortonormalną w sensie Kroneckera

$$\int_V \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{k}'\mathbf{r}) d^3r = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'},\tag{10}$$

gdzie  $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{l}(n_x, n_y, n_z)$ , a symbol Kroneckera uogólniono: delta jest równa 1, gdy wektory  $\mathbf{k}$  i  $\mathbf{k}'$  są identyczne, a 0 w pozostałych przypadkach.

Rozwiązanie ogólne można napisać jako superpozycję

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0\omega V}} \alpha_{\mathbf{k}\lambda} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)] + c.c.,\tag{11}$$

$\lambda$  przybiera 2 wartości dla każdego  $\mathbf{k}$ ,  $\alpha_{\mathbf{k}\lambda}$  jest współczynnikiem rozwinięcia, z którego wydzielono czynnik  $\sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0\omega V}}$ ,  $\epsilon_0$  jest stałą dielektryczną próżni, a *c.c.* oznacza wyraz sprzężony do poprzedzającego, co gwarantuje rzeczywistość funkcji  $\mathbf{A}$ .

### 1.3 Kwantyzacja pola elektromagnetycznego

Natężenie pola elektrycznego wynosi

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0\omega V}} \alpha_{\mathbf{k}\lambda} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} i\omega \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)] + c.c., \quad (12)$$

a indukcja magnetyczna

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0\omega V}} \alpha_{\mathbf{k}\lambda} (i\mathbf{k} \times \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}) \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)] + c.c., \quad (13)$$

Energia pola elektromagnetycznego jest dana jako

$$H = \frac{1}{2} \int_V [\epsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)^2 + \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)^2] d^3r, \quad (14)$$

gdzie  $\mu_0$  jest przenikalnością magnetyczną próżni. Wstawienie powyższych wzorów na  $\mathbf{E}$  i  $\mathbf{B}$  daje ostatecznie

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\lambda} \hbar\omega [\alpha_{\mathbf{k}\lambda}^* \alpha_{\mathbf{k}\lambda} + \alpha_{\mathbf{k}\lambda} \alpha_{\mathbf{k}\lambda}^*]. \quad (15)$$

Wyrażenie to otrzymano korzystając z ortonormalności fal płaskich, ortogonalności wektorów polaryzacji  $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda'}^* = \delta_{\lambda\lambda'}$ , oraz mniej oczywistych relacji typu (iloczyny mieszane i podwójne iloczyny wektorowe)

$$[\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} \times \mathbf{k}] \cdot [\mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda'} \times \mathbf{k}'] = \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} [\mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda'} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}') - (\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda'}) \mathbf{k}'] \quad (16)$$

Podobnie można policzyć pęd pola elektromagnetycznego wyrażony przez wektor Poyntinga  $\mathbf{E} \times \mathbf{H}$

$$\mathbf{P} = \int_V \frac{1}{c^2} \mathbf{E} \times \mathbf{H} d^3r = \int_V \frac{1}{c^2 \mu_0} \mathbf{E} \times \mathbf{B} d^3r. \quad (17)$$

W wyniku otrzymuje się

$$\mathbf{P} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \hbar \mathbf{k} [\alpha_{\mathbf{k}\lambda}^* \alpha_{\mathbf{k}\lambda} + \alpha_{\mathbf{k}\lambda} \alpha_{\mathbf{k}\lambda}^*]. \quad (18)$$

Kwantowanie dokonuje się przez zastąpienie współczynników  $\alpha_{\mathbf{k}\lambda}$  i  $\alpha_{\mathbf{k}\lambda}^*$  przez operatory anihilacji i kreacji wzbudzenia pola, czyli fotonu, odpowiednio  $a_{\mathbf{k}\lambda}$  i  $a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger$ , z regułami komutacji

$$[a_{\mathbf{k}\lambda}, a_{\mathbf{k}'\lambda'}^\dagger] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\lambda\lambda'}, \quad (19)$$

przy czym inne komutatory są równe zero.

Energia wyraża się więc jako

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\lambda} \hbar \omega [a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda} + a_{\mathbf{k}\lambda} a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger] = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \hbar \omega [a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{1}{2}]. \quad (20)$$

Podobnie pęd pola wynosi

$$\mathbf{P} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \hbar \mathbf{k} [a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{1}{2}]. \quad (21)$$

Fotony pojawiają się jako cząstki o energii  $\hbar \omega$  i pędzie  $\hbar \mathbf{k}$ , a  $\hat{n}_{\mathbf{k}\lambda} = a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda}$  jest operatorem liczby fotonów o wektorze falowym  $\mathbf{k}$  i polaryzacji  $\lambda$ .

## 1.4 Przejścia kwantowe

Mamy do czynienia z dwiema wersjami opisu przejść:

1. Układem kwantowym jest atom poddany działaniu klasycznego pola elektromagnetycznego, które się nie zmienia. Przejście zachodzi między stanami własnymi hamiltonianu atomowego  $H_0 = H_{at} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U$ .

2. Układem kwantowym jest atom włącznie z polem elektromagnetycznym. Hamiltonian niezaburzony składa się z sumy  $H_0 = H_{at} + H_{pole}$ , gdzie  $H_{pole} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \hbar \omega [a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{1}{2}]$ . Przejście zachodzi między stanami własnym  $H_0$  postaci

$$|\psi_m\rangle |n_{\mathbf{k}_1\lambda_1}, n_{\mathbf{k}_2\lambda_2} \dots\rangle, \quad (22)$$

( $m = i, f$ ) o energii

$$E_m + \hbar(n_{\mathbf{k}_1\lambda_1}\omega_1 + n_{\mathbf{k}_2\lambda_2}\omega_2 + \dots).$$

Tu zmienia się także stan pola. Drugi wariant jest konieczny, gdy liczba fotonów jest niewielka i absorpcja lub emisja fotonu zmienia istotnie stan pola.

Przejście zachodzi pod wpływem zaburzenia

$$V = -\frac{q}{m}\mathbf{A}\mathbf{p} + \frac{q^2}{2m}\mathbf{A}^2 - \mu\mathbf{B}, \quad (23)$$

gdzie skorzystano z poprzeczności fali (wtedy  $\mathbf{A}$  i  $\mathbf{p}$  komutują) i dodano. nieobecne w teorii nierelatywistycznej oddziaływanie momentu magnetycznego spinu z polem elektromagnetycznym; wektor  $\mu = \frac{-e}{m}\mathbf{s}$ , gdzie  $\mathbf{s}$  jest spinem elektronu. Od tej pory będą opuszczone daszki nad operatorami. W przybliżeniu dipolowym  $\mathbf{A}$  nie zależy od zmiennych przestrzennych, a stąd element macierzowy  $\langle\psi_n|\mathbf{A}|\psi_k\rangle = 0$  dla  $n \neq k$ ; operator ten nie powoduje więc przejścia.

Rozważmy przejście ze stanu atomowego  $i$  do  $f$  związane z emisją fotonu, przy czym w stanie początkowym jest  $n$  fotonów z jednego tylko modu (ustalone  $\mathbf{k}$  i  $\lambda$ ), indeksy modu będą opuszczone. W przybliżeniu dipolowym  $\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) \approx 1$ . Element macierzowy rządzący przejściem ma postać

$$\langle\psi_f|\langle n+1|\frac{e}{m}\sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0\omega V}}a^\dagger\mathbf{e}^*\mathbf{p}|n\rangle|\psi_i\rangle = \frac{e}{m}\sqrt{\frac{\hbar(n+1)}{2\epsilon_0\omega V}}\langle\psi_f|\mathbf{e}^*\mathbf{p}|\psi_i\rangle, \quad (24)$$

gdzie obliczono iloczyn skalarny w przestrzeni fotonów  $\langle n+1|a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}$ . Iloczyn skalarny w przestrzeni stanów atomowych można wyrazić inaczej, korzystając z relacji komutacji  $[H_{at}, \mathbf{r}] = \frac{-i\hbar}{m}\mathbf{p}$

$$\begin{aligned} \frac{e}{m}\sqrt{\frac{\hbar(n+1)}{2\epsilon_0\omega V}}\langle\psi_f|\mathbf{e}^*\mathbf{p}|\psi_i\rangle &= \frac{e}{m}\sqrt{\frac{\hbar(n+1)}{2\epsilon_0\omega V}}\frac{m}{-i\hbar}\langle\psi_f|\mathbf{e}^*[H_{at}, \mathbf{r}]\psi_i\rangle = \\ &= \frac{e}{m}\sqrt{\frac{\hbar(n+1)}{2\epsilon_0\omega V}}\frac{m}{-i\hbar}(E_f - E_i)\langle\psi_f|\mathbf{e}^*\mathbf{r}|\psi_i\rangle \end{aligned} \quad (25)$$

Amplituda przejścia w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń jest proporcjonalna do elementu macierzowego operatora momentu dipolowego  $-\mathbf{e}\mathbf{r}$ . Jest też proporcjonalna do czynnika  $\sqrt{n+1}$ . Dla  $n = 0$  oznacza to, że zachodzi emisja spontaniczna: nie oświetlamy atomu polem zewnętrznym, a jednak przejście zachodzi. Dla  $n > 0$  zachodzi emisja wymuszona: pojawia się dodatkowy foton o tym samym pędzie i polaryzacji, co fotony padające. Gdy

element macierzowy momentu dipolowego jest równy zero, nie ma przejść w przybliżeniu dipolowym. Należy uwzględnić kolejny wyraz rozwinięcia  $\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r})$ , tzn. wyraz  $-i\mathbf{k}\mathbf{r}$  oraz wyraz związany ze spinem.

W następnym przybliżeniu przejściem rządzi element macierzowy

$$\begin{aligned} \langle \psi_f | \langle n+1 | \frac{e}{m} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0\omega V}} a^\dagger(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) \mathbf{e}^* \mathbf{p} + \frac{e}{m} \mathbf{s} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0\omega V}} a^\dagger(-i)\mathbf{k} \times \mathbf{e}^* | n \rangle | \psi_i \rangle = \\ \sqrt{\frac{\hbar(n+1)}{2\epsilon_0\omega V}} \frac{e}{m} (-i) \langle \psi_f(\mathbf{k}\mathbf{r}) (\mathbf{e}^* \mathbf{p}) + \mathbf{s}(\mathbf{k} \times \mathbf{e}^*) | \psi_i \rangle. \end{aligned} \quad (26)$$

Pierwszy z elementów macierzowych można przekształcić korzystając z tego, że  $\mathbf{k}\mathbf{r}$  i  $\mathbf{e}^* \mathbf{p}$  komutują, bo zawierają rzuty operatorów położenia i pędu na prostopadłe kierunki, oraz wyrażając pęd przez komutator położenia i  $H_{at}$

$$\begin{aligned} \langle \psi_f | (\mathbf{k}\mathbf{r}) (\mathbf{e}^* \mathbf{p}) | \psi_i \rangle &= \langle \psi_f | (\mathbf{k}\mathbf{r}) \frac{m}{-i\hbar} [H_{at}, \mathbf{e}^* \mathbf{r}] | \psi_i \rangle = \\ &= \frac{m}{-i\hbar} \langle \psi_f | (\mathbf{k}\mathbf{r}) H_{at}(\mathbf{e}^* \mathbf{r}) - (\mathbf{k}\mathbf{r})(\mathbf{e}^* \mathbf{r}) H_{at} + H_{at}(\mathbf{k}\mathbf{r})(\mathbf{e}^* \mathbf{r}) - H_{at}(\mathbf{k}\mathbf{r})(\mathbf{e}^* \mathbf{r}) | \psi_i \rangle = \\ &= \frac{m}{-i\hbar} (E_f - E_i) \langle \psi_f | (\mathbf{k}\mathbf{r}) (\mathbf{e}^* \mathbf{r}) | \psi_i \rangle + \frac{m}{-i\hbar} \langle \psi_f | (\mathbf{k}\mathbf{r}) H_{at}(\mathbf{e}^* \mathbf{r}) - H_{at}(\mathbf{k}\mathbf{r})(\mathbf{e}^* \mathbf{r}) | \psi_i \rangle = \\ &= \frac{m}{-i\hbar} (E_f - E_i) \langle \psi_f | (\mathbf{k}\mathbf{r}) (\mathbf{e}^* \mathbf{r}) | \psi_i \rangle - \langle \psi_f | (\mathbf{k}\mathbf{p}) (\mathbf{e}^* \mathbf{r}) | \psi_i \rangle, \end{aligned} \quad (27)$$

gdzie dodano i odjęto ten sam operator wewnątrz elementu macierzowego, skorzystano z tego, że  $H_{at}$  działa na swoje wektory własne i powtórnie skorzystano z komutatora. Skorzystajmy teraz z relacji zawierającej orbitalny moment pędu  $\mathbf{L}$

$$\mathbf{e}^* \cdot [(\mathbf{k} \times \mathbf{L})] = \mathbf{e}^* \{ \mathbf{k} \times [\mathbf{r} \times \mathbf{p}] \} = (\mathbf{e}^* \mathbf{r})(\mathbf{k}\mathbf{p}) - (\mathbf{k}\mathbf{r})(\mathbf{e}^* \mathbf{p}). \quad (28)$$

Kombinując dwie ostatnie relacje otrzymuje się

$$\langle \psi_f | (\mathbf{k}\mathbf{r})(\mathbf{e}^* \mathbf{p}) | \psi_i \rangle = \frac{m}{-2i\hbar} (E_f - E_i) \langle \psi_f | (\mathbf{k}\mathbf{r})(\mathbf{e}^* \mathbf{r}) | \psi_i \rangle - \frac{1}{2} \langle \psi_f | \mathbf{e}^* (\mathbf{k} \times \mathbf{L}) | \psi_i \rangle \quad (29)$$

Element macierzowy rządcy przejściem ma więc postać

$$\sqrt{\frac{\hbar(n+1)}{2\epsilon_0\omega V}} \frac{e}{m} (-i) \left[ \frac{m}{-2i\hbar} (E_f - E_i) \langle \psi_f | (\mathbf{k}\mathbf{r})(\mathbf{e}^* \mathbf{r}) | \psi_i \rangle + \langle \psi_f | \frac{1}{2} (\mathbf{k} \times \mathbf{e}^*) (\mathbf{L} + 2\mathbf{s}) | \psi_i \rangle \right] \quad (30)$$

W powyższym wyrażeniu wyodrębnione są dwa wyrazy. Operator w pierwszym z nich można napisać jako

$$-e(\mathbf{kr})(\mathbf{e}^*\mathbf{r}) = - \sum_{j,m=x,y,z} ek_j e_m^* x_j x_m \equiv \sum_{j,m=x,y,z} k_j e_m^* Q_{jm}, \quad (31)$$

gdzie operator  $Q$  - moment kwadrupolowy elektryczny jest iloczynem ładunku oraz iloczynów par współrzędnych. Jest reprezentowany przez macierz  $3 \times 3$ . Drugi wyraz zawiera operator wektora dipola momentu magnetycznego

$$\mu = \frac{-e}{2m}(\mathbf{L} + 2\mathbf{s}). \quad (32)$$

Pojawiają się będące tego samego rzędu wkłady opisujące promieniowanie kwadrupolowe elektryczne i dipolowe magnetyczne.

Postępowanie można kontynuować, uwzględniając w następnym kroku promieniowanie oktupolowe elektryczne i kwadrupolowe magnetyczne.

Dla układów atomowych złożonych z większej liczby naładowanych cząstek operatory momentów elektrycznych i magnetycznych: dipolowych, kwadrupolowych itd., zawierają sumy po wszystkich ładunkach z odpowiednimi współrzędnymi.