Moderne Theoretische Physik III (TP)

Vorlesung 5

Kirill Melnikov
TTP KIT
May 2, 2024

5 Relativistisches Wassersfoffatom

In dieser Vorlesung diskutieren wir über das Wasserstoffatom. Die relativistische Effekte beschreiben wir mit Hilfe von Diracscher Gleichung. Diracsche Gleichung für ein freies Elektron lautet[1]

$$(i\gamma^\mu \partial_\mu - m)\,\psi = 0, \tag{5.1}$$

wobei ψ eine vier-komponentige Wellenfunktion ist.

Um Elektron im Atom zu beschreiben, nehmen wir an dass der Kern des Atoms elektrisches Feld erzeugt. Dieses Feld beschreiben wir mit Hilfe vom folgenden Vektorpotential

$$A^\mu(t,\vec{r}) = \left(-\frac{Ze_p}{4\pi r}, \vec{0}\right), \tag{5.2}$$

wo e_p die elektrische Ladung des Protons and Z die Zahl von Protonen im Kern sind. Diracsche Gleichung im externen Feld lautet

$$(i\gamma^\mu\,(\partial_\mu - ieA_\mu) - m)\,\psi = 0, \tag{5.3}$$

wobei e die elektrische Ladung des Elektrons ist (sodass $e_p = -e$). Wir schreiben diese Gleichung so um

$$\left(i\gamma^0\partial_0 + i\vec{\gamma}\cdot\vec{\nabla} + \gamma^0\ e\,A_0 - m\right)\psi = 0. \tag{5.4}$$

Um die Schrödinger Gleichung

$$i\partial_0\psi = H_D\psi, \tag{5.5}$$

aus Gl. (5.4) zu erzeugen, multiplizieren wir Gl.(5.5) mit γ_0 von links, und benutzen $\gamma_0^2 = 1$. Wir erhalten dann Gl. (5.4) mit dem Hamiltonoperator

$$H_D = \vec{\alpha}\cdot\vec{p} + \beta m - \frac{Z\alpha}{r}, \tag{5.6}$$

wobei $\vec{p} = -i\vec{\nabla}$ der Impulsoperator, $\alpha = e^2/(4\pi)$ die Finestrukturekonstante, $\beta = \gamma_0$ und $\vec{\alpha} = \gamma_0\vec{\gamma}$ sind. In Diracscher Darstellung, sehen diese Matrizen so aus

$$\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \qquad \vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \tag{5.7}$$

[1] Wir benutzen relativistische Einheiten sodass $\hbar$ und c gleich eins sind.

wobei $\vec{\sigma}$ ein Vektor von Pauli-Matrizen ist.

Unser Ziel ist es, Gl. (5.5) für gebundene Zustände zu lösen. In diesem Zusammenhang merken wir, dass das Potential $-Z\alpha/r$ kugelsymmetrisch ist. Im nichtrelativistischen Fall, würde es bedeuten dass der Bahndrehimpuls des Elektrons $\vec{L} = [\vec{r} \times \vec{p}]$ mit dem Hamiltonoperator kommutiert, und dass wir gleichzeitig H_D und $\vec{L}^2$ diagonalisieren können.

Wir werden jetz überprüfen ob dieses Feature auch im relativistischen Fall vorhanden ist. Wir finden

$$[\vec{L}, H_D] = [\vec{L}, \vec{\alpha} \cdot \vec{p}] = i\vec{\alpha} \times \vec{p}, \tag{5.8}$$

wobei wir übliche Vertauschungsrelationen

$$[L_k, p_i] = i\epsilon_{kij} p_j, \tag{5.9}$$

benutzt haben. Es folgt, dass der Bahndrehimpulsoperator $\vec{L}$ mit dem Hamiltonoperator H_D *nicht* kommutiert und, deswegen ist der Bahndrehimpuls nicht erhalten.

Wir berechnen dann den Kommutator des Spinoperators

$$\vec{\Sigma} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \vec{\sigma} & 0 \\ 0 & \vec{\sigma} \end{pmatrix}, \tag{5.10}$$

mit H_D. Wir finden

$$[\vec{\Sigma}, H_D] = i(\vec{p} \times \vec{\alpha}). \tag{5.11}$$

Es folgt das der Gesamtdrehimpulsoperator

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{\Sigma}, \tag{5.12}$$

mit dem Hamiltonoperator H_D kommutiert

$$[\vec{J}, H_D] = 0. \tag{5.13}$$

Weil $\vec{J}$ mit H_D kommutiert, können wir die Wellenfunktionen als Eigenfunktionen von Operatoren $\vec{J}^2, J_z$ uns $\vec{L}^2$ and $\vec{\Sigma}^2$ wählen.

Um die Schrödinger Gleichung

$$H_D\psi = E\psi, \tag{5.14}$$

zu vereinfachen, schreiben wir die vier-komponentige Wellenfunktion ψ als

$$\psi = \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix}, \tag{5.15}$$

wobei ϕ and χ zwei-komponentige Spinoren sind. Aus Gl. (5.14,5.6) folgen zwei Gleichungen

$$\begin{aligned} \left(E - m + \frac{Z\alpha}{r}\right)\phi &= \vec{\sigma}\cdot\vec{p}\,\chi, \\ \left(E + m + \frac{Z\alpha}{r}\right)\chi &= \vec{\sigma}\cdot\vec{p}\,\phi. \end{aligned} \tag{5.16}$$

Falls ψ einem Zustand mit bestimmen Quantenzahlen j und $j_z = m$ entspricht, sollen ϕ and χ auch die Zustände mit gleichen j and j_z beschreiben. Einen Zustand mit bestimmten j and j_z sollen wir aus einem Zustand mit Bahndrehimpuls l und einen Zustand mit dem Spin $1/2$ konstruieren. Für gefixten Drehimpuls j, gibt es zwei Möglichkeiten für Bahndrehimpuls: $l = j + 1/2$ and $l' = j - 1/2$, sodass $l - l' = 1$.

Aus Gl. (5.16) folgt dass Spinoren ϕ and χ entgegengesetzte räumliche Paritäte haben, weil unter Paritätstransformation $\vec{p} \to -\vec{p}$ und $\vec{\sigma} \to \vec{\sigma}$ rübergehen. Räumliche Parität eines Zustands mit bestimmten Bahndrehimpuls l ist $(-1)^l$; deswegen, wenn ϕ die Bahndrehimpulsquantenzahl l hat, muss χ die Bahndrehimpulsquantenzahl $l' = l \pm 1$ haben.

Wir schreiben $\phi(r)$ als

$$\phi = F(r)\Omega_{l,jm}(\vec{n}), \tag{5.17}$$

wobei $\Omega_{l,jm}$ zwei-komponentige Eigenfunktion von $\vec{J}^2, J_z$ und $\vec{L}^2$ and $\vec{s}^2$ ist. Dann, es ist günstig $\chi(r)$ als

$$\chi = G(r)(\vec{\sigma}\cdot\vec{n})\Omega_{l,jm}(\vec{n}), \tag{5.18}$$

zu schreiben.

Die Funktion $(\vec{\sigma}\cdot\vec{n})\Omega_{l,jm}(\vec{n})$ ist die Eigenfunktion von J^2, J_z and $\vec{s}^2$ und, weil ihr Parität das Gegenteil von Parität der Funktion $\Omega_{l,jm}(\vec{n})$ ist, bedeutet das, dass die Funktion χ die Eigenfunktion von $\vec{L}^2$ mit dem Eigenwert l' ist, welcher sich von l bei ± 1 unterscheidet. .

Wir betrachten die erste Gleichung in Gl. (5.16) und fokussieren uns auf die rechte Seite. Dann, finden wir

$$\vec{\sigma}\cdot\vec{p}\,\chi = (\vec{\sigma}\cdot\vec{p})(\vec{\sigma}\cdot\vec{r})\frac{G(r)}{r}\Omega_{l,jm}(\vec{n}). \tag{5.19}$$

Es ist einfach zu zeigen dass

$$(\vec{\sigma}\cdot\vec{p})(\vec{\sigma}\cdot\vec{r}) = \vec{p}\cdot\vec{r} - i\vec{L}\cdot\vec{\sigma} = -i\left(3 + \vec{r}\cdot\vec{\nabla} + \vec{L}\cdot\vec{\sigma}\right), \tag{5.20}$$

gilt. Um diesen Ausdruck weiter zu vereinfachen, merken wir dass

$$\vec{L}\cdot\vec{\sigma} = \vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{s}^2. \tag{5.21}$$

Es folgt

$$\vec{L}\cdot\vec{\sigma}\,\Omega_{l,jm} = \left(j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}\right)\,\Omega_{l,jm}. \tag{5.22}$$

Wir berechnen dann

$$\vec{r}\cdot\vec{\nabla}\,\frac{G(r)}{r}\Omega_{l,jm}(\vec{n}) = \left(\frac{\mathrm{d}G(r)}{\mathrm{d}r} - \frac{G}{r}\right)\Omega_{l,jm}(\vec{n}), \tag{5.23}$$

wo wir die Tatsache benutzt haben dass

$$\vec{r}\cdot\vec{\nabla}\,\Omega_{l,jm}(\vec{n}) = 0, \tag{5.24}$$

ist. Demzufolge, finden wir

$$(\vec{\sigma}\cdot\vec{p})\,\chi = -i\left[\frac{\mathrm{d}G(r)}{\mathrm{d}r} + (1-\nu)\frac{G(r)}{r}\right]\Omega_{l,jm}(\vec{n}), \tag{5.25}$$

wobei

$$\nu = -1 - \left(j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}\right) = \left\{\begin{array}{cl} -1-l, & j = l+1/2; \\ l, & j = l-1/2. \end{array}\right. \tag{5.26}$$

Die Ausdrücke in Gl. (5.26) können wir so zusammenfassen

$$|\nu| = j + 1/2. \tag{5.27}$$

Ähnliche Berechnung können wir für die zweite Gleichung in Gl. (5.16) durchführen. Schließlich, finden wir

$$i\left(E - m + \frac{Z\alpha}{r}\right)F(r) = \frac{\mathrm{d}G(r)}{\mathrm{d}r} + (1-\nu)\frac{G}{r},$$
$$i\left(E + m + \frac{Z\alpha}{r}\right)G(r) = \frac{\mathrm{d}F(r)}{\mathrm{d}r} + (1+\nu)\frac{F}{r}. \tag{5.28}$$

Um diese Gleichungen weiter zu vereinfachen, schreiben wir

$$F(r) = \frac{f(r)}{r}, \quad G(r) = -i\frac{g(r)}{r}, \tag{5.29}$$

setzen diese Ansätze in Gl. (5.28) an und erhalten

$$\left(E - m + \frac{Z\alpha}{r}\right)f(r) = -\left(g' - \frac{\nu g}{r}\right),$$
$$\left(E + m + \frac{Z\alpha}{r}\right)g(r) = \left(f' + \frac{\nu f}{r}\right). \tag{5.30}$$

Es ist günstig diese Gleichungen mit Hilfe von einheitloser Variable ρ,

$$\rho = \kappa r, \quad \kappa = \sqrt{m^2 - E^2}, \tag{5.31}$$

umzuschreiben. Für ein gebundenes Elektron, E ist kleiner als m; deswegen ist κ reel. Wir erhalten

$$\left(-\xi + \frac{Z\alpha}{\rho}\right)f(\rho) = -\left(g' - \frac{\nu g}{\rho}\right),$$
$$\left(\xi^{-1} + \frac{Z\alpha}{\rho}\right)g(\rho) = \left(f' + \frac{\nu f}{\rho}\right), \tag{5.32}$$

wobei

$$\xi = \sqrt{\frac{m-E}{m+E}}, \tag{5.33}$$

und f' und g' die Ableitungen nach ρ beschreiben.

Um diese Gleichungen zu lösen, machen wir genau das, was in der nichtrelativistischen Quantenmechanik gemacht wurde. Als erster Schritt sollen wir das asymptotische Verhalten der Funktionen $f(\rho)$ und $g(\rho)$ für $\rho \to 0$ und

$\rho \to \infty$ bestimmen, und die Randbedingugen für Differentialgleichungen zu formulieren.

Wir fangen an mit dem Limit $\rho \to \infty$. In diesem Limit erhalten wir aus Gl. (5.32)

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}\rho} &= \xi f(\rho), \\ \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\rho} &= \xi^{-1} g(\rho). \end{aligned} \tag{5.34}$$

Wir leiten dann die zweite Gleichung noch einmal ab, benutzen die erste Gleichung um die Ableitung von g zu eliminieren, und erhalten

$$\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}\rho^2} = f(\rho). \tag{5.35}$$

Die allgemeine Lösung dieser Gleichung lautet

$$f(\rho) = f_a e^{\rho} + f_b e^{-\rho}. \tag{5.36}$$

Genau wie im nichtrelativistischen Fall, wollen wir für gebundene Zustände Lösungen finden, die normierbar sind. Das bedeutet dass keine zunehmende e-Funktionen bei $\rho \to \infty$ erlaubt sind. Dann, fordern wir dass die Funktionen f und g fogende Limits haben

$$\lim_{\rho \to \infty} f(\rho) \sim e^{-\rho}, \quad \lim_{\rho \to \infty} g(\rho) \sim e^{-\rho}. \tag{5.37}$$

Das andere Limit ist $\rho \to 0$; aus Gl. (5.32) erhalten wir in diesem Fall

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}\rho} - \frac{\nu}{\rho} g + \frac{Z\alpha}{\rho} f = 0, \\ \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\rho} + \frac{\nu}{\rho} f - \frac{Z\alpha}{\rho} g = 0. \end{aligned} \tag{5.38}$$

Um diese Gleichungen zu lösen, machen wir einen Ansatz

$$g = g_0 \rho^{\gamma}, \quad f = f_0 \rho^{\gamma}, \tag{5.39}$$

wobei g_0, f_0 und γ drei Konstanten sind. Diese Konstanten sollen wir bestimmen. Wir setzen obige Ausdrücke in Gl. (5.38) an und finden folgendes System der lineare Gleichungen

$$\begin{pmatrix} \gamma - \nu & Z\alpha \\ -Z\alpha & \gamma + \nu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} g_0 \\ f_0 \end{pmatrix} = 0. \tag{5.40}$$

Diese Gleichungen ergeben nichttriviale Lösungen nur, wenn die Determinante der Matrix eine Null ist. Es folgt

$$\gamma = \sqrt{\nu^2 - (Z\alpha)^2}. \tag{5.41}$$

Es ist zu merken dass es auch andere Lösung für γ gibt, $\gamma = -\sqrt{\nu^2 - (Z\alpha)^2}$. Allerdings, für diesen γ-Wert sind die Wellenfunktionen zu singulär bei $\rho = 0$ um normierbar zu sein.

Aufgrund dem asymptotischen Verhalten der Funktionen f und g bei $\rho = 0$ und $\rho = \infty$, schreiben wir die Ansätze

$$f(\rho) = e^{-\rho}\rho^{\gamma} u(\rho), \quad g(\rho) = e^{-\rho}\rho^{\gamma} w(\rho). \tag{5.42}$$

Die neue Funktionen $u(\rho)$ und $w(\rho)$ können wir als eine Taylor-Reihe bei $\rho = 0$ darstellen. We erhalten dann

$$u(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} u_k \rho^k, \quad w(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} w_k \rho^k, \tag{5.43}$$

Wir setzen diese Ausdrücke in Gl. (5.32) an, und finden (für $k \geq 1$)

$$\begin{pmatrix} -Z\alpha & (\gamma - \nu + k) \\ \gamma + \nu + k & Z\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_k \\ w_k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \xi & 1 \\ 1 & \xi^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{k-1} \\ w_{k-1} \end{pmatrix} \tag{5.44}$$

Gl. (5.44) ist eigenartig weil Determinante der Matrix auf die rechte Seite Eine Null ist. Diese Matrix hat zwei Eigenwerte, 0 und 2, und zwei Eigenvektoren

$$\vec{\eta}_0 = \begin{pmatrix} -\xi^{-1} \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \vec{\eta}_2 = \begin{pmatrix} \xi^{-1} \\ 1 \end{pmatrix}. \tag{5.45}$$

Um diese Beobachtung zu benutzen, machen wir Folgendes. Als erstens, multiplizieren wir beide Seiten der Gl. (5.44) mit dem transponierten Vektor $\vec{\eta}_0$ von Links. Wir erhalten

$$(-\xi^{-1},\ 1) \begin{pmatrix} -Z\alpha & (\gamma - \nu + k) \\ \gamma + \nu + k & Z\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_k \\ w_k \end{pmatrix} = 0, \tag{5.46}$$

weil die rechte Seite verschwindet. Die obige Gleichung gibt ein Verhältnis zwischen u_k und w_k. Wir vereinfachen Gl. (5.46) und erhalten

$$\left(\xi^{-1} Z\alpha + (\gamma + \nu + k)\right) u_k = \left(-Z\alpha + \xi^{-1}(\gamma - \nu + k)\right) w_k. \tag{5.47}$$

Als nächster Schritt, untersuchen wir die Koeffizienten u_k and w_k in dem Limit $k \to \infty$. In diesem Limit, können wir Gl.. (5.44) so schreiben

$$\begin{pmatrix} u_k \\ w_k \end{pmatrix} = \frac{1}{k} \hat{X} \begin{pmatrix} u_{k-1} \\ w_{k-1} \end{pmatrix}, \tag{5.48}$$

wo

$$\hat{X} = \begin{pmatrix} 1 & \xi^{-1} \\ \xi & 1 \end{pmatrix}. \tag{5.49}$$

Ähnlich dem, was woher diskutiert wurde , ist die Determinante der Matrix X eine Null, und es zwei Eigenwerte ($\lambda = 0$ und $\lambda = 2$) gibt. Ferner, es ist einfach zu sehen dass

$$X^n = 2^{(n-1)} X. \tag{5.50}$$

Demzufolge leiten wir aus Gl. (5.47) das asymptotische Verhalten der Koeffizienten u_k and w_k her,

$$\begin{pmatrix} u_k \\ w_k \end{pmatrix} = \frac{2^k}{k!} X \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}, \tag{5.51}$$

wobei (a, b) Randbedingungen beschreiben.

Falls wir diese Ausdrücke in Gl. (5.43) ansetzen, folgt es dass die Funktionen u and w bei $\rho \to \infty$ eine zunehmende e-Funktion $e^{2\rho}$ enthalten. Das ist aber nicht akzeptabel weil dann $f(\rho) \sim e^{\rho}$ und $g(\rho) \sim e^{\rho}$ bei $\rho \to \infty$ und die Lösungen nicht normierbar sind.

Dieses Problem existiert nicht, falls die rechte Seite der Gl. (5.44) für eine endliche k eine Null ist. Dass passiert falls $f$ür eine $k - 1 = n$

$$\begin{pmatrix} u_n \\ w_n \end{pmatrix} \sim \vec{\eta}_0. \tag{5.52}$$

Wir finden

$$\xi u_n = -w_n. \tag{5.53}$$

Außerdem, aus Gl. (5.47) folgt es, dass u_k and w_k für alle k-Werte abhängig sind. Dann, finden wir aus Gl. (5.53, 5.47) dass

$$\left(\xi^{-1}Z\alpha+\gamma+\nu+n\right)=-\xi\left(-Z\alpha+\xi^{-1}(\gamma-\nu+n)\right). \tag{5.54}$$

Wir schreiben diese Gleichung als eine quadratische Gleichung für ξ um, und erhalten

$$\xi^2-\frac{2(\gamma+n)}{Z\alpha}-1=0. \tag{5.55}$$

Wir lösen diese Gleichung nach ξ und finden der energie E des gebundenen Elektrons im wasserstoffartigen Atom

$$E(n,j)=\frac{m}{\sqrt{1+\frac{(Z\alpha)^2}{\left(\sqrt{\nu^2-(Z\alpha)^2}+n\right)^2}}}, \tag{5.56}$$

wobei $|\nu|=j+1/2$ und $n\geq 0$.[2]

Es folgt dass die Energie-Levels des wasserstoffartigen Atoms von n und j abhängig sind. Das ist ein wichtige Unterschied zum nichtrelativistichen Fall, wo die Energie-Levels nur von Hauptquantenzahl $N=n+l$ abhängen.

Im Grundzustand des Atoms ist $j=1/2$, $\nu=1$ un $n=0$. Die Energie des Grundzustandes ist dann

$$E_{\text{grund}}=m\sqrt{1-(Z\alpha)^2}. \tag{5.57}$$

Das einzigartiges Feature dieser Gl. (5.56) ist dass für $Z\alpha>1$ E_{grund} *komplex* ist. Komplexe Energie-Wert bedeutet dass das Quantenzustand *nicht stabil* ist. Falls $E=E_r-i\Gamma/2$, finden wir

$$|\psi(t,r)|^2\sim e^{-\Gamma t}\to 0,\quad \text{bei } t\to\infty. \tag{5.58}$$

Physikalisch, bedeutet dass das folgendes Zerfallsprozess staff findet

$$A_Z\to A_{Z-1}+e^+. \tag{5.59}$$

Die Ladung des neuen Atoms ist reduziert und das Positron rausfliegt.

[2] Die Quantenzahl n ist analog zur "radialen" Quantumzahl n_r im nicht-relativistischen Fall.