Математическое моделирование

УДК 530.145; 539.17

Переходные вероятности в квантовой механике Курышкина

А. В. Зорин

Лаборатория вычислительной физики
Российский университет дружбы народов
ул. Миклухо–Маклая, 6, Москва, Россия, 117198

В работе предложен метод вычисления вероятностей радиационных переходов водородоподобного атома в квантовой механике с неотрицательной квантовой функцией распределения. Метод Галёркина со штурмовскими функциями атома водорода в качестве координатных функций позволяет свести вычисления к алгебраическим операциям с матричными элементами, которые вычисляются аналитически.

Ключевые слова: квантовая механика, вероятности радиационных переходов, силы осцилляторов.

1. Средние значения наблюдаемых и вычисление вероятностей результатов измерения

В квантовой механике с неотрицательной КФР, так же как в общепринятой квантовой механике, среднее значение $\langle L\rangle_\psi$ величины L, изображаемой оператором $O(L)$ в чистом состоянии, описываемом волновой функцией ψ, определяется формулой

$$\langle L\rangle_\psi = \int \bar{\psi}(x)O(L)\psi(x)\mathrm{d}x. \tag{1}$$

Среднеквадратичное отклонение (дисперсия) $(\Delta L)_\psi$ величины L в состоянии ψ, определяется формулой

$$(\Delta L)^2_\psi = \int \bar{\psi}(x)\left\{O\left(((L)-\langle L\rangle_\psi)^2\right)\right\}\psi(x)\mathrm{d}x \geqslant 0. \tag{2}$$

Если имеется линейный (замкнутый) самосопряжённый в существенном оператор $O(L)$ в гильбертовом (оснащённом) пространстве $H = L_2(Q)$ с полным набором собственных векторов (классических и обобщённых) ψ_α, удовлетворяющих уравнению

$$O(L)\psi_\alpha = L_\alpha\psi_\alpha, \tag{3}$$

то любое состояние квантовой системы ψ может быть приближённо представлено конечной линейной комбинацией $\psi_n = \sum\limits_{k=0}^{n} c_k\psi_k$, где

$$c_k = \langle\psi_k,\psi\rangle = \int \bar{\psi}_k(x)\psi(x)\mathrm{d}x, \tag{4}$$

сходящейся (в среднем или в среднем по счётной системе полунорм в оснащённом счётно-гильбертовом пространстве) к исходному вектору

Статья поступила в редакцию 25 июля 2008 г.

$$\sum_{k=1}^{n} c_n\psi_k \underset{k\to\infty}{\longrightarrow} \sum_{k=1}^{\infty} \psi_k c_k + \int c_\alpha \psi_\alpha \mathrm{d}\mu(\alpha) = \psi, \tag{5}$$

где

$$c_\alpha = \int \bar{\psi}_\alpha(x)\psi(x)\mathrm{d}x. \tag{6}$$

С учётом соотношений (4), (5), и (6) выражение (1) для среднего значения величины L можно переписать через собственные значения L_n, L_α

$$\langle L\rangle_\psi = \sum_n\sum_m \bar{c}_n c_m \int \bar{\psi}_n(x)O(L)\psi_m(x)\mathrm{d}x.$$

В силу (3) интегралы принимают значения

$$\int \bar{\psi}_n O(L)\psi_m(x)\mathrm{d}x = L_n S_{mn},$$

так что

$$\langle L\rangle_\psi = \sum |c_n|^2 L_n. \tag{7}$$

С другой стороны, если через $w(L_n)$ обозначить вероятность того, что случайная величина L имеет одно из возможных значений L_n, то по определению среднего значения

$$\langle L\rangle_\psi = \sum_n w(L_n)L_n. \tag{8}$$

В силу тождественного совпадения выражений (7) и (8) получаем

$$w(L_n) = |c_n|^2 = \left|\int \bar{\psi}_n(x)\psi(x)\mathrm{d}x\right|^2. \tag{9}$$

2. Вычисление вероятности перехода системы из одного собственного состояния в другое

Рассмотрим ситуацию, когда система, описываемая наблюдаемой величиной L в момент времени $t = 0$, находится в чистом собственном состоянии $\psi_n = \psi_n(x,0)$ оператора $O(L)$. Далее под действием внешних полей состояние системы изменяется до такого $\psi_n(x,t)$, в котором среднее значение L не совпадает априори с каким-либо L_n, т.е. не определено. Если теперь выполнить разложение (5), т.е. осуществить измерение величины L, то получим в итоге

$$\psi_n(x,t) = \sum c_{mn}(t)\psi_m(x), \tag{10}$$

где

$$c_{mn}(t) = \int \bar{\psi}_m(x)\psi_n(x,t)\mathrm{d}x. \tag{11}$$

Согласно соотношению (9) вероятность перехода из состояния ψ_n в состояние ψ_m

$$P_{mn}(t) = |c_{mn}(t)|^2 = \left|\int \bar{\psi}_m(x)\psi_n(x,t)\mathrm{d}x\right|^2 \tag{12}$$

есть вероятность найти значение L_m в состоянии $\psi_n(x,t)$.

Если переход вызывается слабым воздействием $w(x,t)$, то решение уравнения Шрёдингера

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = O(\hat{H})\varphi + O(w(x,t))\psi \tag{13}$$

(описывающее конечное состояние $\psi_n(x,t)$ при $t > T$) может быть получено методом теории возмущений. А именно, разложим искомый вектор $\psi_m(x,t)$ по собственным векторам ψ_m оператора (невозмущённого) $O(H_0)$

$$\psi_n(x,t) = \sum c_{mn}(t)\psi_m(x) \exp\left\{-i\frac{E_m}{\hbar}t\right\}. \tag{14}$$

Подставляем (14) в (13), после чего умножаем на $\bar{\psi}_k(x) \exp\left\{+i\frac{E_k}{\hbar}t\right\}$ и интегрируем по конфигурационному пространству. В результате получаем (бесконечную) систему обыкновенных дифференциальных уравнений

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}c_{nk}(t)}{\mathrm{d}t} = \sum_m c_{mn}(t)w_{km}(t) \exp\left\{i\frac{E_k - E_m}{\hbar}t\right\}, \tag{15}$$

где

$$w_{km}(t) = \int \bar{\psi}_k(x)O(w(x,t))\psi_m(x)\mathrm{d}x, \tag{16}$$

а $w_{km} = \frac{E_k - E_m}{\hbar}$ — боровская частота перехода $E_m \to E_k$.

Начальные условия имеют вид

$$c_{mn}(0) = \delta_{mn}. \tag{17}$$

Вероятность перехода задаётся соотношением (12).

Метод теории возмущений позволяет в нулевом приближении (когда $w_{mn} = 0$) получить из (17)

$$c^{(0)}_{mn}(t) = \delta_{mn}. \tag{18}$$

Само уравнение (15) в первом приближении обретает вид

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}c^{(1)}_{km}}{\mathrm{d}t} = \sum_m w_{km}(t) \exp\left\{iw_{km}t\right\} c^{(0)}_{mn}(t) = w_{kn}(t)\exp\{iw_{kn}t\}. \tag{19}$$

Отсюда получаем

$$c^{(1)}_{kn}(t) = \frac{1}{i\hbar}\int\limits_0^t w_{kn}(\tau)\exp\{iw_{kn}\tau\}\mathrm{d}\tau + \delta_{kn}\left(= c^{(0)}_{kn}\right). \tag{20}$$

Ограничимся рассмотрением первого приближения в силу предполагаемой малости возмущения $O(w(x,t))$. Будем считать, что и для $t > T$ справедливо первое приближение $c^{(1)}_{kn}(t)$. Тогда интегральное воздействие возмущения $w(x,t)$ за всё время его действия приводит к окончательному значению первого приближения амплитуды вклада $\psi_k(x)$ в конечное состояние $\lim\limits_{t\to\infty} \psi_n(x,t)$

$$c^{(1)}_{kn} = \frac{1}{i\hbar}\int\limits_0^T w_{kn}(\tau)e^{iw_{kn}\tau} = \frac{1}{i\hbar}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} w_{kn}(\tau)e^{iw_{kn}\tau}\mathrm{d}\tau. \tag{21}$$

Вероятность перехода в первом приближении имеет вид

$$P^{(1)}_{kn} = \left|c^{(1)}_{kn}\right|^2. \tag{22}$$

Изложение первых двух пунктов данной работы следует рассуждениям работы [1].

3. Вероятности радиационных переходов в атомах щелочных металлов

В общепринятой квантовой механике вероятность того, что атом испытывает переход из состояния (nlm) в состояние $(n'l'm')$ и испустит в телесный угол $\mathrm{d}\Omega$ квант с направлением поляризации $\vec{e}_j$ задаётся выражением [2]

$$W_{\alpha\alpha'}\mathrm{d}\Omega = \frac{e^2 w^3_{\alpha\alpha'}}{2\pi\hbar c^3}\left|\vec{e}_j\langle\alpha|\vec{r}|\alpha'\rangle\right|^2\mathrm{d}\Omega.$$

Эта формула вытекает из вероятности перехода в единицу времени из состояния α в состояние α' в случае, если вектор поляризации фотона $\vec{e}_j$, а вылетает он в направлении $\vec{k}$ внутри $\mathrm{d}\Omega$, которая в таком случае задаётся выражением [2]

$$W_{\alpha\alpha'}(\vec{k},\vec{e}_j)\mathrm{d}\Omega = \frac{e^2\hbar w_{\alpha\alpha'}}{2\pi m^2 c^3}\left|D^{\vec{k},\vec{e}_j}_{\alpha\alpha'}\right|^2\mathrm{d}\Omega, \tag{23}$$

где

$$D^{\vec{k},\vec{e}_j}_{\alpha\alpha'} = \frac{i}{\hbar}\vec{p}^{\,\vec{k},\vec{e}_j}_{\alpha\alpha'} = \vec{e}_j\int\bar{\psi}_{\alpha'}e^{i\vec{k}\vec{r}}\vec{\nabla}\psi_\alpha\mathrm{d}\tau. \tag{24}$$

В дипольном приближении $e^{i\vec{k}\vec{r}} = 1$, так что

$$D^{\vec{k},e_j}_{\alpha\alpha'} = D^{\vec{e}_j}_{\alpha\alpha'} = \frac{i}{\hbar}\int\bar{\psi}_{\alpha'}\left(\vec{e}_j,\frac{\partial}{\partial\vec{r}}\right)\psi_\alpha\mathrm{d}\tau. \tag{25}$$

Выражение (25) можно переписать в виде

$$D^{\vec{e}_j}_{\alpha\alpha'} = \frac{m}{\hbar}w_{\alpha\alpha'}\int\bar{\psi}_{\alpha'}(\vec{r},\vec{e}_j)\psi_\alpha\mathrm{d}\tau, \tag{26}$$

из которого вытекает соотношение (23).

Случай 1) $m' = m$, тогда

$$(\vec{e}_z\vec{r})^{n'(l+1)m}_{nlm} = \sqrt{\frac{(l+1)^2-m^2}{(2l+3)(2l+1)}}R^{n'l+1}_{nl}, \tag{27}$$

$$(\vec{e}_z\vec{r})^{n'(l-1)m}_{nlm} = \sqrt{\frac{l^2-m^2}{(2l+1)(2l-1)}}R^{n'l-1}_{nl}, \tag{28}$$

где

$$R^{n'l'}_{nl} = \int\overline{R}_{n'l'}(r)R_{nl}(r)r^3\mathrm{d}r. \tag{29}$$

Остальные поляризации для $l' = l+1$ дают нулевой вклад, нулевые вклады получаются при $l' \neq l\pm 1$ для всех поляризаций.

Случай 2) $m' = m+1$, тогда

$$(\vec{e}_{x+iy}\vec{r})^{n'l+1,m+1}_{nlm} = \sqrt{\frac{(l+m+2)(l+m+1)}{(2l+3)(2l+1)}}R^{n'l+1}_{nl}, \tag{30}$$

$$(\vec{e}_{x+iy}\vec{r})^{n'l-1,m+1}_{nlm} = -\sqrt{\frac{(l-m)(l-m-1)}{(2l+1)(2l-1)}}R^{n'l-1}_{nl}. \tag{31}$$

Остальные поляризации для $l' = l\pm 1$ дают нулевые вклады, для $l' \neq l\pm 1$ все поляризации дают нулевые вклады.

Случай 3) $m' = m - 1$, тогда

$$(\vec{e}_{x-iy}\vec{r})_{nlm}^{n'l+1,m-1} = -\sqrt{\frac{(l-m+2)(l-m+1)}{(2l+3)(2l+1)}}R_{nl}^{n'l+1}, \tag{32}$$

$$(\vec{e}_{x-iy}\vec{r})_{nlm}^{n'l-1,m-1} = \sqrt{\frac{(l+m)(l+m-1)}{(2l+1)(2l-1)}}R_{nl}^{n'l-1}. \tag{33}$$

Остальные поляризации для $l' = l \pm 1$ дают нулевые вклады, для $l' \neq l \pm 1$ все поляризации дают нулевые вклады.

Случай 4) $m' \neq m + 0, \pm 1$, тогда для всех l' все поляризации дают нулевые вклады.

Это следствие свойств сферических функций.

Воспользуемся формулой (23) для вероятности перехода $\alpha \to \alpha'$ с испусканием кванта $(\vec{k}, \vec{e}_j)$ в общепринятой квантовой механике, чтобы получить аналогичную вероятность в квантовой механике Курышкина.

Формула (23) и предшествующая ей формула (26) были получены в предположении малости взаимодействия $W(\vec{r}, t)$ оптического электрона с фотоном и применимости метода теории возмущения к возмущению $O(w(\vec{r}, t))$

$$O(w(\vec{r}, t)) = O\left(-\frac{e}{mc}\vec{p}\vec{A}\right) = O\left(-\frac{e}{mc}\vec{p}\vec{e}_{\rho\vec{k}}\left\{a_{\rho\vec{k}}e^{i\vec{k}\vec{r}} + \vec{a}_{\rho\vec{k}}e^{-i\vec{k}\vec{r}}\right\}\right). \tag{34}$$

Здесь выражение V в $O(V)$ зависит от элементов электрона и от параметров фотонов. КМК осуществляет свёртку в $O(V)$ по фазовому пространству электрона, поэтому

$$\begin{aligned} O(W(\vec{r}, t)) = -\frac{e}{mc}O(\vec{p})\vec{e}_{\rho\vec{k}}\left\{a_{\rho\vec{k}}e^{-ikr}\right\} = \\ = \left\{\sum_k a_k^2 O_k(\vec{p})\right\}\vec{e}_{\rho\vec{k}}\left(-\frac{e}{mc}\right)\left\{a_{\rho\vec{k}}e^{-ikr}\right\} = \\ \left(\hat{\vec{p}} + \sum_k a_k^2 \langle\vec{p}\rangle_k\right)\vec{e}_{\rho\vec{k}}\left(-\frac{e}{mc}\right)\left\{a_{\rho\vec{k}}e^{-ikr}\right\}. \end{aligned} \tag{35}$$

Вычисления $\langle\vec{p}\rangle_k$ с помощью пяти вспомогательных функций Штурма дали результат $\langle\vec{p}\rangle_1 = \langle\vec{p}\rangle_2 = \langle\vec{p}\rangle_k = \langle\vec{p}\rangle_4 = \langle\vec{p}\rangle_5 = \vec{0}$. Следовательно,

$$O(w(\vec{r}, t)) = w(\vec{r}, t) \tag{36}$$

и переходные вероятности в КМК (в данном приближении) совпадают с переходными вероятностями в ОКМ.

Теперь обратим внимание на тот факт, что спектральные волновые функции оптического электрона в атоме щелочного металла являются линейными комбинациями базисных штурмовских функций [3]

$$\begin{aligned} \psi_1(\vec{r}) &= \sum C_{nlm}^1 S_{nl}\left(\frac{r}{b_{nr}^1}\right)Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \\ &\vdots \\ \psi_5(\vec{r}) &= \sum C_{nlm}^5 S_{nl}\left(\frac{r}{b_{nr}^5}\right)Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \end{aligned} \tag{37}$$

и т.д.

Из этого представления следует общее выражение для вероятности перехода из состояния α в состояние β с испусканием кванта с поляризацией $\vec{e}_\rho$ в направлении $\vec{k}$

$$\mathrm{d}W_{\rho\vec{k}}(\alpha,\beta)=\frac{e^2w^3}{2\pi\hbar c^3}\left|\vec{e}_{\rho k}\langle\psi_\alpha|\vec{r}|\psi_\beta\rangle\right|^2. \tag{38}$$

Разложим выражение под знаком модуля в (38) по штурмовским функциям

$$\vec{e}_{\rho k}<\sum C^{\alpha}_{nlm}\sum \bar{C}^{\beta}_{pqs}\langle nlm|\vec{r}|pqs\rangle=\sum_{nlm}C^{\alpha}_{nlm}\sum_{pqs}\bar{C}^{\beta}_{pqs}\langle nlm|\vec{e}_{\rho\vec{k}}\vec{r}|pqs\rangle. \tag{39}$$

Формулы (27)–(33) для ненулевых матричных элементов $\langle nlm|\vec{e}_j\vec{r}|pqs\rangle$ позволяют в явном виде выразить элемент (39) для вычисления переходной вероятности (38) с последующим суммированием по поляризациям.

Распишем сумму (39) по вкладам разных поляризаций

$$\begin{aligned}\vec{e}_{\rho\vec{k}}\sum\sum\langle nlm|\vec{r}|pqs\rangle\rangle&=\sum C^{\alpha}_{nlm}\sum\bar{C}^{\beta}_{pqs}\langle nlm|z|pqs\rangle+\\&+\sum C^{\alpha}_{nlm}\sum\bar{C}^{\beta}_{pqs}\langle nlm|x+iy|pqs\rangle+\sum C^{\alpha}_{nlm}\sum\bar{C}^{\beta}_{pqs}\langle nlm|x-iy|pqs\rangle\end{aligned} \tag{40}$$

и отметим, что для любых двух фиксированных троек (nlm) и (pqs), согласно (27)–(33), только одна поляризация даёт импульсный вклад.

Если ни одно из направлений в пространстве не выделено каким-либо внешним возмущением (в силу анизотропии некоторая изолированность поля остова щелочного металла, действующего на оптический электрон, присутствует), то атом может с равной вероятностью находиться в любом из $\alpha=(\alpha_r\alpha_\vartheta\alpha_\varphi)$-состояний. Поэтому вероятность перехода с уровня $(\alpha_r\alpha_\vartheta)$ на уровень $(\beta_r\beta_\vartheta)$ можно получить, просуммировав (38) по β_φ и усреднив по α_φ (т.е. просуммировав по α_φ и разделив на $2\alpha_\vartheta+1$)

$$\mathrm{d}W_{\rho\vec{k}}(\alpha_r,\alpha_\vartheta;\beta_r,\beta_\vartheta)=\frac{w^3e^2}{2\pi\hbar c^3}\frac{1}{2\alpha_\vartheta+1}\sum_{\alpha_\vartheta,\beta_\varphi}\left|\vec{e}_{\rho\vec{k}}\langle\alpha|\vec{r}|\beta\rangle\right|^2. \tag{41}$$

Подставив (40) в (41), получаем очень сложное выражение для вероятности (41). Из указанной вероятности вычисляется безразмерная величина: сила осциллятора $f(\alpha_r,\alpha_\vartheta;\beta_r,\beta_\vartheta)$ перехода $(\alpha_r\alpha_\vartheta)\to(\beta_r,\beta_\vartheta)$

$$-f(\alpha_r,\alpha_\vartheta;\beta_r,\beta_\vartheta)=\frac{2mw_{\alpha\beta}}{3\hbar}\frac{1}{2\alpha_\vartheta+1}\sum_{\alpha_\varphi,\beta_\varphi}|\langle\alpha|\vec{r}|\beta\rangle|^2. \tag{42}$$

Можно также вычислить силу линий перехода

$$S(\alpha_r,\alpha_\vartheta;\beta_r,\beta_\vartheta)=\sum_{\alpha_\varphi,\beta_\varphi}|\langle\alpha|\vec{r}|\beta\rangle|^2e^2. \tag{43}$$

Здесь учтено, что

$$\sum_{\alpha_\varphi,\beta_\varphi}|\langle\alpha|x|\beta\rangle|^2=\sum_{\alpha_\varphi,\beta_\varphi}|\langle\alpha|y|\beta\rangle|^2=\sum_{\alpha_\varphi,\beta_\varphi}|\langle\alpha|z|\beta\rangle|^2=\frac{1}{3}\sum_{\alpha_\varphi,\beta_\varphi}|\langle\alpha|\vec{r}|\beta\rangle|^2.$$

4. Заключение

Приведённые в разделе 3 формулы разложения по штурмовским функциям позволяют вычислять вероятности радиационных переходов и связанных с ними сил осцилляторов и сил линий перехода простыми алгебраическими операциями с матричными элементами $\langle nlm|z|pqs\rangle$, $\langle nlm|x+iy|pqs\rangle$ и $\langle nlm|x-iy|pqs\rangle$. Последние могут быть вычислены аналитически с помощью программного комплекса QDF, разработанного на базе Maple в соавторстве с Севастьяновым Л.А. и Третьяковым Н.П. [4]. Первые численные эксперименты продемонстрировали вычислительную эффективность предлагаемого метода вычисления вероятностей радиационных переходов в модели квантовой механики с неотрицательной квантовой функцией распределения. Подробный анализ результатов численных экспериментов и их сравнение с экспериментальными данными составит отдельную публикацию, которая в настоящий момент готовится к печати.

Литература

1. *Блохинцев Д. И.* Основы квантовой механики. — М.: Наука, 1976.
2. *Бете Г., Солпитер Е.* Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. — М.: Физматгиз, 1960.
3. *Zorin A. V., Sevastianov L. A.* Hydrogen-Like Atom with Nonnegative Quantum Distribution Function // Phys. Atom. Nucl. — Vol. 70, No 4. — 2007. — Pp. 792–799.
4. *Zorin A. V., Sevastianov L. A., Tretyakov N. P.* Computer Modelling of Hydrogen-Like Atoms in Quantum Mechanics with Nonnegative Distribution Function // Progr. and Comp. Software. — Vol. 33, No 2. — 2007. — Pp. 94–104.

UDC 530.145; 539.17

Transition Probabilities in Quantum Mechanics of Kuryshkin

A. V. Zorin

Computational Physics Research Laboratory
Peoples' Friendship University of Russia
6, Miklukho–Maklaya str., Moscow, Russia, 117198

The method of calculating probabilities of radiation transitions in hydrogen-like atoms in quantum mechanics with nonnegative distribution function is proposed. Galerkin method using Sturmian functions of the hydrogen atom as basis functions allows to reduce the computations to algebraic operations with matrix elements calculated analitically.