

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Martin Šamšula

Použití algebraických metod na výpočet atomových integrálů

Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Jaroslav Zamastil, Ph.D.
Studijní program: Obecná fyzika

2006

Děkuji vedoucímu práce Jaroslavu Zamastilovi za příjemné vedení a dodání potřebných textů a algoritmů.

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci napsal(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce a jejím zveřejňováním.

V Praze dne

Martin Šamšula

Název práce: Použití algebraických metod na výpočet atomových integrálů
Autor: Martin Šamšula
Katedra: Katedra chemické fyziky a optiky
Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Jaroslav Zamastil, Ph.D.

Abstrakt: V presentované práci studujeme efekt dvoufotonové emise atomu vodíku excitovaného v 2s stavu. Počítáme dobu života tohoto stavu. K tomuto účelu bylo využito metody nahrazení spojitého i diskrétního spektra atomu úplným diskrétním systémem Sturmových funkcí. Práce byla zpracována teoreticky a následně naprogramován výpočtový algoritmus.

Klíčová slova: excitovaný atom vodíku, dvoufotonová emise, Sturmovy funkce.

Title: The use of algebraic methods for evaluation of atomic integrals
Author: Martin Šamšula
Department: Department of Chemical Physics and Optics
Supervisor: Mgr. Jaroslav Zamastil, Ph.D.

Abstract: In presented work we study an effect of twophoton emission of 2s state excited hydrogen atom. We are counting the meanlife time. To this purpose we use the method of replacing discrete and continuum spectrum of atom by full discrete system of Sturm functions. The work was done in teoretical way and subsequently in practical way by programing the counting algoritm.

Keywords: excited hydrogen atom, twophoton emission, Sturm-base set.

Obsah

1	Úvod	5
1.1	Dvoufotonové přechody	5
2	Výpočty	7
2.1	Teoretické výpočty	7
2.1.1	Fermiho zlaté pravidlo	7
2.1.2	Integrace přes energie a směry fotonů a přesčítání přes polarizace	9
2.1.3	Atomové integrály ve členu P_{mn}	12
2.1.4	Nahrazení vodíkových funkcí systémem Sturmových funkcí	12
2.1.5	Přechod do SI soustavy	15
2.2	Program	16
3	Výsledky a diskuze	18
4	Závěr	20
	Literatura	21

Kapitola 1

Úvod

Práce si dává za cíl připravit základ použitelný pro širší matematický výzkum vlivu spojitého spektra atomu na přechody mezihladinami v diskrétním spektru. K tomuto byl vybrán konkrétní příklad výpočtu doby života nerelativistického excitovaného atomu vodíku při přechodu z 2s do 1s hladiny přes libovolnou p hladinu emisí dvou fotonů. Ve výpočtech je použita metoda nahrazení vodíkových funkcí (jak diskrétního tak i spojitého spektra) diskrétním systémem funkcí, Sturmových funkcí.

Teoretické výpočty jsou obsaženy v podkapitole 2.1. Popis programu pak v podkapitole 2.2.

Veškeré výpočty, pokud není uvedeno jinak, jsou prováděny v přirozených jednotkách, tzn. Planckova konstanta $\hbar = 1$ a rychlost světla $c = 1$. V odstavci 2.1.5 je uveden přechod od přirozených jednotek.

1.1 Dvoufotonové přechody

Dvoufotonové přechody nastávají u excitovaných atomových hladin, jejichž přechod do základního stavu je zakázán výběrovými pravidly. Tyto excitované elektrony sice mohou přejít do základního stavu přímo důsledkem interakce spinu s magnetickým polem elektronu, avšak pravděpodobnost tohoto jevu je u lehkých atomů menší než dvoufotonový přechod.

U přechodu z 2s hladiny do základního stavu dochází k tomu, že si elektron "půjčí" energii, přejde do libovolné p hladiny a vyzáří přitom foton. Přeskoky z s do p hladin a obráceně jsou výběrovými pravidly dovoleny. Z p hladiny využití pro meziskok následně přejde do základního stavu 1s, energii

”navrátí”, a opět vyzáří foton. Diagram děje vypadá následovně

$$e_{2s} \rightarrow e_{np} + f_1 \rightarrow e_{1s} + f_1 + f_2,$$

kde e značí elektron nacházející se ve stavu, který popisuje index, a f_1 a f_2 jsou emitované fotony.

Celková energie systému se přitom musí zachovat, tedy platí:

$$E_{2s} = E_{1s} + \omega_1 + \omega_2, \quad (1.1)$$

kde E_{2s} , E_{1s} , ω_1 , ω_2 jsou energie postupně 2s stavu, 1s stavu, prvního fotonu a druhého fotonu.

Kapitola 2

Výpočty

2.1 Teoretické výpočty

Chceme spočítat dobu života τ excitovaného atomu vodíku ve 2s stavu. Vyjdeme z časové poruchové teorie ve druhém řádu. Z ní odvodíme "diferenciální" pravděpodobnost přechodu za jednotku času dw z 2s stavu do 1s stavu přes libovolnou hladinu p za emise 2 fotonů o energii ω_1 resp. ω_2 , o polarizaci λ_1 resp. λ_2 a o směru η_1 resp. η_2 . Jelikož chceme znát dobu života pro jakékoli emisní fotony vylétnuvších do jakýchkoli směrů, přesčítáme přes polarizace a přeintegrujeme "diferenciální" pravděpodobnost přechodu dw přes energie a směry emisních fotonů.

$$w = \int \sum_{\lambda_1} \sum_{\lambda_2} dw \quad (2.1)$$

Doba života je poté převrácená hodnota pravděpodobnosti přechodu

$$\tau = \frac{1}{w}. \quad (2.2)$$

2.1.1 Fermiho zlaté pravidlo

Odvození pravděpodobnosti přechodu je popsáno v [6]. Výsledný vztah je nazván Fermiho zlaté pravidlo a má následující znění

$$dw = 2\pi\delta(E_f - E_i) |Q|^2 d^3 \vec{k}_1 d^3 \vec{k}_2. \quad (2.3)$$

Ve vztahu (2.3) je δ Diracova delta funkce, E_i resp. E_f celková energie počáteční resp. konečná a Q je

$$Q = \sum_{n=2}^{\infty} \left[\frac{\langle 1s|W_2|np\rangle \langle np|W_1|2s\rangle}{E_n^{(p)} + \omega_1 - E_{2s}} + \frac{\langle 1s|W_1|np\rangle \langle np|W_2|2s\rangle}{E_n^{(p)} + \omega_2 - E_{2s}} \right]. \quad (2.4)$$

Sumace ve vztahu (2.4) zapříčiňuje přesčítání přes všechny np mezistavy - vodíkové hladiny p, ve vzorci reprezentované stavovými vektory $\langle np|$ a $|np\rangle$. Vektory $\langle 1s|$, $|1s\rangle$ resp. $\langle 2s|$, $|2s\rangle$ reprezentují vodíkové hladiny 2s a 1s. Matematicky jsou všechny tyto vektory vodíkové funkce, jež obsahují radiální i úhlovou část. Veličiny $E_n^{(p)}$, E_{2s} , ω_1 a ω_2 jsou energie v pořadí np stavu, 2s stavu, prvního a druhého emitovaného fotonu.

Nyní máme emisní fotony pojmenované "první" a "druhý". Fyzikálně levý zlomek uvnitř sumace znamená, že elektron vyzářil nejdříve "první" foton a pak "druhý". Pravý zlomek pak, že byl nejdříve vyzářen "druhý" foton a poté "první". Ve skutečnosti jsou ale fotony nerozlišitelné, tudíž fyzikálně nikdy nenaměříme, zda má foton "1" energii E_1 a foton "2" energii E_2 , nebo zda je tomu naopak. Matematické stavy

foton "1" má energii E_1 a foton "2" energii E_2 - 1. stav

a foton "1" má energii E_2 a foton "2" energii E_1 - 2. stav

tedy započítáváme oba, přitom ale fyzikálně je to jeden totožný stav. K této nesrovnalosti se vrátíme později.

Předpis operátoru W_j , kde $j = 1$ nebo $j = 2$, ze vztahu (2.4) je

$$W_j = -\frac{e}{m_e} \vec{A}^+ \cdot \vec{p} = -\frac{e}{m_e} \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{(2\pi)^{3/2}} \frac{\vec{\epsilon}_j(\vec{k}_j, \lambda_j) \cdot \vec{p}}{\sqrt{2\omega_j}}. \quad (2.5)$$

Ve vztahu (2.5) je e náboj elektronu, m_e hmotnost elektronu, \vec{p} hybnost elektronu a $\vec{\epsilon}_j(\vec{k}_j, \lambda_j)$ jsou polarizace emitovaných fotonů.

Člen $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ můžeme aproximovat jedničkou $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \approx 1$ za předpokladu, že součin $\vec{k} \cdot \vec{r}$ je malý. Tento součin je řádově roven $\vec{k} \cdot \vec{r} \approx \frac{a}{\lambda}$, kde a je typický rozměr atomu a λ vlnová délka. Pro námi uvažovaný přechod je tento předpoklad splněn.

Po dosazení (2.5) do (2.4) a vytknutí sčítanců ϵ_1 a ϵ_2 před sumu s využitím Einsteinovi sumační konvence dostaneme:

$$Q = \frac{e^2}{m_e^2} \frac{1}{2^4 \pi^3} \frac{1}{\sqrt{\omega_1 \omega_2}} \epsilon_{1k} \epsilon_{2l} \sum_{n=2}^{\infty} \left[\frac{\langle 1s|p_l|np\rangle \langle np|p_k|2s\rangle}{E_n^{(p)} + \omega_1 - E_{2s}} + \frac{\langle 1s|p_k|np\rangle \langle np|p_l|2s\rangle}{E_n^{(p)} + \omega_2 - E_{2s}} \right] \quad (2.6)$$

Protože vodíkové stavy $\langle 1s |$ a $|2s\rangle$ nemají úhlovou část, působí na ně operátor \vec{p} stejně. Díky tomu můžeme ve členu $\langle 1s | p_k | np \rangle \langle np | p_l | 2s \rangle$ proházovat indexy l a k - člen je tedy v indexech l a k symetrický. S tímto zjištěním můžeme člen vytknout před závorku a dostaneme tak

$$Q = \frac{e^2}{m_e^2} \frac{1}{2^4 \pi^3} \frac{1}{\sqrt{\omega_1 \omega_2}} \epsilon_{1k} \epsilon_{2l} \sum_{n=2}^{\infty} \langle 1s | p_l | np \rangle \langle np | p_k | 2s \rangle \times \\ \times \left[\frac{1}{E_n^{(p)} + \omega_1 - E_{2s}} + \frac{1}{E_n^{(p)} + \omega_2 - E_{2s}} \right]. \quad (2.7)$$

2.1.2 Integrace přes energie a směry fotonů a přesčítání přes polarizace

Pro zjištění doby života $2s$ stavu nezávislém na stavu emisních fotonů je nutné podle vztahu (2.1) přesčítat přes polarizace a poté přeintegrovat přes směry a energie fotonů. Rozdělení integrací na dvě části přes energie a směry vyplývá ze vztahu:

$$d^3 \vec{k}_j = d\omega_j d\Omega_j \omega_j^2, \quad (2.8)$$

pro $j = 1$ a $j = 2$.

Umocněním výrazu (2.7) na druhou, jak to požaduje formule (2.3), dostaneme vztah, kde se objeví součiny polarizací $\epsilon_{1k} \epsilon_{1k'}$ a $\epsilon_{2l} \epsilon_{2l'}$.

$$|Q|^2 = \left(\frac{e^2}{m_e^2} \frac{1}{2^4 \pi^3} \right) \frac{1}{\omega_1 \omega_2} \epsilon_{1k} \epsilon_{1k'} \epsilon_{2l} \epsilon_{2l'} \times \\ \times \left| \sum_{n=2}^{\infty} \langle 1s | p_l | np \rangle \langle np | p_k | 2s \rangle \left[\frac{1}{E_n^{(p)} + \omega_1 - E_{2s}} + \frac{1}{E_n^{(p)} + \omega_2 - E_{2s}} \right] \right|^2. \quad (2.9)$$

Pro přesčítání přes polarizace platí následující vztah

$$\sum_{\lambda_j} \epsilon_{jk}(\vec{k}_j, \lambda_j) \epsilon_{jk'}(\vec{k}_j, \lambda_j) = \delta_{k,k'} - \eta_k \eta_{k'}, \quad (2.10)$$

pro $j = 1$ a $j = 2$, kde $\delta_{k,k'}$ je Krönerovo delta a η_k a $\eta_{k'}$ jsou jednotkové směrové vektory vzlétávajících fotonů.

Do integrace (2.3) přes směry fotonů se promítne pouze část právě odvozená, tedy integrujeme vztah (2.10) pro oba fotony zvlášť, tzn. pro $j = 1$ a $j = 2$:

$$\int d\Omega_j \sum_{\lambda_j} \epsilon_{jk}(\vec{k}_j, \lambda_j) \epsilon_{jk'}(\vec{k}_j, \lambda_j) = \int d\Omega_j (\delta_{k,k'} - \eta_k \eta_{k'}) = \frac{8}{3} \pi \delta_{k,k'}. \quad (2.11)$$

Po přesčítání přes polarizace a následném přintegrování přes směry fotonů, můžeme nyní přepsat vztah (2.3), již částečně upravený do podoby:

$$\frac{dw}{d\omega_1 d\omega_2} = 2\pi\delta(E_f - E_i) \left(\frac{e^2}{m_e^2} \frac{1}{2\pi^2} \frac{1}{3} \right)^2 \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{m=2}^{\infty} P_{mn} I_{mn}, \quad (2.12)$$

kde

$$P_{mn} = \langle 1s|p_l|np \rangle \langle np|p_k|2s \rangle \langle 1s|p_l|mp \rangle \langle mp|p_k|2s \rangle, \quad (2.13)$$

$$I_{mn} = \omega_1 \omega_2 \left[\frac{1}{E_n^{(p)} + \omega_1 - E_{2s}} + \frac{1}{E_n^{(p)} + \omega_2 - E_{2s}} \right] \times \\ \times \left[\frac{1}{E_m^{(p)} + \omega_1 - E_{2s}} + \frac{1}{E_m^{(p)} + \omega_2 - E_{2s}} \right]. \quad (2.14)$$

Nyní zbývá už jen integrace přes energie fotonů ω_1 a ω_2 . Do integrace přispívají pouze člen I_{mn} a člen $\delta(E_f - E_i)$. Zavedeme proto další proměnnou J_{mn} , jež definujeme vztahem

$$J_{mn} = \int \int d\omega_1 d\omega_2 \delta(E_f - E_i) I_{mn}. \quad (2.15)$$

Poněvadž známe koncovou a počáteční energii:

$$E_f = E_{1s} + \omega_1 + \omega_2, \quad (2.16)$$

$$E_i = E_{2s}, \quad (2.17)$$

po dosazení do Diracovi delta funkce, můžeme jednoduše přintegrovat přes energii ω_2 . Integrace přes delta funkci zařídí substituci

$$\omega_2 = E_{2s} - E_{1s} - \omega_1 = \Delta E - \omega_1, \quad (2.18)$$

kterou dosadíme do J_{mn} .

Jelikož požadujeme platnost zákona zachování energie, rovnice (1.1), dostaneme krajní hodnoty pro energii prvního fotonu ω_1 . Krajní hodnoty a tedy i integrační meze jsou zřejmě 0 a ΔE . Vztah (2.15) tímto dostane novou podobu

$$J_{mn} = \int_0^{\Delta E} d\omega_1 [I_{mn}]_{\omega_2 = \Delta E - \omega_1}. \quad (2.19)$$

Počítáme tedy integrál

$$\begin{aligned}
J_{mn} &= \int_0^{\Delta E} d\omega_1 \omega_1 (\Delta E - \omega_1) \times \\
&\times \left[\frac{1}{E_n^{(p)} + \omega_1 - E_{2s}} + \frac{1}{E_n^{(p)} + \omega_1 - E_{1s}} \right] \times \\
&\times \left[\frac{1}{E_m^{(p)} + \omega_1 - E_{2s}} + \frac{1}{E_m^{(p)} + \omega_1 - E_{1s}} \right]. \tag{2.20}
\end{aligned}$$

Přesné analytické řešení je tvaru

$$J_{mn} = \frac{2}{a_n + b_m} \left[a_n^2 - b_n^2 - (a_n^2 + b_n^2) \ln \frac{a_n}{b_n} \right], \tag{2.21}$$

pro $n = m$ a

$$J_{mn} = 2 \left[\frac{A_n + A_m}{a_n + b_m} + \frac{A_m - A_n}{a_n - a_m} \right], \tag{2.22}$$

pro $n \neq m$, kde

$$A_n = a_n b_n \ln \frac{a_n}{b_n}, \tag{2.23}$$

$$a_n = E_n^p - E_{2s} \tag{2.24}$$

$$b_n = E_n^p - E_{1s}. \tag{2.25}$$

Integrál J_{mn} , definovaný vztahem (2.20), je integrál z podílu polynomů a řeší se standartní metodou.

V odstavci 2.1.1 bylo hovořeno o efektu nerozlišitelnosti fotonů. V integraci členu (2.20) je tato chyba započítána. Musíme proto přidat do výsledku (2.26) a (2.28) $\frac{1}{2}$ jako kompenzaci. Výsledný člen je tudíž

$$J_{mn} = \frac{1}{a_n + b_m} \left[a_n^2 - b_n^2 - (a_n^2 + b_n^2) \ln \frac{a_n}{b_n} \right], \tag{2.26}$$

pro $n = m$ a

$$J_{mn} = \frac{A_n + A_m}{a_n + b_m} + \frac{A_m - A_n}{a_n - a_m}, \tag{2.27}$$

pro $n \neq m$.

2.1.3 Atomové integrály ve členu P_{mn}

Počítáme člen P_{mn} definovaný (2.13). Jak už bylo řečeno v úvodu, vektory ve členu P_{mn} jsou vodíkové funkce s radiální i úhlovou částí. Za určitých podmínek platí vztahy použitelné pro zjednodušení skalárních součinů v P_{mn} . Platí

$$|\langle n_f l_f | p | n_i l_i \rangle|^2 = \frac{1}{(2l_i + 1)l_i} \left| \langle n_f l_f^R | n_i l_i^R \rangle \right|^2 \quad (2.28)$$

za podmínky $l_f = l_i - 1$ a

$$|\langle n_f l_f | p | n_i l_i \rangle|^2 = \frac{1}{(2l_i + 1)(l_i + 1)} \left| \langle n_f l_f^R | n_i l_i^R \rangle \right|^2 \quad (2.29)$$

za podmínky $l_f = l_i + 1$.

Na pravé straně jsou vodíkové funkce ve skalárním součinu podobném součinnům v P_{mn} . Na levé jsou radiální části vodíkových funkcí. Tyto vztahy jsou odvozeny ze znalosti působení operátoru hybnosti p na vodíkové funkce, přesněji jsou popsány v [5].

Konkrétně tedy v našem případě pro člen P_{mn}

$$\begin{aligned} P_{mn} &= \langle 1s | p_l | np \rangle \langle mp | p_l | 1s \rangle \langle 2s | p_k | mp \rangle \langle np | p_k | 2s \rangle = \\ &= \frac{1}{3} \langle 1s^R | np^R \rangle \langle mp^R | 1s^R \rangle \langle 2s^R | mp^R \rangle \langle np^R | 2s^R \rangle. \end{aligned} \quad (2.30)$$

2.1.4 Nahrazení vodíkových funkcí systémem Sturmových funkcí

Nahrazení vodíkových funkcí systémem Sturmových funkcí znamená nahrazení diskrétního a spojitého spektra úplným diskrétním systémem funkcí. Do systému Sturmových funkcí je tedy možné rozvíjet vodíkové funkce spojitého i diskrétního spektra. Systém Sturmových funkcí je odvozen ze Schrödingero-
rovi rovnice v atomových jednotkách

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z}{r} \right] \psi = E\psi. \quad (2.31)$$

Z je atomové číslo, ∇^2 je diferenciální operátor druhých derivací, E je vlastní energie a ψ jsou vodíkové stavové funkce. Operátor ∇^2 lze rozepsat do tvaru

$$\nabla^2 = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{L}{r^2}. \quad (2.32)$$

L je operátorem momentu hybnosti a stav ψ je jeho vlastním stavem, tzn. platí

$$L|\psi\rangle = l(l+1)|\psi\rangle, \quad (2.33)$$

kde l je orbitální kvantové číslo vodíkového stavu ψ .

Rovnice (2.31) lze po malých úpravách a s použitím vztahů (2.32) a (2.33) nyní přepsat do tvaru

$$\left[-\frac{1}{2}r \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) - Z \right] \psi = Er\psi. \quad (2.34)$$

Rovnice (2.35) nyní obsahuje pouze operátory působící na radiální část funkce ψ , úhlová část je tedy triviálně touto rovnicí splněna. Dále tedy můžeme psát pouze rovnici

$$\left[-\frac{1}{2}r \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) - Z \right] \psi^R = Er\psi^R, \quad (2.35)$$

kde ψ^R je radiální část vlnové funkce ψ .

Radiální vlnovou funkci ψ^R nyní rozvedeme do systému funkcí

$$\psi = \sum_{j=1}^{\infty} c_j |j\rangle, \quad (2.36)$$

kde $|j\rangle$ je úplný systém nových funkcí a c_j jsou souřadnice ψ v systému $|j\rangle$.

Nyní zavedeme operátory

$$T_+ = \frac{1}{2} \left(rp_r^2 + \frac{l(l+1)}{r} + r \right) + irp_r, \quad (2.37)$$

$$T_- = \frac{1}{2} \left(rp_r^2 + \frac{l(l+1)}{r} + r \right) - irp_r, \quad (2.38)$$

$$T_3 = \frac{1}{2} \left(rp_r^2 + \frac{l(l+1)}{r} - r \right), \quad (2.39)$$

kde p_r je radiální část operátoru hybnosti p

$$p_r = -\frac{d^2}{dr^2} - \frac{2}{r} \frac{d}{dr}. \quad (2.40)$$

Požadujeme, aby relační vztahy mezi systémem funkcí $|j\rangle$ a nově zavedenými operátory byly následující

$$T_+|j\rangle = \alpha^+(j, l)|j+1\rangle, \quad (2.41)$$

$$T_-|j\rangle = \alpha^-(j, l)|j-1\rangle, \quad (2.42)$$

$$T_3|j\rangle = j|j\rangle. \quad (2.43)$$

Pro členy α^+ a α^- je předpis

$$\alpha_+(j, l) = \sqrt{(j+2)(j-l)}, \quad (2.44)$$

$$\alpha_-(j, l) = \alpha_+(j-1, l) = \sqrt{(j+l)(j-l-1)}. \quad (2.45)$$

Takto zavedený systém funkcí $|j\rangle$ je právě systém Sturmových funkcí.

Nyní lze Schrödingerova rovnice s použitím operátorů T přepsat do tvaru

$$\left[\frac{T_3}{2} - Z + \frac{T_+ + T_-}{4} \right] \psi = E \left[T_3 - \frac{T_+ + T_-}{2} \right] \psi. \quad (2.46)$$

Souřadnice c_j v závislosti na volbě l jsou nyní vlastní vektory operátoru $\frac{T_3}{2} - Z + \frac{T_+ + T_-}{4}$ vůči překryvovému operátoru $T_3 - \frac{T_+ + T_-}{2}$.

Přesně tuto problematiku popisuje publikace [3].

Rozvinutí radiálních vodíkových funkcí ze členu P_{mn} , ze vztahu (2.30), do systému Sturmových funkcí, je v našem značení zapsáno

$$|nl^R\rangle = \sum_{j=1}^{\infty} c_j |j\rangle. \quad (2.47)$$

S tímto rozvinutím je nutno zkoumat otázku normalizace. Vodíkové funkce jsou ortonormálním systémem ve skalárním součinu "fyzikálním"

$$\langle n_f l_f | n_i l_i \rangle = \int dr r^2 R_{n_f l_f}(r) R_{n_i l_i}(r). \quad (2.48)$$

Kdežto systém šturmiánů je ortonormální ve skalárním "matematickém" součinu

$$\langle n_f l_f | n_i l_i \rangle_m = \int dr r R_{n_f l_f}(r) R_{n_i l_i}(r). \quad (2.49)$$

Člen P_{mn} je nutno normalizovat. Tedy každý skalární součin v členu P_{mn} se nyní realizuje jako

$$\langle n_f l_f | n_i l_i \rangle = \frac{\langle n_f l_f | n_i l_i \rangle}{\sqrt{\langle n_f l_f | n_f l_f \rangle} \sqrt{\langle n_i l_i | n_i l_i \rangle}} =$$

$$= \frac{\sum_j^\infty \sum_{j'}^\infty c_j^{l_i} c_{j'}^{l_f} \langle j|j' \rangle_m}{\sqrt{\sum_j^\infty \sum_{j'}^\infty c_j^{l_i} c_{j'}^{l_i} \langle j|j' \rangle_m} \sqrt{\sum_j^\infty \sum_{j'}^\infty c_j^{l_f} c_{j'}^{l_f} \langle j|j' \rangle_m}}. \quad (2.50)$$

2.1.5 Přechod do SI soustavy

Celková pravděpodobnost přechodu se zaobráním předchozích výpočtů vychází

$$w = \frac{e^4}{m_e^4} \frac{1}{2\pi^3} \frac{1}{3} \sum_{n=2}^\infty \sum_{m=2}^\infty J_{mn} P_{mn}. \quad (2.51)$$

Vzhledem k tomu, že chceme znát dobu života 2s stavu v klasických časových jednotkách, tedy sekundách, musíme přejít do SI soustavy jednotek. Výpočty odvozené z Fermniho zlatého pravidla, formule (2.3), jsou v jednotkách přirozených, tzn. Planckova konstanta $\hbar = 1$ a rychlost světla $c = 1$. Sturmovy funkce jsou odvozeny ze Schrödingerovy rovnice v atomových jednotkách, tzn. $m_e = \hbar = \alpha = 1$, kde α je konstanta jemné struktury.

Nejdříve tedy převedeme člen P_{mn} z jednotek atomových do přirozených a poté celý vztah (2.51) z přirozených do SI jednotek.

Atomové jednotky se na přirozené převádí substituováním $r \rightarrow \kappa r$, kde κ je určena vztahem $\kappa = 1/Z\alpha m_e$. Převod jednotlivých atomových integrálů v členu P_{mn} je popsán v [5]. Výsledná transformace členu P_{mn} jest

$$P_{mn} = \frac{1}{\kappa^4} P_{mn}, \quad (2.52)$$

kde na pravé straně je P_{mn} v atomových a na levé straně v jednotkách přirozených.

Vztah mezi energií v přirozených jednotkách a SI jednotkách vypadá takto

$$\epsilon = m_e (Z\alpha)^2 E. \quad (2.53)$$

Napravo je energie v SI jednotkách a nalevo v přirozených. Odvození je popsáno v [5].

Člen J_{mn} má doposud ve výpočtech jednotku energie v přirozených jednotkách, proto platí

$$J_{mn} = m_e (Z\alpha)^2 J_{mn}. \quad (2.54)$$

Doba života 2p stavu atomu vodíku udána v přirozených jednotkách má velikost eV^{-1} . Přechodem do SI soustavy je 1 elektronvolt roven: $1eV^{-1} \cong \frac{1}{1,519} 10^{-15} s$.

Z rovnice (2.2) po převedení do SI soustavy jednotek je doba života 2s stavu v sekundách

$$\tau_{2p} = \frac{1}{1,519} 10^{-15} \frac{1}{w}, \quad (2.55)$$

kde w jest

$$w = \frac{1}{2} \frac{2^3}{3^2 \pi} Z^6 \alpha^8 m_e \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{m=2}^{\infty} J_{mn} P_{mn}. \quad (2.56)$$

2.2 Program

Program je napsán v jazyku maple, verze 9.5, a je přiložen na cd. Souborová struktura je následující:

```
/program/2fe/2fe.mpl
/program/2fe/2fe.mw
/program/2fe/main.mpl
/program/h.mpl
/program/prastr
/program/prekryv
/program/radfun
/program/radfuntil
/program/usporadani.mpl
/program/VYPOCTI
```

Soubor 2fe.mpl resp. 2fe.mw je soubor iniciační otevíratelný v terminálové resp. v GUI verzi maple. Jednoduchý algoritmus obsahuje cyklus "for" s nejvyšší hodnotou N . Tato hodnota udává počet započtených hladin i velikost neúplného systému šturmiánů, do kterého vodíkové funkce rozvíjíme. Dále v textu je označována N_{MAX} .

Soubor main.mpl, volaný iniciačním souborem, tvoří tělo programu. Ostatní soubory jsou knihovny tímto volané. Jednotlivé kóty v souboru main.mpl odpovídají následujícím kapitolám a výpočtům:

Kóta 1 - Vytvoření pole vlastních vektorů z rovnice (2.36), odstavec 2.1.4, knihovna h.mpl.

Kóta 2 - Uspořádání pole vlastních vektorů z rovnice (2.36), knihovna usporadani.mpl.

Kóta 3 - Integrace přes energie emisních fotonů, odstavec 2.1.2.

Kóta 4 - Počítání skalárních součinů šturmiánů, knihovny prastr, překryv, radfun, radfuntil, VYPOCTI - tyto knihovny počítají skalární součin Sturmových funkcí alternativní metodou popsanou v publikaci [4]. Knihovny mi dodal můj školitel J. Zamastil.

Kóta 5 - Rozepsání skalárního součinu vodíkových funkcí do skalárního součinu šturmiánů, rovnice (2.50).

Kóta 6 - Zadání číselných hodnot konstant a vypočtení výsledku, rovnice (2.55).

Příložené cd navíc obsahuje tento dokument v souboru /doc/bprace.pdf

Kapitola 3

Výsledky a diskuze

Ve výpočtu se projeví dva jevy. První je závislost na množství započtených vodíkových hladin. Druhý je problém rozvíjení vodíkových funkcí do limitovaného systému šturmiánů. Oba tyto jevy jsou přímo závislé na parametru N_{MAX} . Výsledky jsou uvedeny pro vybrané N_{MAX} s ohledem na časovou náročnost počítačového výpočtu. Ta byla nahrazením výpočtu atomových integrálů silně zmenšena. Na místo počítání integrálů exaktně a analyticky v programu maple bylo využito rekurence, viz odstavec ??, což zapříčinilo v hodnotách kolem $N_{MAX} = 20$ asi desetinásobné zrychlení. Tabulka 3.1 udává vypočtené výsledky. Doba výpočtu pro $N_{MAX} = 50$ činila na mém stolním počítači (P4, 2,8GHz) přibližně 40 sekund.

Z tabulky 3.1 je vidět rychlá konvergence, jednotek v řádu 10^{-4} už u $N_{MAX} = 10$.

N_{MAX}	$\overline{\tau_{2p}}$
4	0.18127191
5	0.14358337
6	0.12897827
7	0.12417417
8	0.12253979
9	0.12199420
10	0.12177301
15	0.12151601
20	0.12147800
30	0.12146553
40	0.12146382
41	0.12146375
42	0.12146369
43	0.12146364
44	0.12146360
45	0.12146356
46	0.12146353
47	0.12146350
48	0.12146347
49	0.12146345
50	0.12146343

Tabulka 3.1: Doba života $\overline{\tau_{2p}}$ [sec] 2s stavu excitovaného atomu vodíku

Kapitola 4

Závěr

Byl vytvořen program, který využívá nejnovějších algebraických metod [3, 4] ke zjednodušení výpočtu atomových integralů. Program počítá dobu života excitovaného atomu vodíku v 2s stavu. Snadnou modifikací by bylo možno program zobecnit pro výpočet jakýchkoli přechodů v atomu vodíku, u kterých nastává dvoufotonová emise. Program a tato práce v elektronické podobě jsou uloženy na přiloženém cd.

Možná pokračování v této práci se ukazují v teorii stínící konstanty. To znamená, že v rovnicích se substituuje $r \rightarrow \xi r$, kde právě ξ je stínící konstanta. Tato teorie zkoumá pro jakou stínící konstantu konverguje posloupnost výpočtů s maximální hodnotu N_{MAX} nejrychleji. Dvoufotonová emise atomu vodíku je natolik jednoduchý úkol, že by mohla dát názorné a použitelné výsledky pro složitější výpočty, jako je např. výpočet Betheho logaritmu [7] a dvoufotonových přechodů pro dvouelektronové atomy, rozptylové experimenty, nebo dvoufotonové přechody se započítáním magnetických efektů [8].

Literatura

- [1] G. W. F. Drake: *Spontaneous two-photon decay rates in hydrogenlike and helium ions*, Phys. Rev. A, **34**, 2871 (1986).
- [2] G. Breit and E. Teller: *Metastability of hydrogen and helium levels*, Am. J. Phys., **91**, 215 (1940).
- [3] J. Zamastil, J. Čížek, M. Kalhous, L. Skála and M. Šimánek: *The use of $so(2,1)$ algebra for the evaluation of atomic integrals. The study of two-electron atoms.*, J. Math. Phys. **45**, 2674 (2004).
- [4] J. Zamastil, F. Vinette and M. Šimánek: *The use of commutation relations for the calculation of atomic integrals*, připraveno k publikování.
- [5] J. Zamastil: *Přednášky z kvantové teorie na MFF UK*, nepublikováno.
- [6] A. S. Davydov: *Kvantová mechanika*, SPN Praha (1978).
- [7] S. E. Haywood, J. D. Morgan III: *Discrete basic-set approach for calculating Bethe logarithmus*, Phys. Rev. A, **32**, 3179 (1985).
- [8] P. C. Stancil, G. E. Copeland: *Magnetic-field-enhanced spontaneous two-photon emission of hydrogen atoms*, Phys. Rev. A, **48**, 516 (1993).