

METODE RAČUNANJA VIŠEFOTONSKIH PROCESA

METHODS OF CALCULATING MULTIPHOTON PROCESSES

Marko Stojić

Pregledni rad

Sažetak: Računanje višefotonskih procesa polazi od vremenskog računa smetnje u kojem je glavni problem, pri određivanju vjerojatnosti procesa, provođenje beskonačne sumacije po međustanjima atoma. Za rješavanje ovog problema razvijeno je više matematičkih metoda. Osnovni cilj ovog rada je usporedba različitih metoda koje se koriste u teoriji višefotonskih procesa. U tu svrhu izložen je pregled metoda i provedena komparacija dobivenih rezultata na dvofotonskim procesima. Račun je proveden na vodiku sličnim atomima, jer su ovi jednostavni sustavi prikladni za računanje svim izloženim metodama.

Cljučne riječi: metoda implicitnog sumiranja, metoda Greenovih funkcija, Kelsey-Macekova metoda, metoda izravnog sumiranja, višefotonski procesi, vodik slični atomi

Review article

Abstract: Calculating multiphoton processes starts from the time-dependent perturbation theory. The main difficulty in determining the probability of the process is computing the infinite summation over intermediate states of atom. There are several mathematical methods that can be used to solve this problem. The aim of the paper is to compare the different methods used in the theory of multiphoton processes. For this purpose, we restricted ourselves to two-photon transitions in hydrogen-like atoms, because these simple systems are suitable for numerical calculations in all the approaches considered.

Key words: Method of implicit summation, Method of Green functions, Method of Kelsey and Macek, Method of direct summation, multiphoton processes, hydrogen-like atoms

1. UVOD

Kvantnomehanički procesi s istodobnim sudjelovanjem više fotona u pobuđivanju, raspadu, raspršenju i ionizaciji atoma sličnih vodiku ili heliju i nakon više od pola stoljeća ostaju predmet interesa fizičara. Prvi račun vremena života metastabilnog stanja atoma vodika, uz pretpostavku da se deekscitacija obavlja simultanom emisijom dvaju fotona, proveli su Breit Teller [2] 1940. godine. Međutim, sama ideja dvofotonskih prijelaza između stacionarnih, diskretnih stanja u atomu potiče od Maie Göppert-Mayer [1]. Ona promatra raspršenja fotona na elektronima u atomu, te uspijeva reproducirati eksperimentalno mjerene širine spektralnih linija [3] kada se prijelazi između diskretnih stanja odvijaju istodobno emisijom ili apsorpcijom dvaju fotona. Od tog vremena pa do današnjih dana ne prestaje interes fizičara za ove zanimljive i složene procese. Glavni razlozi interesa su ispitivanje valjanosti određenih hipoteza i provjera efikasnosti različitih algoritama te učinjenih aproksimacija.

U ovom radu izložen je pregled i usporedba osnovnih metoda koje se koriste pri računanju višefotonskih procesa. Usporedba metoda provedena je na jednostavnim sustavima jer oni mogu jamčiti pouzdanost i točnost svake od metoda. Osim toga,

jednostavni sustavi su značajni i po tome što se koriste i za testiranje osnovnih postavki bilo koje teorije.

Određivanje amplitude vjerojatnosti višefotonskih procesa bazira se na provođenju sumacija po međustanjima atoma, koja obuhvaća diskretni i kontinuirani dio spektra. U prikazu su opisane metode kojima je ovaj problem na zadovoljavajući način riješen, a to su: metoda implicitnog sumiranja, metoda Greenovih funkcija i Kelsey-Macekova metoda. Rezultati dobiveni spomenutim metodama uspoređeni su s rezultatima koji su u ovom radu dobiveni metodom izravnog sumiranja. Račun je proveden za procese dvofotonske emisije u vodik u njemu sličnim atomima.

2. SPONTANA DVOFOTONSKA EMISIJA

Pri određivanju vjerojatnosti višefotonskih procesa osnovni problem predstavlja sumacija po međustanjima. Računanje uključuje sumaciju po svim diskretnim stanjima i integracija po kontinuiranom dijelu spektra. Za ilustraciju ovog postupka uzet ćemo određivanje vjerojatnosti spontane dvofotonske emisije koja je dana izrazom [4]

$$W_{fg}^{(2)} = \frac{1}{2} \frac{2^{10} \pi^6 e^4}{c^6} \int_0^\infty |P^{(2)}|^2 v_1^3 v_2^3 dv_1, \quad (2.1)$$

pri čemu je

$$|P^{(2)}|^2 = \left| \sum_c \frac{\langle g | \vec{r} \varepsilon_2 | c \rangle \langle c | \vec{r} \varepsilon_1 | f \rangle}{E_c - E_f + E_{v_1}} + \frac{\langle g | \vec{r} \varepsilon_1 | c \rangle \langle c | \vec{r} \varepsilon_2 | f \rangle}{E_c - E_f + E_{v_2}} \right|^2. \quad (2.2)$$

Uvođenjem novih oznaka

$$P_{fg}^{(2)}(v_1) = \sum_c \frac{\langle g | \vec{r} \varepsilon_2 | c \rangle \langle c | \vec{r} \varepsilon_1 | f \rangle}{E_c - E_f + E_{v_1}},$$

$$P_{fg}^{(2)}(v_2) = \sum_c \frac{\langle g | \vec{r} \varepsilon_1 | c \rangle \langle c | \vec{r} \varepsilon_2 | f \rangle}{E_c - E_f + E_{v_2}}, \quad (2.3)$$

izraz (2.2) pišemo u obliku

$$|P^{(2)}|^2 = |P_{fg}^{(2)}(v_1) + P_{fg}^{(2)}(v_2)|^2. \quad (2.4)$$

Vjerojatnost spontane dvofotonske emisije prema izrazu (2.1) iskazat ćemo preko funkcije spektralne raspodjele pa će biti

$$W_{fg} = \frac{1}{2} \int_0^\infty A(v_1) dv_1, \quad (2.5)$$

gdje je

$$A(v_1) = \frac{2^{10} \pi^6 e^4}{c^6} v_1^3 v_2^3 |P^{(2)}|^2 \quad (2.6)$$

i predstavlja spektralnu raspodjelu vjerojatnosti dvofotonske emisije.

Pošto su frekvencije emitiranih fotona međusobno ovisne jer je

$$hv_1 + hv_2 = E_f - E_g, \quad (2.7)$$

za računanje spektralne raspodjele (2.6) bit će glavni problem određivanje izraza (2.2). Da bismo odredili sumaciju matrice elemenata u izrazu (2.2), uzet ćemo valnu funkciju elektronskih stanja u atomu

$$|i\rangle = R_{n_i l_i}(r) Y_{l_i m_i}(\Omega), \quad (2.8)$$

gdje je $R_{n_i l_i}(r)$ radijalni dio, dok je $Y_{l_i m_i}(\Omega)$ kutni dio funkcije stanja. Uvrštavanjem valne funkcije u izraze (2.3), te pisanjem operatora \vec{r} u obliku $\vec{r} = \hat{r} r$, dobivamo

$$P_{fg}^{(2)}(v_1) = \sum_{n_c l_c} \frac{\langle n_g l_g | r | n_c l_c \rangle \langle n_c l_c | r | n_f l_f \rangle}{E_c - E_f + E_{v_1}} A_{l_f l_g}(v_1),$$

$$P_{fg}^{(2)}(v_2) = \sum_{n_c l_c} \frac{\langle n_g l_g | r | n_c l_c \rangle \langle n_c l_c | r | n_f l_f \rangle}{E_c - E_f + E_{v_2}} A_{l_f l_g}(v_2), \quad (2.9)$$

pri čemu su kutni dijelovi matrice elemenata dani izrazima

$$A_{l_f l_g}(v_1) = \langle Y_{l_g m_g}(\Omega) | \hat{r} \varepsilon_2 | Y_{l_c m_c}(\Omega) \rangle \langle Y_{l_c m_c}(\Omega) | \hat{r} \varepsilon_1 | Y_{l_f m_f}(\Omega) \rangle,$$

$$A_{l_f l_g}(v_2) = \langle Y_{l_g m_g}(\Omega) | \hat{r} \varepsilon_1 | Y_{l_c m_c}(\Omega) \rangle \langle Y_{l_c m_c}(\Omega) | \hat{r} \varepsilon_2 | Y_{l_f m_f}(\Omega) \rangle. \quad (2.10)$$

Za određivanje izraza (2.9) treba provesti sumaciju preko svih međustanja, što predstavlja stanovitu poteškoću jer sumacija ide u beskonačnost. Da bi se ova poteškoća na neki način prevladala, bit će razrađeno nekoliko matematičkih metoda.

3. METODA IMPLICITNOG SUMIRANJA

Problem beskonačne sumacije po međustanjima koji se javlja u izrazima (2.9) može se svesti na problem rješavanja diferencijalnih jednačini. Ovaj „trik“ koristio je Lennard-Jones 1930. godine [5] kod izvođenja pravila suma. U literaturi se ovakav postupak pojavljuje pod imenom Schwartz-Tiemonnova metoda [6], premda su ga već prije koristili Dalgarno i Lewis [7] pri računanju djelovanja protona na vodikov atom. Godinu dana prije Brown, Peierls i Woodward [8] kod računanja raspršenja fotona na K elektronima u teškim atomima koriste istu ideju, ali ovaj put za Diracov elektron.

Postupak razrađen ovom metodom ilustrirat ćemo na jednom od izraza iz relacija (2.9), pri čemu razmatrati samo radijalne doprinose, tj.

$$P_{n_f l_f n_g l_g}^{(2)}(v_i) = \sum_{n_c l_c} \frac{\langle n_g l_g | r | n_c l_c \rangle \langle n_c l_c | r | n_f l_f \rangle}{E_c - E_f + E_{v_i}}, \quad (3.1)$$

gdje je $i = 1, 2$.

Uvođenjem nove oznake za dio izraza koji obuhvaća sumaciju po međustanjima

$$F = \sum_{n_c l_c} \frac{|n_c l_c\rangle \langle n_c l_c | r}{E_c - E_{n_f} + E_{v_i}}, \quad (3.2)$$

izraz (3.1) poprima oblik

$$P_{n_f l_f n_g l_g}^{(2)}(v_i) = \langle n_g l_g | r F | n_f l_f \rangle. \quad (3.3)$$

Izraz (3.3) može se izračunati nakon određivanja izraza (3.2). Koristeći relaciju potpunosti

$$\sum_{n_c l_c} |n_c l_c\rangle \langle n_c l_c| = 1, \quad (3.4)$$

možemo pisati

$$\sum_{n_c l_c} |n_c l_c\rangle \langle n_c l_c | r | n_f l_f \rangle = r |n_f l_f\rangle. \quad (3.5)$$

Ako izraz (3.5) pomnožimo i podijelimo s nazivnikom u jednadžbi (3.2) imamo

$$\sum_{n_c l_c} (E_{n_c} - E_{n_f} + E_{v_i}) |n_c l_c\rangle \frac{\langle n_c l_c | r | n_f l_f \rangle}{E_{n_c} - E_{n_f} + E_{v_i}} = r |n_f l_f\rangle. \quad (3.6)$$

Budući da je

$$H_0 |n_c l_c\rangle = E_{n_c} |n_c l_c\rangle, \quad (3.7)$$

zamjenom u prethodnu jednadžbu dobivamo

$$(H_0 - E_{n_f} + E_{v_i}) \sum_{n_c l_c} |n_c l_c\rangle \frac{\langle n_c l_c | r | n_f l_f \rangle}{E_{n_c} - E_{n_f} + E_{v_i}} = r |n_f l_f\rangle, \quad (3.8)$$

odnosno

$$(H_0 - E_{n_f} + E_{v_i}) F |n_f l_f\rangle = r |n_f l_f\rangle. \quad (3.9)$$

Iznaženjem rješenja Schrödingerove jednadžbe (3.9) bit će riješen i problem sumiranja u izrazu (3.1).

Uzimajući hamiltonijan H_0 u obliku

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r - \frac{\mathbb{L}^2}{r^2} \right) - \frac{Ze^2}{r} \quad (3.10)$$

te uvrštavanjem u jednadžbu (3.9) i množenjem s r , nakon kraćeg sređivanja dobivamo jednadžbu oblika

$$\left[E_{v_i} - E_{n_f} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} - \left(\frac{Ze^2}{r} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l_c(l_c+1)}{r^2} \right) \right] U(r, v_i) = r^2 |n_f l_f\rangle, \quad (3.11)$$

gdje je

$$U(r, v_i) = \sum_{n_c l_c} r |n_c l_c\rangle \frac{\langle n_c l_c | r | n_f l_f \rangle}{E_{n_c} - E_{n_f} + E_{v_i}}.$$

Dobivenu diferencijalnu jednadžbu možemo riješiti korištenjem Laplaceovih transformacija.

Množenjem jednadžbe (3.11) s r^2 i uvođenjem funkcije

$$S(r, v_i) = \int_0^\infty U(r, v_i) e^{-pr} dr, \quad (3.12)$$

nakon kraćeg sređivanja imamo

$$\left(E_{v_i} - E_{n_f} - \frac{\hbar^2}{2m} p^2 \right) \frac{d^2 S(p, v_i)}{dp^2} - \left(\frac{2\hbar^2}{m} p - Ze^2 \right) \frac{dS(p, v_i)}{dp} + \frac{\hbar^2}{2m} [l_c(l_c+1) - 2] S(p, v_i) = \int_0^\infty r^4 R_{n_f l_f}(r) e^{-pr} dr. \quad (3.13)$$

Na ovaj način dobili smo nehomogenu diferencijalnu jednadžbu koja se rješava standardnim matematičkim metodama.

Ako znamo $S(r, v_i)$ možemo odrediti $U(r, v_i)$, a nakon toga prema izrazu (3.3) bit će

$$P_{n_f l_f n_g l_g}^{(2)}(v_i) = \int_0^\infty R_{n_g l_g}(r) U(r, v_i) r^2 dr. \quad (3.14)$$

Metoda implicitnog sumiranja korištena je za računanje udarnih presjeka kod ionizacije vodika. Dobiveni rezultati pokazuju da višefotonska ionizacija ima rezonantnu strukturu [9,10].

4. METODA GREENOVIH FUNKCIJA

Metoda Greenovih funkcija je poznata matematička metoda za rješavanje nehomogenih diferencijalnih jednadžbi. Kao i u drugim područjima fizike, i ovdje se pokazala vrlo efikasnom.

Ideja se sastoji u tome da se sumacija po međustanjima zamijeni funkcijom

$$G_E(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_n \frac{\psi_n(\vec{r}) \psi_n^*(\vec{r}')}{E_n - E}, \quad (4.1)$$

koju razvijamo po kuglinim funkcijama

$$G_E(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{lm} g_l(E, r, r') Y_l^m(\Omega) Y_l^{m*}(\Omega'). \quad (4.2)$$

U nerelativističkoj aproksimaciji $g_l(E, r, r')$ je rješenje pripadne Schrödingerove jednadžbe.

Metodu Greenovih funkcija ilustrirat ćemo na prethodnom primjeru dvofotonskih prijelaza [11]. Prvo ćemo jednadžbu (3.9) prikazati u nešto prikladnijem obliku, tj.

$$(H_0 - E) F |n_f l_f\rangle = r |n_f l_f\rangle, \quad (4.3)$$

gdje je $E = E_{n_f} - E_{v_i}$, ($i = 1, 2$).

Iznaženje rješenja jednadžbe (4.3), tj. određivanje $F |n_f l_f\rangle$ možemo lako odrediti $P_{n_f l_f n_g l_g}^{(2)}(v_i)$ iz jednadžbe (3.1).

Da bismo našli rješenje jednadžbe (4.3) metodom Greenovih funkcija, potrebno je odrediti rješenje diferencijalne jednadžbe oblika

$$(H_0 - E)g_l(E, r, r') = -\frac{1}{r^2}\delta(r - r'). \quad (4.4)$$

Nakon određivanja $g_l(E, r, r')$ iz gornje jednačbe, rješenje Schrödingerove jednačbe (4.3) bit će

$$FR_{n_f l_f}(r) = -\int_0^\infty g_l(E, r, r') r' R_{n_f l_f}(r') r'^2 dr'. \quad (4.5)$$

Rješenje jednačbe (4.4) ćemo potražiti uzimajući hamiltonijan s Coulombovim potencijalom.

Tako dobivamo diferencijalnu jednačbu oblika

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] - \frac{Ze^2}{r} - E \right\} g_l(E, r, r') = -\frac{1}{r^2} \delta(r - r'). \quad (4.6)$$

Rješenje gornje jednačbe dato je preko poznatih Whittakerovih funkcija

$$g_l(E, r, r') = -\frac{ma_0}{\hbar^2} \frac{\Gamma(l+1-n)}{\Gamma(2l+2)} \frac{\nu}{Zr r'} M_{n, l+\frac{1}{2}} \left(\frac{2Zr'}{na_0} \right) W_{n, l+\frac{1}{2}} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right), \quad (4.7)$$

pri čemu je a_0 Bohrov radijus.

Poznajući rješenje jednačbe (4.6) možemo naći rješenje jednačbe (4.5), a zatim odrediti (3.3), tj.

$$P_{n_f l_f n_g l_g}^{(2)}(\nu_i) = \langle n_g l_g | r F | n_f l_f \rangle.$$

Metoda Greenovih funkcija pokazala se vrlo uspješnom u računanju jednostavnih prijelaza, kao i složenijih procesa višega reda [11-17].

5. KELSEY-MACEKOVA METODA

Mogućnost određivanja vjerojatnosti prijelaza preformuliranom metodom implicitnog sumiranja pokazali su Edvard Kelsey i Joseph Macek u svom radu 1975. godine [18]. Postupak je analogan, kao u već spomenutoj metodi implicitnog sumiranja, samo što se Schrödingerova jednačba rješava na nešto drukčiji način. Uvođenjem valne funkcije preko diferencijalnih operatora i korištenjem funkcije izvodnice za Laguerrove polinome Schrödingerova jednačba se svodi na Laguerrovu diferencijalnu jednačbu čija su rješenja poznata.

Radi ilustracije elegantnosti ovog računa krenut ćemo od izraza $P_{fg}^{(2)}(\nu_2)$ u (2.3), tako da uz zamjenu $\nu = \nu_2$, imamo

$$P_{fg}^{(2)}(\nu) = \sum_c \frac{\langle g | \bar{r} \bar{\epsilon}_1 | c \rangle \langle c | \bar{r} \bar{\epsilon}_2 | f \rangle}{E_c - E}, \quad (5.1)$$

gdje je $E = E_f - E_\nu$.

Uvođenjem diferencijalnih operatora izraz (5.1) možemo prikazati i na sljedeći način:

$$P_{fg}^{(2)}(\nu) = \left[\left(\bar{\epsilon}_1 \frac{\partial}{\partial \bar{k}_g} \right) \left(\bar{\epsilon}_2 \frac{\partial}{\partial \bar{k}_f} \right) \sum_c \frac{\langle g | e^{i\bar{k}_g \bar{r}} | c \rangle \langle c | e^{i\bar{k}_f \bar{r}} | f \rangle}{E_c - E} \right]_{\bar{k}_g=0, \bar{k}_f=0}. \quad (5.2)$$

Valne funkcije početnog i konačnog stanja atoma također ćemo iskazati preko diferencijalnih operatora:

$$\begin{aligned} |f\rangle &= D_f(\mu_f, a_f) e^{-\mu_f r + i\bar{a}_f \bar{r}} \Big|_{\mu_f = \frac{1}{n_f}, \bar{a}_f = 0}, \\ |g\rangle &= D_g(\mu_g, a_g) e^{-\mu_g r + i\bar{a}_g \bar{r}} \Big|_{\mu_g = \frac{1}{n_g}, \bar{a}_g = 0}. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Uvrštavanjem spomenutih funkcija u izraz (5.2) dobivamo

$$P_{fg}^{(2)}(\nu) = \left[\left(\bar{\epsilon}_1 \frac{\partial}{\partial \bar{k}_g} \right) \left(\bar{\epsilon}_2 \frac{\partial}{\partial \bar{k}_f} \right) D_f(\mu_f, a_f) D_g(\mu_g, a_g) M_{fg} \right]_{\substack{\mu_f = \frac{1}{n_f}, \bar{a}_f = 0 \\ \mu_g = \frac{1}{n_g}, \bar{a}_g = 0}}, \quad (5.4)$$

gdje je

$$M_{fg} = \sum_c \frac{\langle e^{-\mu_g r} | e^{i\bar{p}_g \bar{r}} | c \rangle \langle c | e^{i\bar{p}_f \bar{r}} | e^{-\mu_f r} \rangle}{E - E_c}, \quad (5.5)$$

pri čemu je

$$\begin{aligned} \bar{p}_f &= \bar{k}_f + \bar{a}_f, \\ \bar{p}_g &= \bar{k}_g - \bar{a}_g. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Uvođenjem nove funkcije

$$\left| \psi(\bar{p}_f, \bar{r}) \right\rangle = \sum_c \frac{|c\rangle \langle c | e^{i\bar{p}_f \bar{r}} | e^{-\mu_f r} \rangle}{E - E_c}, \quad (5.7)$$

izraz (5.5) pišemo

$$M_{fg} = \langle e^{-\mu_g r} | e^{i\bar{p}_g \bar{r}} | \psi(\bar{p}_f, \bar{r}) \rangle. \quad (5.8)$$

Problem određivanja M_{fg} , prema izrazu (5.8), svodi se na iznalaženje funkcije $\left| \psi(\bar{p}_f, \bar{r}) \right\rangle$ koja zadovoljava nehomogenu diferencijalnu jednačbu

$$(H_0 - E) \left| \psi \left(\vec{p}_f, \vec{r} \right) \right\rangle = -e^{i\vec{p}_f \vec{r}} \left| e^{-\mu_f r} \right\rangle, \quad (5.9)$$

Za rješavanje Schrödingerove jednačbe (5.9) koja sadrži Coulombov potencijal prikladno je, zbog mogućnosti razdvajanja varijabli, koristiti parabolične koordinate. Adekvatnim zamjenama jednačba se svodi na Laguerrovu diferencijalnu jednačbu čija su rješenja također poznata.

6. METODA IZRAVNOG SUMIRANJA

Računanje radijalnog dijela matričnog elementa svoju osnovu ima u radovima Gordona [19] i Stobbea [20]. Njihove tabele i pravila suma koriste H.A. Bethe i E.E. Salpeter u važnom radu pod nazivom "Quantum Mechanics of One-and Two Electron Systems" [21]. Kad god se računaju efekti drugog reda u računu smetnje, u sumaciji i integraciji preko svih međustanja, uzima se samo jedno ili dva međustanja, ocjenjujući da ostala međustanja bitno ne doprinose procesu koji se istražuje ili se razlika energija između osnovnog i nekog drugog stanja zamjenjuje srednjom vrijednošću.

Objekti aproksimacije svode problem na izvođenje integrala

$$R_{nl}^{n'l'} = \int_0^\infty R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) r^3 dr, \quad (6.1)$$

gdje su radijalne funkcije iskazane preko pridruženih Laguerrovih polinoma [22]. Ovakva metoda rezanja baze i uvođenje srednje frekvencije prijelaza koristila se i kod prvih ocjena vjerojatnosti višefotonskih procesa, a poznata je pod imenom Bebb-Goldova metoda. Ovaj postupak primjenjuje se za određivanje vjerojatnosti ionizacije atoma apsorpcijom većeg broja fotona [23,24]. Iako se ova metoda zbog velikih aproksimacija smatra manje točnom, proveli smo njenu modifikaciju i pokazali da se uz adekvatnu računsku tehniku i njome može postići točnost koja se postiže ostalim metodama.

U ovom radu izložit ćemo modificiranu metodu izravnog sumiranja i pokazati njenu primjenu na dvofotonskim procesima između vezanih stanja elektrona.

Krenut ćemo od izraza za sumaciju preko svih međustanja, dakle

$$P_{n_f l_f n_g l_g}^{(2)}(v_i) = \sum_{n_c l_c} \frac{\langle n_g l_g | r | n_c l_c \rangle \langle n_c l_c | r | n_f l_f \rangle}{E_c - E_f + E_{v_i}}. \quad (6.2)$$

Pošto sumacija ide preko svih međustanja, uključujući i stanje kontinuuma, izvršit ćemo razdvajanje na sumaciju po diskretnim stanjima do $n_c(\max)$ i integraciju preko stanja kontinuuma, tako da će prvi dio sumacije biti

$${}^1 P_{n_f l_f n_g l_g}^{(2)}(v_i) = \sum_{l_c} \sum_{n_c}^{n_c(\max)} \frac{\langle n_g l_g | r | n_c l_c \rangle \langle n_c l_c | r | n_f l_f \rangle}{E_c - E_f + E_{v_i}}, \quad (6.3)$$

dok će doprinos kontinuuma biti

$${}^2 P_{n_f l_f n_g l_g}^{(2)}(v_i) = \sum_{l_c} \int_0^\infty \frac{\langle n_g l_g | r | k l_c \rangle \langle k l_c | r | n_f l_f \rangle}{E_c + \frac{1}{2} k^2 + E_{v_i}} k^2 dk, \quad (6.4)$$

gdje je

$$E_c = E_\infty - E_{n_f}. \quad (6.5)$$

Kako vidimo, još je ostao jedan dio sumacije i to od $n_c(\max)$ do beskonačnosti, koji ćemo odrediti aproksimativno polazeći od relacije:

$$\begin{aligned} \langle n_g l_g | r^2 | n_f l_f \rangle &= \sum_{l_c} \sum_{n_c}^{n_c(\max)} \langle n_g l_g | r | n_c l_c \rangle \langle n_c l_c | r | n_f l_f \rangle \\ &+ \sum_{l_c} \sum_{n_c}^{n_c(\infty)} \langle n_g l_g | r | n_c l_c \rangle \langle n_c l_c | r | n_f l_f \rangle \\ &+ \sum_{l_c} \int_0^\infty \frac{\langle n_g l_g | r | k l_c \rangle \langle k l_c | r | n_f l_f \rangle}{\pi_0} k^2 dk. \end{aligned} \quad (6.6)$$

Pošto se energija vezanih stanja elektrona u atomu za velike kvantne brojeve sporo mijenja, moguće je izvršiti usrednjavanje, tj.

$$\bar{E} = \frac{1}{2} \left[E_{n_c(\max)} + E_{n_c(\infty)} \right]. \quad (6.7)$$

Usrednjavanjem energije možemo iskazati preostali dio sumacije koristeći relaciju (6.6), pa će biti:

$$\begin{aligned} {}^3 P_{n_f l_f n_g l_g}^{(2)}(v_i) &= \left[\langle n_g l_g | r^2 | n_f l_f \rangle - \sum_{l_c} \sum_{n_c}^{n_c(\max)} \langle n_g l_g | r | n_c l_c \rangle \langle n_c l_c | r | n_f l_f \rangle \right. \\ &\left. - \sum_{l_c} \int_0^\infty \frac{\langle n_g l_g | r | k l_c \rangle \langle k l_c | r | n_f l_f \rangle}{\pi_0} k^2 dk \right] (\bar{E} - E_{n_f} + E_{v_i})^{-1}. \end{aligned} \quad (6.8)$$

Znajući izraze (6.3), (6.4) i (6.8) možemo napisati konačni izraz za sumaciju preko međustanja za dvofotonske procese:

$$\begin{aligned} P_{n_f l_f n_g l_g}^{(2)}(v_i) &= {}^1 P_{n_f l_f n_g l_g}^{(2)}(v_i) + {}^2 P_{n_f l_f n_g l_g}^{(2)}(v_i) \\ &+ {}^3 P_{n_f l_f n_g l_g}^{(2)}(v_i). \end{aligned} \quad (6.9)$$

Na ovaj način, provođenjem sumacije do neke maksimalne vrijednosti kvantnog broja $n_c(\max)$, a zatim usrednjavanjem energije, dobiva se pouzdana metoda kojom se mogu procjenjivati doprinosi stanja u konačnoj sumaciji. Primjenu i usporedbu ove metode sa spomenutim metodama provest ćemo na vodik i njemu sličnim atomima.

7. VJEROJATNOST DVOFOTONSKIH PROCESA U VODIKU I NJEMU SLIČNIM ATOMIMA

Radi usporedbe metoda odabire se izračun dvofotonskih prijelaza u vodik i njemu sličnim atomima jer je to račun koji se može provesti sa svim do sada spomenutim metodama.

Spektralna raspodjela vjerojatnosti dvofotonske emisije dana je izrazom (2.6) koji glasi:

$$A(\nu_1) = \frac{2^{10} \pi^6 e^4}{c^6} \nu_1^3 \nu_2^3 |P^{(2)}|^2,$$

gdje je

$$|P^{(2)}|^2 = \frac{1}{(2l_g+1)(2l_f+1)} \sum_{m_g, m_f} \left[P_{fg}^{(2)}(\nu_1) + P_{fg}^{(2)}(\nu_2) \right] A_{l_f l_g} \Big|_{av}^2, \quad (7.1)$$

pri čemu je kutni dio amplitude prijelaza dan izrazom

$$A_{l_f l_g} = \sum_{m_c} \langle Y_{l_g m_g}(\Omega) | \hat{r} \hat{\epsilon}_1 | Y_{l_c m_c}(\Omega) \rangle \langle Y_{l_c m_c}(\Omega) | \hat{r} \hat{\epsilon}_2 | Y_{l_f m_f}(\Omega) \rangle. \quad (7.2)$$

Kratice „av“ označava usrednjavanje po relativnon kutu između vektora polarizacije $\hat{\epsilon}_1$ i $\hat{\epsilon}_2$.

Energija emitiranih fotona iz atoma mora odgovarati razlici energijskih stanja u atomu

$$E_{\nu_1} + E_{\nu_2} = E_{n_f} - E_{n_g}, \quad (7.3)$$

odnosno zbroj frekvencija oba fotona je

$$\nu_1 + \nu_2 = \frac{E_{n_f} - E_{n_g}}{2\pi\hbar}. \quad (7.4)$$

Razliku energija atoma vodika izrazit ćemo u jedinicama

$$\left(\frac{me^4}{\hbar^2} \right), \text{ pa će biti}$$

$$E_{n_f} - E_{n_g} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{n_g^2} - \frac{1}{n_f^2} \right). \quad (7.5)$$

Uvrštavanjem dobivenog izraza u (7.4) dobivamo

$$\nu_1 + \nu_2 = \frac{1}{4\pi\hbar} \left(\frac{1}{n_g^2} - \frac{1}{n_f^2} \right). \quad (7.6)$$

Uvođenjem nove varijable

$$x = \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2}, \quad (7.7)$$

frekvencije atoma pišemo

$$\nu_1 = x \frac{1}{4\pi\hbar} \left(\frac{1}{n_g^2} - \frac{1}{n_f^2} \right), \quad (7.8)$$

$$\nu_2 = (1-x) \frac{1}{4\pi\hbar} \left(\frac{1}{n_g^2} - \frac{1}{n_f^2} \right). \quad (7.9)$$

Koristeći dobivene izraze funkcija spektralne raspodjele vjerojatnosti poprima oblik

$$A(x) = \frac{1}{4} \left(\frac{\alpha}{a_0} \right)^6 \left(\frac{n_f^2 - n_g^2}{n_f^2 n_g^2} \right)^6 x^3 (1-x)^3 |P(x)^{(2)}|^2, \quad (7.10)$$

gdje je

$$|P(x)^{(2)}|^2 = \frac{1}{(2l_g+1)(2l_f+1)} \sum_{m_g, m_f} \left[P_{fg}^{(2)}(x) + P_{fg}^{(2)}(1-x) \right] A_{l_f l_g} \Big|_{av}^2, \quad (7.11)$$

pri čemu je α konstanta fine strukture.

Da bismo odredili funkciju spektralne raspodjele vjerojatnosti prijelaza prema izrazu (7.10), moramo odrediti doprinose:

$$P_{n_f l_f n_g l_g}^{(2)}(x) = \sum_{n_c l_c} \frac{\langle n_g l_g | r | n_c l_c \rangle \langle n_c l_c | r | n_f l_f \rangle}{E_{n_c} - E_{n_f} + x(E_{n_f} - E_{n_g})}, \quad (7.12)$$

$$P_{n_f l_f n_g l_g}^{(2)}(1-x) = \sum_{n_c l_c} \frac{\langle n_g l_g | r | n_c l_c \rangle \langle n_c l_c | r | n_f l_f \rangle}{E_{n_c} - E_{n_f} + (1-x)(E_{n_f} - E_{n_g})}. \quad (7.13)$$

Polazeći od postupka koji se koristi kod metode izravnog sumiranja, tj prema relacijama (6.3), (6.4) i (6.8) izraz (7.12) pišemo:

$${}^1 P_{n_f l_f n_g l_g}^{(2)}(x) = \sum_{l_c} \sum_{n_c}^{n_c(\max)} \frac{\langle n_g l_g | r | n_c l_c \rangle \langle n_c l_c | r | n_f l_f \rangle}{E_{n_c} - E_{n_f} + x(E_{n_f} - E_{n_g})}, \quad (7.14)$$

$${}^2 P_{n_f l_f n_g l_g}^{(2)}(x) = \sum_{l_c} \int_0^\infty \frac{\langle n_g l_g | r | k l_c \rangle \langle k l_c | r | n_f l_f \rangle}{E_l + \frac{1}{2} k^2 + x(E_{n_f} - E_{n_g})} k^2 dk, \quad (7.15)$$

$${}^3 P_{n_f l_f n_g l_g}^{(2)}(x) = \left[\langle n_g l_g | r^2 | n_f l_f \rangle - \sum_{l_c} \sum_{n_c}^{n_c(\max)} \langle n_g l_g | r | n_c l_c \rangle \langle n_c l_c | r | n_f l_f \rangle - \sum_{l_c} \int_0^\infty \frac{\langle n_g l_g | r | k l_c \rangle \langle k l_c | r | n_f l_f \rangle}{E_l + \frac{1}{2} k^2 + x(E_{n_f} - E_{n_g})} k^2 dk \right] \left[\bar{E} - E_{n_f} + x(E_{n_f} - E_{n_g}) \right]^{-1}. \quad (7.16)$$

Na ovaj način izraz (7.12) postaje

$$P_{n_f l_f n_g l_g}^{(2)}(x) = {}^1 P_{n_f l_f n_g l_g}^{(2)}(x) + {}^2 P_{n_f l_f n_g l_g}^{(2)}(x) + {}^3 P_{n_f l_f n_g l_g}^{(2)}(x). \quad (7.17)$$

Analognim postupkom ispisujemo i izraz (7.13), tj.:

$${}^1P_{n_f l_f n_g l_g}^{(2)}(1-x) = \sum_{l_c} \sum_{n_c}^{n_c(\max)} \frac{\langle n_g l_g | r | n_c l_c \rangle \langle n_c l_c | r | n_f l_f \rangle}{E_{n_c} - E_{n_f} + (1-x)(E_{n_f} - E_{n_g})}, \quad (7.18)$$

$${}^2P_{n_f l_f n_g l_g}^{(2)}(1-x) = \sum_{l_c} \int_0^{\infty} \frac{\langle n_g l_g | r | k l_c \rangle \langle k l_c | r | n_f l_f \rangle}{E_l + \frac{1}{2}k^2 + (1-x)(E_{n_f} - E_{n_g})} k^2 dk, \quad (7.19)$$

$${}^3P_{n_f l_f n_g l_g}^{(2)}(1-x) = \left[\langle n_g l_g | r^2 | n_f l_f \rangle - \sum_{l_c} \sum_{n_c}^{n_c(\max)} \langle n_g l_g | r | n_c l_c \rangle \langle n_c l_c | r | n_f l_f \rangle - \sum_{l_c} \int_0^{\infty} \langle n_g l_g | r | k l_c \rangle \langle k l_c | r | n_f l_f \rangle k^2 dk \right] \left[\bar{E} - E_{n_f} + (1-x)(E_{n_f} - E_{n_g}) \right]^{-1}, \quad (7.20)$$

pa će biti

$$P_{n_f l_f n_g l_g}^{(2)}(1-x) = {}^1P_{n_f l_f n_g l_g}^{(2)}(1-x) + {}^2P_{n_f l_f n_g l_g}^{(2)}(1-x) + {}^3P_{n_f l_f n_g l_g}^{(2)}(1-x). \quad (7.21)$$

Pošto smo odredili $P_{n_f l_f n_g l_g}^{(2)}(x)$ i $P_{n_f l_f n_g l_g}^{(2)}(1-x)$, lako možemo odrediti funkciju spektralne raspodjele vjerojatnosti prema izrazu (7.10).

8. USPOREDBA METODA

Da bismo pokazali i utvrdili pouzdanost metode izravnog sumiranja, treba usporediti dobivene rezultate. Pošto su funkcije spektralne raspodjele $A(x)$ izražene u ovisnosti o relativnoj energiji, usporedit ćemo rezultate za vrijednosti $0 \leq x \leq 0.5$. Rezultati dobiveni metodom izravnog sumiranja uspoređeni su s rezultatima drugih metoda u tablicama 1, 2, 3, i 4, pri čemu je sumacija po diskretnim stanjima provedena do $n_c(\max) = 35$.

Tablica 1. Usporedba metode implicitnog sumiranja MIMS [27] i metode izravnog sumiranja MIS

Prijelazi	ν (10^{15} Hz)	MIMS $A(\nu)$ (10^{-15})	MIS $A(\nu)$ (10^{-15})
2s — 1s	1.233	8.638	8.6338
3s — 1s	1.4614	1.779	1.7777
4s — 1s	1.5413	0.6410	0.64066
5s — 1s	1.5783	0.3026	0.30249
6s — 1s	1.5984	0.1672	0.16708
3d — 1s	1.4614	6.717	6.7133
4d — 1s	1.5413	3.685	3.6836
5d — 1s	1.5783	2.084	2.0830
6d — 1s	1.5984	1.268	1.2671

Tablica 2. Usporedba metode Greenovih funkcija MGF [26] i metode izravnog sumiranja MIS za 3s-1s prijelaze

x	MGF $A(x)$ (10^{-15})	MIS $A(x)$ (10^{-15})
0.01125	1.4662	1.46615
0.0225	2.6254	2.62535
0.03375	3.6308	3.63085
0.05625	5.5534	5.55349
0.1125	1.6208(1)	1.62083(1)
0.12375	2.4132(1)	2.41328(1)
0.135	4.4913(1)	4.49133(1)
0.14625	1.5516(2)	1.55166(2)
0.1575	7.2245(3)	7.22364(3)
0.16875	4.9055(1)	4.90546(1)
0.180	8.3333	8.33323
0.19125	1.9874	1.98741
0.2025	4.1926	4.19256
0.21375	3.2841(-2)	3.28448(-2)
0.2250	1.7903(-2)	1.79047(-2)
0.28125	7.4246(-1)	7.42465(-1)
0.3375	1.2789	1.27891
0.39375	1.5836	1.58357
0.450	1.7369	1.73689

Tablica 3. Usporedba metode Greenovih funkcija MGF [26] i metode izravnog sumiranja MIS za 3d-1s prijelaze

x	MGF $A(x)$ (10^{-15})	MIS $A(x)$ (10^{-15})
0.01125	0.4624	0.46624
0.0225	1.0512	1.05195
0.03375	1.8246	1.82454
0.05625	4.3849	4.38494
0.1125	4.4478(1)	4.44777(1)
0.12375	8.8797(1)	8.87977(1)
0.135	2.2736(2)	2.27355(2)
0.14625	1.1178(3)	1.11779(3)
0.1575	7.7546(4)	7.75368(4)
0.16875	8.3739(2)	8.37376(2)
0.180	2.4971(2)	2.49702(2)
0.19125	1.2344(2)	1.23436(2)
0.2025	7.5715(1)	7.57141(1)
0.21375	5.2362(1)	5.23622(1)
0.2250	3.9085(1)	3.90852(1)
0.28125	1.6060(1)	1.60603(1)
0.3375	1.0204(1)	1.02036(1)
0.39375	7.9156	7.91556
0.450	6.9518	6.95189

Tablica 4. Usporedba Kelsey-Macekove metode MKM [25] i metode izravnog sumiranja MIS za 2s-3s prijelaze

x	MKM $A(x)$	MIS $A(x)$
0.05	0.02683	0.026827
0.10	0.04685	0.046847
0.15	0.06209	0.062085
0.20	0.07379	0.073791
0.25	0.08278	0.082773
0.30	0.08958	0.089574
0.35	0.09456	0.094554
0.40	0.09796	0.097959
0.45	0.09995	0.099945
0.50	0.1006	0.100597

U tablici 1. prikazani su rezultati dobiveni metodom izravnog sumiranja s rezultatima J. H. Tunga i suradnika [27], koji su u svom radu koristili metodu implicitnog sumiranja. Njihov pristup svodi se na numeričko računanje sukcesivnih derivacija hipergeometrijskih funkcija. Sve ostale aproksimacije u oba računa su identične.

U tablicama 2. i 3. prikazani su rezultati dobiveni metodom izravnog sumiranja s rezultatima koje je dobio V. Florescu [26] za $3s-1s$ i $3d-1s$ prijelaze računajući metodom Greenovih funkcija.

U tablici 4. prikazani su rezultati za $2s-3s$ prijelaze dobiveni Kelsey-Macekovom metodom, s rezultatima dobivenim u ovom radu, korištenjem metode izravnog sumiranja (uspoređeni rezultati prikazani su na konstantu) [25].

Iz spomenutih tabela može se zaključiti da su razlike u dobivenim rezultatima reda veličine 10^{-4} i manje, što jamči pouzdanost svake od metoda [28].

9. ZAKLJUČAK

Unatoč velikim postignućima kvantne mehanike i matematike, od prvih algoritama za računanje radialnih matričnih elemenata, nalazimo se u situaciji da bez većih aproksimacija ne možemo rješavati procese višega reda u kojima istodobno sudjeluje nekoliko čestica. I u slučaju korištenja dipolne aproksimacije moguće je usporediti različite metode računanja samo na najjednostavnijim procesima, tj. kada je kutni dio što jednostavnijeg oblika.

Sve ovo ukazuje na činjenicu da računanje višefotonskih procesa nije trivijalan problem. Zbog toga je procjena pouzdanosti metode kod ovih računa vrlo važna.

Na temelju usporedbe rezultata dobivenih različitim metodama možemo reći da je uspješno riješen jedan od osnovnih problema u analizi višefotonskih procesa, tj. računanje sumacije po međustanjima. Za vodik i helij te njima slične atome računi se mogu provesti s točnošću koja odgovara točnosti pokusa. U tim primjerima nema bitnih odstupanja između jednih i drugih vrijednosti. Međutim, kod atoma s većim brojem elektrona procesi postaju znatno složeniji, a slaganje s eksperimentom lošije. Upotreba metode izravnog sumiranja u slučaju složenijih sustava omogućuje bržu procjenu dominantnih doprinosa i pouzdanu ocjenu vjerojatnosti procesa.

10. LITERATURA

- [1] Göppert-Mayer, M.: Ann.Phys. (Leipzig) **9** (1931.) 273.
- [2] Breit, G. i Teller: Astrophys. J. **91**, 215 (1940.).
- [3] Frank, J.: Ztschr. F. Phys. **47** (1928) 509.
- [4] Stojić, M.: Technical Journal, Volume **7**, Number **2** (2013) 97.
- [5] Lennard - Jones, J. E.: Proc. Roy. Soc. A **129** (1930) 598.
- [6] Schwartz, C.: Annals of Physics **6** (1959) 156; Schwartz, C.; and Tiemann, J.J.: Annals of Physics **6** (1959) 178.
- [7] Dalgarno and Lewis, J. T.: Proc. Roy. Soc. A **233** (1956) 70.
- [8] Brown, G. E.; Peierls, R. E.; Woodward, F. R. S. and J. B.: Proc. Roy. Soc. Ser. A **227** (1954) 51.
- [9] Gontier, Y. and Trahin, M.: Phys. Rev. **172** (1968) 83.
- [10] Petite, G.; Agostini, P.; Muller, H. G.; Phys B, J.: At. Mol. Opt. Phys **21**(1988) 4097.
- [11] Zon, B.A.; Rapaport, L.P.: Zh. Eksp. Teor. Fiz. (pismo) **7** (1968) 70.
- [12] Klarsfeld, S.: Phys. Lett. A **30** (1969) 382.
- [13] Zon, B.A. and Manakov, N.L.: Zh. Eksp. Teor. Fiz. **60** (1971) 1264.
- [14] Rapaport, L.R.; Zon B.A.; Manakov, N.L.: Zh. Eksp. Teor. Fiz. **56** (1969) 39.
- [15] Klarsfeld, S.: Nuovo Cimento Lett. **3** (1979) 395.
- [16] Zon, B.A. ; Manakov, N.L.: Zh. Eksp. Teor. Fiz. **61** (1971) 968.
- [17] Davidkov, V.A.; Zon, B.A.; Manakov, N.L.; Rapaport, L.R.: Zh. Eksp. Teor. Fiz. **60** (1971) 124.
- [18] Kelsey, E.J.; Macek J.: J. Math. Phys. **17** (1976) 1182.
- [19] Gordon, W.: Ann. Physik (5), **2** (1929) 1031.
- [20] Stobbe: Ann. d. Phys. **7** (1930) 661.
- [21] Bethe, H.A.; Salpeter, E.E.: Handbuch der Physik, Band XXXV, Springer-Verlag (1957) 88.
- [22] Janković, Z.: Rad. T. 319, JAZU, Zagreb (1960) 59; Janković, Z.: Glasnik mat. fiz. i str. 15 (1960) 279.
- [23] Bebb, H.B.; Gold A.: Phys. Rev. **1** (1966) 143.
- [24] Bebb, H.B.: J. Math. **7** (1966) 955.
- [25] Au, C. K.: Phys Lett. **51A** (1975) 442; **58A** (1976) 493.
- [26] Florescu, V.: Phys. Rev. **A30** (1984) 2441.
- [27] Tung, J. H.; Ye, X. M.; Salamo, G. J.; Chan, F. T.: Phys. Rev. **A30** (1984) 1175.
- [28] Martinis, M.; Stojić, M.: Fizika **A9** (2000.) 3, 115.

Kontakt autora:

dr.sc. Marko Stojić

M. Rešetara 7

10000 Zagreb

E-mail: mstojic@velv.hr