

Ewolucja układu kwantowego w czasie

Wiemy już, że funkcja opisująca stan układu może być wyrażona w różnych bazach, a przejścia z bazy do bazy dokonuje się za pomocą transformacji **unitarnej**, która nie zmienia stanu układu fizycznego

$$\phi_n = \sum_s U_{ns} \psi_s, \quad \psi = \sum_n c_n \sum_s (U^{-1})_{ns} \phi_s = \sum_s \sum_n U_{sn}^* c_n \phi_s = \sum_s c'_s \phi_s.$$

gdzie $\mathbf{U}$ macierz unitarna, $\mathbf{U}\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{I}$, podobnie zmianie ulegają macierzowe reprezentacje operatorów (np. $\mathbf{A}$)

$$\begin{aligned} A'_{nm} &= (\phi_n, A\phi_m) = \left(\sum_k U_{nk} \psi_k, A \sum_s U_{ms} \psi_s \right) = \\ &= \sum_{ks} U_{nk}^* U_{ms} (\psi_k, A\psi_s) = \sum_{ks} U_{nk}^* A_{ks} U_{sm} = (U^* A U^\dagger)_{nm}. \end{aligned}$$

Transformacje unitarne służą też do wyrażania zmiany stanu układu fizycznego w czasie; zmianę stanu z upływem czasu można wyrażać na kilka sposobów.

Obraz Schrödingera.

operatory nie zależą od czasu i w czasie się nie zmieniają (ich widma wartości własnych = mierzalne wartości wielkości fizycznych nie ulegają zmianie)

zmiana w czasie stanu układu określona jest przez zmianę wektora stanu (i funkcji falowej) w przestrzeni Hilberta (*)

$$\psi(\xi, t) = \hat{S}(t) \psi(\xi), \quad \psi(\xi) = \psi(\xi, t = 0)$$

dla $t=0$ $\mathbf{S}=\mathbf{I}$, $\mathbf{S}$ musi być unitarny, żeby ψ była unormowana w każdej chwili czasu,

$$\hat{S}^\dagger(t) \hat{S}(t) = \mathbf{I}$$

$$\langle \hat{S} \psi | \hat{S} \psi \rangle = \langle \psi | \hat{S}^\dagger \hat{S} | \psi \rangle$$

postać (*) wstawiona do równania Schrödingera zależnego od czasu daje (opuszczam symbole operatorowe)

$$\left[i\hbar \frac{\partial S(t)}{\partial t} - HS(t) \right] \psi(\xi) = 0$$

zatem

$$i\hbar \frac{\partial S(t)}{\partial t} = HS(t)$$

jeśli $\mathbf{H}$ nie zależy jawnie od czasu, to

$$S(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H t\right)$$

zatem zmiana stanu z upływem czasu realizuje się jako:

$$\psi(\xi, t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H t\right) \psi(\xi)$$

działanie „operatora ewolucji układu kwantowego w czasie” – trzeba rozwinąć funkcję $\exp$ w szereg; jeśli dodatkowo rozwiniemy $\psi(\xi)$ na stany własne $\mathbf{H}$, $H\varphi_n = E_n\varphi_n$ (w chwili $t=0$)

$$\psi = \sum_n a_n \varphi_n$$

to (1*)

$$\psi(\xi, t) = \sum_n a_n \varphi_n \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right) = \sum_n a_n(t) \varphi_n$$

... ewolucja w czasie to zmieniający się rozkład na stany własne i $\mathbf{H}$, współczynniki rozwinięcia ewoluują periodycznie w czasie ...

ale: $|a_n(t)|^2$ – czyli prawdopodobieństwa – już od czasu nie zależą (!); zmianie w czasie ulegają tylko czynniki fazowe w funkcji falowej;

Obraz Heisenberga

zapostrzamy, że wektory stanu nie zmieniają się w czasie i zobaczmy jak wówczas musiałyby zmieniać się operatory;

$$\psi_H(\xi) = S^{-1}(t) \psi_S(\xi, t)$$

oraz (**)

$$\hat{F}_H(t) = S^{-1}(t) \hat{F}_S S(t)$$

gdzie indeksy H, S – oznaczają obrazy Heisenberga i Schrödingera;

zachodzi także $\hat{F}_H(0) = \hat{F}_S$;

zatem zmiana operatora $\mathbf{F}$ po czasie Δt w obrazie Heisenberga będzie:

$$\hat{F}(t + \Delta t) = S^{-1}(\Delta t) F(t) S(\Delta t)$$

ale pamiętając o postaci (exponentialnej) operatora S ,

$$S^{-1}FS = \left(1 + \frac{i}{\hbar}H\Delta t + \dots\right)F\left(1 - \frac{i}{\hbar}H\Delta t + \dots\right) = F + \frac{i}{\hbar}[H, F]\Delta t + \dots$$

zatem

$$F(t + \Delta t) = F(t) + \frac{i}{\hbar}[H, F]\Delta t + \dots$$

w granicy $\Delta t \rightarrow 0$ dostajemy (pozostałe wyrazy znikają) (***)

$$\frac{dF}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[F, H]$$

a to oznacza, że operatory przemienne z H (także sam H) nie zmieniają się w czasie, pomimo formalnej zależności (**);

oba obrazy są więc równoważne

Obraz oddziaływania

W wielu przypadkach podukłady układu fizycznego oddziałują ze sobą w sposób zmienny w czasie; np. w procesach rozpraszania i zderzeń, oraz w procesach wzbudzeń (oddziaływania ze światłem, tzn. zmiennym w czasie polem elektromagnetycznym)

$$H = H_0 + V$$

gdzie V jest operatorem oddziaływania, operator ewoluujący funkcję z obrazu Schrödingera do obrazu oddziaływania definiuje się jako

$$S(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}H_0t\right)$$

$$\psi_I(\xi, t) = S(t)\psi_S(\xi, t)$$

równanie Schrödingera dla funkcji $\psi_S(\xi, t)$

$$i\hbar \frac{\partial \psi_S(\xi, t)}{\partial t} = (H_0 + V)\psi_S(\xi, t)$$

po wstawieniu $\psi_S(\xi, t) = S^{-1}(t)\psi_I(\xi, t)$ dostaniemy równanie w obrazie oddziaływania

$$i\hbar \frac{\partial \psi_I(\xi, t)}{\partial t} = V_I\psi_I(\xi, t)$$

gdzie

$$V_I = S(t)VS^\dagger(t)$$

i podobnie zmieniają się wszystkie inne operatory F ,

$$F_I = \exp\left(\frac{i}{\hbar}H_0t\right)F\exp\left(-\frac{i}{\hbar}H_0t\right)$$

a zatem zgodnie z (***)

$$\frac{dF_I}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[F_I, H_0]$$

tu operatory ewoluują w czasie tak jak w obrazie Heisenberga (ale dla H_0), a zmienność w czasie wektora stanu (i odpowiedniej funkcji falowej) opisywana jest **tylko** operatorem oddziaływania V . (logiczne, gdyż stan zależy od zmieniającej się rzeczywiście w czasie postaci oddziaływania)

Przejścia kwantowe wywołane zewnętrznym zaburzeniem

Niech na układ, o niezależnym od czasu hamiltonianie H_0 , działa przez czas Δt zaburzenie $V(t)$

$$V(t) = \begin{cases} W(t), & 0 \leq t \leq \Delta t \\ 0, & t < 0, t > \Delta t \end{cases}$$

np. włączamy i wyłączamy pole elektryczne, światło laserowe, przez układ (o skończonych rozmiarach) przelatuje naładowana cząstka,...

całkowity hamiltonian

$$H = H_0 + V(t)$$

równanie Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = [H_0 + V(t)]\psi$$

nie posiada stacjonarnych rozwiązań;

do analizy nadaje się obraz oddziaływania;

funkcję przedstawimy w postaci rozwinięcia na stany własne H_0 (o energiach E_n), tzn. na φ_n , tak jak w (1*), ale teraz współczynniki rozwinięcia mogą jawnie zależeć od czasu, gdyż $H = H(t) = H_0 + V(t)$ (2*)

$$\psi = \sum_n a_n(t) \varphi_n \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right)$$

[zauważmy, że przypomina to rachunek zaburzeń, ale tym razem zależny od czasu]
załóżmy, że w czasie $t < 0$ układ znajdował się w stanie stacjonarny m -tym,

$$\psi_{init} = \varphi_m \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_m t\right)$$

tzn. $a_n(t) = \delta_{nm}$, dla $t \leq 0$, a po czasie Δt współczynniki rozwinięcia znów przestają zależeć od czasu; dla $t > \Delta t$ mają one inne wartości, „uzyskane” w wyniku działania V ;

po czasie Δt

$$\psi_{fin} = \sum_n a_{nm}(\Delta t) \varphi_n \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right)$$

prawdopodobieństwo tego, że układ po czasie Δt znajdzie się w stanie φ_n o energii E_n

$$w_{nm}(\Delta t) = |a_{nm}(\Delta t)|^2$$

... komentarz ...

- niezależne od czasu zaburzenie powoduje zmianę struktury energetycznej układu,
- zależne od czasu zaburzenie (w czasie Δt) może powodować przejścia kwantowe

wstawienie (2*) do równania Schrödingera (zal. od czasu), pomnożenie z lewej przez φ_n^* i scałkowanie po zmiennych przestrzennych prowadzi do (***)

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_n(t) = \sum_l \langle n | W(t) | l \rangle \exp(i\omega_{nl}t) a_l(t)$$

[trzeba skorzystać z pochodnej iloczynu $a(t)\exp(-i/\hbar E_n t)$; uwaga: zamieniłem indeksy]

gdzie

$$\langle n | W(t) | l \rangle = \int \varphi_n^* W(t) \varphi_l d\xi, \quad \hbar \omega_{nl} = E_n - E_l$$

dalej dla uproszczenia będziemy zakładali, że $\langle n|W(t)|n\rangle = 0$

(* można pokazać, że nie zmienia to ostatecznych prawdopodobieństw przejść)

Uwaga:

równanie (***) jest układem równań różniczkowych na szukane współczynniki $a_n(t)$, a zatem można je rozwiązać przy jakichś zadanych warunkach początkowych

rozwiązanie doprowadzi nas do prawdopodobieństw przejść

naszym przyjętym warunkiem początkowym na $a_n(t)$ jest

$$a_n(0) = \delta_{nm}$$

dla t bliskich 0, możemy utrzymać ten warunek (zaburzenie słabo zmienne w czasie), zatem w pierwszym przybliżeniu otrzymujemy

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_{nm}^{(1)} = \langle n|W(t)|m\rangle \exp(i\omega_{nm}t)$$

a rozwiązanie (****)

$$a_{nm}^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \langle n|W(t')|m\rangle \exp(i\omega_{nm}t') dt'$$

podstawiając tę wartość do prawej strony równania (***) mamy

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_{nm}^{(2)} = \langle n|W(t)|m\rangle \exp(i\omega_{nm}t) + \frac{1}{i\hbar} \sum_{\substack{n' \\ (n' \neq m)}} \langle n|W(t)|n'\rangle \exp(i\omega_{nm}t) \int_0^t \langle n'|W(t')|m\rangle \exp(i\omega_{n'm}t') dt'$$

jego rozwiązanie otrzymujemy podobnie jak w (****), a postępując tak iteracyjnie otrzymamy nieskończony szereg na $a_{nm}(t)$,

ale jak pokażemy później, w konkretnych sytuacjach fizycznych można często założyć, że albo

(a) czas Δt działania zaburzenia jest niewielki,

albo

(b) W słabo zależy od czasu – tzn. słabo zmienia współczynniki $a_n(\Delta t)$,

zatem możemy posługiwać się pierwszym rzędem rachunku zaburzeń (zależnym od czasu) i zatem (5*)

$$w_{nm} = |a_{nm}^{(1)}|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^{\Delta t} \langle n|W(t)|m \rangle \exp(i\omega_{nm}t) dt \right|^2$$

Prawdopodobieństwo przejścia na jednostkę czasu (definicja)

jeśli przyjąć przybliżenie, że $W(t)$ prawie nie zależy od t , tzn. $W(t) \sim W$, (przejścia pod wpływem stałego zaburzenia), wówczas

$$\int_0^{\Delta t} \langle n|W(t)|m \rangle \exp(i\omega_{nm}t) dt = \langle n|W|m \rangle \frac{\exp(i\omega_{nm}\Delta t) - 1}{i\omega_{nm}}$$

a

$$w_{nm}(\Delta t) = \frac{2}{\hbar^2} |\langle n|W|m \rangle|^2 F(E_n - E_m)$$

gdzie

$$F(E_n - E_m) = \frac{1 - \cos \left[(E_n - E_m) \frac{\Delta t}{\hbar} \right]}{\left[\frac{1}{\hbar} (E_n - E_m) \right]^2}$$

dla $E_n = E_m$ funkcja ma wartość maksymalną $= \frac{1}{2} \Delta t^2$ i znika dla kolejnych wartości $|E_n - E_m| = k \frac{2\pi\hbar}{\Delta t}$, $k=1,2 \dots$ $F=0$, dla dużych Δt można ją przybliżyć funkcją delta Diraca,

$$F(E_n - E_m) = \Delta t \pi \hbar \delta(E_n - E_m)$$

zatem prawdopodobieństwo na jednostkę czasu (prędkość przejścia)

$$P_{mn} = \frac{w_{nm}}{\Delta t} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n|W|m \rangle|^2 \delta(E_n - E_m)$$

a zatem stałe zaburzenie nie może przeprowadzić układu do stanów o innej energii, ale może zmieniać stan układu w ramach zdegenerowanej wartości własnej E_n ,

w szczególności może dotyczyć to przejść w widmie ciągłym, ale wówczas należy zsumować P po wszystkich stanach końcowych (n) o tej samej energii i uśrednić po stanach początkowych (m),

jeśli gęstość stanów (granica ilości stanów w przedziale $[E_n, E_n + \Delta E]$ dla $\Delta E \rightarrow 0$) wynosi $\varrho(E_n)$, to

$$\tilde{P}_{mn} = \int \delta(E_n - E_m) \bar{P}_{mn} \varrho(E) dE = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n|W|m\rangle|^2 \varrho(E_n)$$

(gdzie jawnie wyeksponowałem wyraz $\delta(E_n - E_m)$ pod całką)

W przypadku gdy $W(t)$ jest funkcją periodyczną w czasie,

$$W^\pm(t) = w^\pm \exp(\pm i\omega t)$$

wyrażenie (5*) będzie

$$w_{nm}^\pm(\Delta t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^{\Delta t} \langle n|W(t)|m\rangle \exp(i(\omega_{nm} \pm \omega)t) dt \right|^2$$

i w rezultacie analogicznego rozumowania dostaniemy

$$P_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n|w^\pm|m\rangle|^2 \delta(E_n - E_m \pm \hbar\omega)$$

[w „analogicznym rozumowaniu” musieliśmy przyjąć, że $W^\pm(t)$ przypomina



teraz przejścia mogą zachodzić tylko pomiędzy stanami, których energie różnią się o $\hbar\omega$

Przejścia pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego

Podejście półklasyczne (podejście ściśle kwantowe – tylko na gruncie kwantowej teorii pola – elektrodynamiki kwantowej)

tu układ fizyczny (atom, molekula, kryształ...) traktowane są kwantowo, natomiast pole elektromagnetyczne klasycznie,

w klasycznej elektrodynamice pola $\mathbf{E}$ i $\mathbf{B}$ występujące w równaniach Maxwella można wyrazić poprzez dwa potencjały – skalarny i wektorowy (6*)

$$\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A} = \nabla \times \mathbf{A}$$

$$\mathbf{E} = -\nabla\varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$$

potencjał wektorowy nie jest określony jednoznacznie, lecz z dokładnością do gradientu dowolnej (niezależnej od czasu) funkcji skalarnej f , gdyż z definicji

$$\nabla \times \nabla f = 0$$

a zatem pola $\mathbf{B}$ i $\mathbf{E}$ pozostają niezmiennione; ale pęd swobodnej cząstki ulega zmianie

$$\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}$$

(siła z prawa Newtona: $F = dp/dt$, siła od pola E : $F = eE = -e/c \, dA/dt \Rightarrow p \text{ (od pola)} = -e/c \, A$)

zatem hamiltonian dla elektronu w dowolnym potencjale V i polu opisanym przez potencjały φ i $\mathbf{A}$ ma postać

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - e\varphi + V = H_0 + H'$$

gdzie

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V$$

$$H' = -\frac{e}{2mc} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 - e\varphi$$

potraktujemy jako małe zaburzenie i:

- a) zaniedbamy wyraz kwadratowy,
- b) dla fali elektromagnetycznej nie ma stałego potencjału
- c) wybierzemy takie cechowanie $\mathbf{A}$, żeby $[\mathbf{p}, \mathbf{A}] = 0$,

co prowadzi do $\mathbf{pA} = \mathbf{Ap}$, czyli [6c]

$$H' = -\frac{e}{mc} \mathbf{Ap}$$

wektor pola elektrycznego monochromatycznej (jedna częstotaść ω) i liniowo spolaryzowanej $[\epsilon = (\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z)]$ fali elektromagnetycznej

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}, t) = F\epsilon \cos(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})$$

zatem, za (6*b)

[(7*)]

$$A = -\frac{\epsilon c F}{2i\omega} \{e^{i(\omega t - kr)} - e^{-i(\omega t - kr)}\}$$

przypomnijmy, prawdopodobieństwo przejścia ze stanu początkowego m (i -init) do stanu końcowego n (f -final) [8*]

$$P_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n|w^\pm|m\rangle|^2 \delta(E_n - E_m \pm \hbar\omega)$$

przy czym $(-\hbar\omega)$ odpowiada **absorpcji** ($E_n > E_m$) natomiast $(+\hbar\omega)$ – **emisji**.

Zaburzenie $W(t)$ możemy zatem zapisać

$$\hat{W}(t) = w e^{i\omega t} + w^\dagger e^{-i\omega t}$$

gdzie [9*]

$$w = \frac{eF}{2im\omega} \epsilon p e^{-ikr}$$

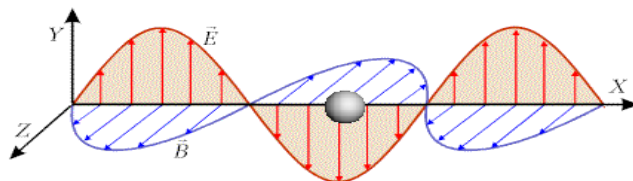
a prawdopodobieństwo przejścia P_{mn} ze stanu m do n (układu opisywanego hamiltonianem H_0) $P_{mn} \sim |\langle n|w|m\rangle|^2$

Przybliżenie elektryczne dipolowe

„Środek” widma widzialnego to fale o długości ok. 600 nm, co odpowiada energii przejścia $E = h\nu$ ok. 0.4 eV – typowe przejścia atomowe;

całka w [8*] jest liczona „w zakresie rozpiętości przestrzennej” funkcji atomowych;

typowe promienie atomowe są rzędu $1 \text{ \AA} \sim 0.1 \text{ nm}$; na tej odległości pole elektryczne fali elektromagnetycznej jest prawie stałe;



czynnik od pola w [9*] to $\exp(-ikr)$

rozwijając

$$e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} = 1 - i\mathbf{k}\mathbf{r} + \dots$$

możemy zostawić tylko „1”.

zatem prawdopodobieństwo przejścia na jednostkę czasu będzie proporcjonalne do kwadratu elementu [10a*]

$$\sim \epsilon \cdot \langle n | \mathbf{p} | m \rangle$$

obliczanie P_{mn} wykorzystując [10a*] nazywa się *formułą prędkościową*;

ale, korzystając z wiedzy (FK-1) jak zmienia się w czasie wartość średnia operatora, a tym samym elementy macierzowe

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \overline{A} &= \frac{d}{dt} (\psi, A\psi) = \left(\frac{d\psi}{dt}, A\psi \right) + \left(\psi, A \frac{d\psi}{dt} \right) = \\ &= \left(\frac{1}{i\hbar} H\psi, A\psi \right) + \left(\psi, A \frac{1}{i\hbar} H\psi \right) = \frac{1}{i\hbar} (\psi, [A, H]\psi). \end{aligned}$$

... co jest niczym innym jak równaniem na ewolucję operatora A w obrazie oddziaływania [(***)], zapisanym dla wartości średniej tego operatora...

zatem,

możemy napisać (np. dla jednej składowej x pędu) [m – masa]

$$\langle n | p_x | m \rangle = \langle n | m \dot{x} | m \rangle = \frac{m}{i\hbar} \langle n | [x, H_0] | m \rangle = \frac{im}{\hbar} \langle n | H_0 x - x H_0 | m \rangle$$

ale H_0 - jest hermitowski, zatem ten element jest proporcjonalny do

$$\sim (E_n - E_m) \langle n | x | m \rangle$$

a dla wszystkich trzech współrzędnych (światło niespolaryzowane)

$$\sim (E_n - E_m) \langle n | \mathbf{r} | m \rangle$$

jest *formułą długościową* ;

musimy też pamiętać, że $|E_n - E_m| = \hbar\omega$.

Zauważmy, że $w = \frac{eF}{2im\omega} \epsilon p e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ zawiera „e”, zatem w elemencie

macierzowym przejścia pojawi się $\langle n | e\mathbf{r} | m \rangle$ - elektryczny moment dipolowy i jego oddziaływanie z polem elektrycznym o natężeniu F i polaryzacji ϵ ;

(moment ten jest indukowany przez pole F)

Reguły wyboru

Operator $\mathbf{r}$ jest nieparzysty (zmienia znak przy inwersji);

o tym czy dane przejście $n \rightarrow m$ jest dozwolone decyduje różna od zera wartość elementu macierzowego przejścia.

Dla atomów lub jonów z jednym elektronem lub modelowanych atomów alkalicznych możemy oszacować elementy przejścia biorąc funkcje wodoropodobne,

należy obliczyć

$$\langle n' l' m' | \mathbf{r} | n l m \rangle.$$

Założmy, że mamy wprowadzone (choćby słabe) pole magnetyczne w kierunku osi Z

- jest to kierunek wyróżniony i mamy Zeemanowskie rozszczepienie poziomów energetycznych,

możemy rozpatrywać każdą składową polaryzacji $\epsilon \mathbf{r} = \epsilon_x x + \epsilon_y y + \epsilon_z z$ oddzielnie,

np. dla polaryzacji $z=r \cos(\theta)$ (polaryzacja π)

$$\begin{aligned} & \langle n' l' m' | z | n l m \rangle \\ &= N \int_0^\infty R_{n'l'}^* r^3 R_{nl} dr \int_0^\pi P_{l'}^{m'*} \cos \theta P_l^m \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} d\varphi \end{aligned}$$

jest różna od zera tylko dla $m' = m$;

o „sile przejścia” – względnym prawdopodobieństwie w porównaniu z innymi przejściami będzie decydowała całka radialna;

dla polaryzacji wektora pola elektrycznego fali $x = r \cos(\varphi) \sin(\theta)$, prostopadłej do kierunku pola magnetycznego Z (polaryzacja σ),

$$\begin{aligned} \langle n' l' m' | x | n l m \rangle &\sim \int_0^{2\pi} \cos \varphi e^{i(m-m')\varphi} d\varphi \\ &= \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} [e^{i(m-m'+1)\varphi} + e^{i(m-m'-1)\varphi}] d\varphi \end{aligned}$$

jest różne od zera tylko dla $m' = m \pm 1$.

Podobnie dla polaryzacji Y.

Reguły wyboru dla przejść pomiędzy stanami o l i l' wynikają z parzystości:

funkcja Ψ_{nlm} przy inwersji zmienia znak o $(-1)^l$, zatem dla $l = l'$ $\Psi^* \Psi$ nie zmienia znaku, ale r zmienia znak, zatem niedozwolone są przejścia pomiędzy stanami o tym samym l , a dozwolone dla Δl — nieparzystego;

dokładną wartość Δl można obliczyć z wzorów rekurencyjnych dla P_l^m i pamiętając o ortogonalności wielomianów Legendre'a,

np. dla składowej z

$$\cos \theta P_l^m = \frac{(l-m+1)P_{l+1}^m + (l+m)P_{l-1}^m}{2l+1}$$

ale

$$\int_0^\pi P_{l'}^{m'} P_{l\pm 1}^m \sin \theta d\theta \neq 0 \quad \text{dla} \quad l' = l \pm 1,$$

i podobnie dla składowych x i y gdyż

$$\sin \theta P_l^m = \frac{P_{l+1}^m - P_{l-1}^m}{2l+1}$$

ostatecznie

$$\Delta l = \pm 1.$$

Jest to zgodne z kwantową teorią promieniowania, gdyż foton posiada moment pędu (spin) = 1 [bozon], a zatem możliwe są tylko przejścia ze zmianą orbitalnego momentu pędu o 1;

ponieważ moment przejścia nie zależy od zmiennych spinowych - funkcje spinowe są ortogonalne, zatem

$$\Delta s = 0;$$

mówimy, że przejścia *interkombinacyjne* (pomiędzy stanami o różnej multipletowości) są wzbronione; w rzeczywistości są dużo mniej intensywne, a złamanie tej reguły wiąże się z istnieniem oddziaływania spin-orbita (efekty relatywistyczne).

Promieniowanie wyższych rzędów

W hamiltonianie zaburzenia $H' = -\frac{e}{mc} \mathbf{A} \mathbf{p}$ efektywny operator pędu ma kierunek potencjału wektorowego (rzut); dla fali poprzecznej mamy zatem $\mathbf{k} \cdot \mathbf{A} = 0$ a zatem $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p} = 0$; przyjmijmy $\mathbf{k}$ w kierunku x i $\mathbf{p}$ w kierunku y ;

dla wysokoenergetycznego promieniowania, tzn. fal o małych długościach, przybliżenie $e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \approx 1$ przestaje być słuszne;

rozważmy kolejny wyraz (w prawdopodobieństwie przejścia [w formule prędkościowej])

$$|\langle n | p_y (1 + i k_x x) | m \rangle|^2$$

teraz istotny jest tylko wyraz $i \frac{\omega}{c} p_y x$, który łączy stany o tej samej parzystości (dotyczy przejść wzbronionych w przybliżeniu dipolowym).

Ponieważ p_y komutuje z x , zatem możemy zapisać [11]

$$xp_y = \frac{1}{2}(xp_y - p_x y) + \frac{1}{2}(xp_y + p_x y) = \frac{1}{2}\hbar l_z + \frac{1}{2}m(\dot{x}y + x\dot{y})$$

pierwszy wyraz to z-owa składowa orbitalnego momentu pędu, czyli wyraz proporcjonalny do magnetycznego momentu dipolowego to wyraz ten

$$\sim |\langle n | \mu_{l_z} | m \rangle|^2$$

odpowiada promieniowaniu *magnetycznemu dipolowemu* (przy uwzględnieniu spinu dochodzi jeszcze wyraz związany ze spinowym momentem magnetycznym).

Można pokazać, że drugi wyraz w [11] jest proporcjonalny do

$$\sim |\langle n | xy | m \rangle|^2$$

i odpowiada promieniowaniu *elektrycznemu kwadrupolowemu* (xy to składowa tensora II-go rzędu,....)