RQM Solving Hydrogen Atom

Haoting Xu, Zhenjie Liu

December 25, 2019

https://github.com/HaotingXu/seminar_lec

Runge-Lenz Vector

$$K = \gamma^0 \vec{\Sigma} \cdot \vec{L} + \gamma^0$$

简要回顾

狄拉克方程

$$\left(i\gamma^{\mu}\partial_{\mu} - m1_4\right)\psi = 0$$

哈密顿量

$$\hat{H} = i\partial_t = \vec{\alpha}\cdot\vec{p} + \beta m + V(r)$$

其中

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} & \sigma_i \\ \sigma_i & \end{pmatrix}, \beta = \begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix}$$

我们今天要求解 $\hat{H}\psi = E\psi$。

Runge-Lenz Vector

我们定义 Runge-Lenz 矢量

$$K = \gamma^0(\Sigma_i L_i + 1)$$

作为小练习，试证明 $[K, H] = 0$, $[K, J] = 0$。

对易关系的证明

$$
\begin{aligned}
[K,H] &= [\gamma^0\Sigma_i\epsilon_{ijk}x_jP_k, \alpha_mP_m+\gamma^0m] \\
&= [\gamma^0\Sigma_i\epsilon_{ijk}x_jP_k, \alpha_mP_m] + P_m[\gamma^0, \alpha_m]
\end{aligned}
$$

计算第一项

$$
\begin{aligned}
[\gamma^0\Sigma_i\epsilon_{ijk}x_jP_k, \alpha_mP_m] &= \gamma^0\alpha_m\Sigma_i\epsilon_{ijk}P_k[x_j, P_m] \\
&= i\gamma^0\Sigma_i\epsilon_{ijk}\alpha_jP_k \\
&= i\gamma^0P_{k\epsilon_{ijk}}\begin{pmatrix} & \delta_{ij}+i\epsilon_{ijm}\sigma_m \\ \delta_{ij}+i\epsilon_{ijm}\sigma_m & \end{pmatrix} \\
&= -\gamma^0P_k\begin{pmatrix} & 2\sigma_k \\ 2\sigma_k & \end{pmatrix}
\end{aligned}
$$

对易关系的证明

计算第二项

$$P_m[\gamma^0, \alpha_m] = P_k \begin{pmatrix} 0 & 2\sigma_k \\ -2\sigma_k & 0 \end{pmatrix}$$

故得到 $[K, H] = 0$。再来考虑 $[K, J]$,

$$\begin{aligned}
[K, J] &= [\gamma^0(\Sigma_i L_i + 1), L_j + \frac{1}{2}\Sigma_j] \\
&= \gamma^0 \Sigma_i [L_i, L_j] + \frac{1}{2}\gamma^0 [\Sigma_i, \Sigma_j] L_i \\
&= i\gamma^0 \epsilon_{ijk} (\Sigma_i L_k + \Sigma_k L_i) \\
&= 0
\end{aligned}$$

量子数

假设 K 的本征值为 κ，即 $K\psi = \kappa\psi$，则现在描述一个态需要四个量子数

$$|n, j, m_j, \kappa\rangle$$

普通的量子力学描述氢原子的态

$$|n, l, m_l, m_s\rangle$$

可见 κ 或多或少取代了 l 的地位，现在我们来看看 κ 和 l 具体有什么关系。

$\mathcal{K}$

我们来计算 K^2

$$
\begin{aligned}
K^2 &= \gamma^0(\Sigma_i L_i + 1)\gamma^0(\Sigma_j L_j + 1) \\
&= \Sigma_i L_i \Sigma_j L_j + 2\Sigma_i L_i + 1 \\
&= L_i L_j(\delta_{ij} + i\epsilon_{ijk}\Sigma_k) + 2\Sigma_i L_i + 1
\end{aligned}
$$

其中

$$
\begin{aligned}
\epsilon_{ijk} L_i L_j &= \frac{1}{2}(\epsilon_{ijk} L_i L_j + \epsilon_{jik} L_j L_i) \\
&= \frac{1}{2}\epsilon_{ijk}[L_i, L_j] \\
&= \frac{i}{2}\epsilon_{ijk}\epsilon_{ijm} L_m \\
&= \frac{i}{2}(\delta_{jj}\delta_{km} - \delta_{jm}\delta_{kj}) L_m \\
&= i L_k
\end{aligned}
$$

κ

于是有

$$K^2 = L^2 + \Sigma_i L_i + 1$$

对比

$$\begin{aligned} J^2 &= \left(L^2 + \Sigma_i L_i + \frac{\Sigma_i \Sigma_i}{4}\right) \\ &= L^2 + \Sigma_i L_i + \frac{3}{4} \end{aligned}$$

所以有 $J^2 = K^2 - \frac{1}{4}$，故有 $\kappa^2 = j^2 + j + \frac{1}{4}$，最终得到

$$\kappa = \pm\left(j + \frac{1}{2}\right)$$

可见 κ 的行为挺像以前的 L^2 的，那么 L^2 发生了什么呢?

角动量算符

因为 $L^2 = J^2 - \sigma_i L_i - 3/4$，所以要求得 L 需要先求得 $\sigma_i L_i$，注意到 K 的定义，有

$$K\psi = \begin{pmatrix} \sigma_i L_i + 1 & 0 \\ & -\sigma_i L_i - 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} = \pm(j + \frac{1}{2}) \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix}$$

得到

$$\sigma_i L_i \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \pm(j + \frac{1}{2} \mp 1)\psi_A \\ \mp(j + \frac{1}{2} \pm 1)\psi_B \end{pmatrix}$$

代入角动量的公式得到

$$L^2 \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (j^2 + j \pm j \pm \frac{1}{2} + \frac{1}{4})\psi_A \\ (j^2 + j \mp j \mp \frac{1}{2} + \frac{1}{4})\psi_B \end{pmatrix}$$

角动量算符

和以前 $l=j\pm\frac{1}{2}$ 的对比

$$l(l+1)=j^2+j\pm j\pm\frac{1}{2}+\frac{1}{4}$$

正好就是上面的结果。但是注意，角动量对于正能量和负能量的态其本征值已经不同，分别记为 l_A, l_B。这取决于 κ 的值，κ 取正，则 $l_A=j+\frac{1}{2}, l_B=j-\frac{1}{2}$，如果 κ 取负，则 l_A, l_B 反过来取。

Raidal Equation

分离变量法

求解方程的一般步骤

现在我们万事俱备，终于可以来解方程了，我们来回顾一下原子物理中学习到的解方程的一般步骤

- 写出方程。
- 写出通解。
- 边界条件定系数之间的关系。
- 求得能量本征值。

这里和这个步骤大同小异，我们开始吧。这一小节讲如何写出径向方程。

狄拉克方程

记 $\psi = (\psi_A, \psi_B)^T$，能量本征值方程为

$$(\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta m + V)\psi = E\psi$$

写成矩阵形式

$$\begin{pmatrix} 0 & \sigma_i P_i \\ \sigma_i P_i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E - V - m & \\ & E - V + m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix}$$

这便是要求解的方程，我们首先要化简 $\sigma_i P_i$，将它和径向导数扯上关系。以 $\hat{x}_i$ 表示 x_i 方向的单位矢量，有

$$\begin{aligned} \sigma_n p_n &= \sigma_i \hat{x}_i \sigma_j \hat{x}_j \sigma_n P_n \\ &= \sigma_i \frac{x_i}{r} \sigma_j \frac{x_j}{r} \sigma_n P_n \\ &= \frac{1}{r} \frac{\sigma_i x_i}{r} (\sigma_j \sigma_n x_j P_n) \\ &= \frac{1}{r} \frac{\sigma_i x_i}{r} ((\delta_{jn} + i\epsilon_{jnk}\sigma_k) x_j P_n) \end{aligned}$$

狄拉克方程

利用

$$x_j P_j = -ir\frac{\partial}{\partial r}$$

得到

$$\sigma_n p_n = \frac{1}{r}\frac{\sigma_i x_i}{r}\left(-ir\frac{\partial}{\partial r} + i\sigma_i L_i\right)$$

我们一会将证明，$\frac{\sigma_i x_i}{r}$, $i\sigma_i L_i$ 都和径向部分没什么关系，故我们设

$$\psi_A = g(r)\mathcal{Y}_{jl_A}^{m_j},\ \ \psi_B = if(r)\mathcal{Y}_{jl_B}^{m_j}$$

我们刚刚说过，ψ_A 和 ψ_B 都是 L^2 的本征态 (但是他们拼起来不是)，我们之前学过角动量的本征函数为 Y_{lm}, 故有

$$\mathcal{Y}_{jl_A}^{m_j} = \alpha Y_{l_A, m_j-1/2}\chi_+ + \beta Y_{l_A, m_j+1/2}\chi_-$$

狄拉克方程

将上面的分离变量带入矩阵形式的狄拉克方程中，得到

$$\frac{1}{r}\frac{\sigma_i x_i}{r}\left(-ir\frac{\partial}{\partial r}+i\sigma_i L_i\right)\begin{pmatrix} if(r)\mathcal{Y}_{jl_B}^{m_j} \\ g(r)\mathcal{Y}_{jl_A}^{m_j}\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix} E-V-m & \\ & E-V+m\end{pmatrix}\begin{pmatrix} g(r)\mathcal{Y}_{jl_A}^{m_j} \\ if(r)\mathcal{Y}_{jl_B}^{m_j}\end{pmatrix}$$

我们接下来研究算符 $\frac{\sigma_i x_i}{r}$, $i\sigma_i L_i$ 的作用，我们将会惊奇的发现，它们让角度部分消掉了。

$\sigma_i L_i$

首先因为 $\sigma_i L_i$ 与 K 直接相关，所以因为 $K\psi = \kappa\psi$，有

$$\begin{pmatrix} \sigma_i L_i + 1 & 0 \\ 0 & -\sigma_i L_i - 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} = \kappa \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix}$$

得到

$$\begin{aligned} \sigma_i L_i \psi_B &= (\kappa - 1)\psi_B \\ \sigma_i L_i \psi_A &= (-\kappa - 1)\psi_A \end{aligned}$$

$\frac{\sigma_i x_i}{r}$

首先，请尝试证明 $[\sigma_i x_i, J_i] = 0$, $[\frac{\sigma_i x_i}{r}, H] = 0$，即这个算符不改变 j 和 m_j 和 n。又因为它是一个 pseudoscalar，所以在坐标变换 $\hat{\pi}$ 下，有

$$\hat{\pi}\left(\frac{\sigma_i x_i}{r}\psi\right) \sim (-1)\frac{\sigma_i x_i}{r}\hat{\pi}\psi \sim (-1)^{l+1}\psi$$

可见，这个算符改变了态的宇称。我们知道态的宇称由量子数 l 来决定，所以说，我们有

$$\frac{\sigma_i x_i}{r}\mathcal{Y}^{m_j}_{jl_A} = C\mathcal{Y}^{m_j}_{jl_B}$$

又因为

$$\left(\frac{\sigma_i x_i}{r}\right)^2 = 1$$

所以 $C = e^{i\delta}$，为了方便，我们取 $C = -1$，故有

$$\frac{\sigma_i x_i}{r}\mathcal{Y}^{m_j}_{jl_A} = -\mathcal{Y}^{m_j}_{jl_B}$$

Radial Equation

将两个算符带入狄拉克方程疯狂化简，我们发现角度部分竟然约掉了，只剩下径向部分

$$\begin{aligned}\left(-\partial_r+\frac{(-\kappa-1)}{r}\right)f(r) &= (E-V-m)g(r)\\ \left(-\partial_r+\frac{(\kappa-1)}{r}\right)g(r) &= -(E-V+m)f(r)\end{aligned}$$

凭借着物理学家的直觉，定义 $F=rf$, $G=rg$，带入方程中，得到径向方程

$$\begin{aligned}\frac{\partial F}{\partial r}+\frac{\kappa F}{r}+(E-V-m)G &= 0\\ \frac{\partial G}{\partial r}-\frac{\kappa G}{r}-(E-V+m)F &= 0\end{aligned}$$

注意，上式对于任何的 $V(r)$ 都成立。

变量替换

现在引入库仑势

$$V=-\frac{Z\alpha}{r}\hbar c=-\frac{Z\alpha}{r}$$

我们定义 $k_1=m+E$, $k^2=m-E,\rho=\sqrt{k_1k_2}r$，带入方程中得到

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial}{\partial\rho}-\frac{\kappa}{\rho}\right)F-\left(\sqrt{\frac{k_2}{k_1}}-\frac{Z\alpha}{\rho}\right)G &= 0\\ \left(\frac{\partial}{\partial\rho}+\frac{\kappa}{\rho}\right)G-\left(\sqrt{\frac{k_2}{k_1}}+\frac{Z\alpha}{\rho}\right)F &= 0\end{aligned}$$

先来研究 $\rho\to\infty$ 时方程的行为，当 $\rho\to\infty$ 时，有

$$\frac{\partial^2 F}{\partial\rho^2}-F=0$$

级数解

所以我们假设

$$F=\rho^s e^{-\rho}\sum_{m=0}^{\infty}a_m\rho^m,\quad G=\rho^s e^{-\rho}\sum_{m=0}^{\infty}b_m\rho^m$$

带入方程中并化简得到

$$\begin{aligned}-a_m+(s+m+1-\kappa)a_{m+1}-\sqrt{\frac{k_2}{k_1}}b_m+Z\alpha b_{m+1} &= 0\\ -b_m+(s+m+1+\kappa)b_{m+1}-\sqrt{\frac{k_1}{k_2}}a_m-Z\alpha a_{m+1} &= 0\end{aligned}$$

取 $m=-1$，并要求级数没有负次方项

$$\begin{aligned}(s-\kappa)a_0+Z\alpha b_0 &= 0\\ (s+\kappa)b_0-Z\alpha a_0 &= 0\end{aligned}$$

求出 s

若使得上面方程组有解，则有

$$s = \pm\sqrt{\kappa^2 - Z^2\alpha^2}$$

因为 $Z\alpha$ 很小，κ 是一个大于 1 的整数，所以上式挺合理的。

令级数终止

现在我们让级数终止于 $m=N$，即 $a_{N+1}=b_{N+1}=0$，带入递推关系有

$$a_N=-\sqrt{\frac{k_2}{k_1}}b_N,\quad b_N=-\sqrt{\frac{k_1}{k_2}}a_N$$

现在令 $m=N-1$，就可以得到能量本征值了。

$$\begin{aligned}
-a_{N-1}+(s+N-\kappa)a_N-\sqrt{\frac{k_2}{k_1}}b_{N-1}+Z\alpha b_N &= 0\\
-b_{N-1}+(s+N+\kappa)a_N-\sqrt{\frac{k_1}{k_2}}a_{N-1}+Z\alpha a_N &= 0
\end{aligned}$$

聪明的你一定发现了这两个方程是一个方程。带入上面的关系，消掉 a_N，得到

$$\sqrt{\frac{k_1}{k_2}}-\sqrt{\frac{k_2}{k_1}}=\frac{2(s+N)}{Z\alpha}$$

能量本征值

将有关定义带入，得到

$$E = \frac{m}{\sqrt{1+\frac{Z^2\alpha^2}{(N+s)^2}}} = \frac{mc^2}{\sqrt{1+\frac{Z^2\alpha^2}{(N+\sqrt{\kappa^2-Z^2\alpha^2})^2}}}$$

展开

因为 $Z\alpha$ 一般特别小，所以上式可按照 $Z\alpha$ 展开，代入 mathematica 中得到

$$E \simeq mc^2 - \frac{mc^2(Z\alpha)^2}{(N+j+1/2)^2} - \frac{1}{2}\frac{(Z\alpha)^4 mc^2}{(N+j+1/2)^4}\left(\frac{N+j+1/2}{j+1/2} - \frac{3}{4}\right) + \cdots$$

从上式我们可以认出来原来的主量子数 $n = N + j + 1/2$。而四次方项正是我们之前由微扰论算出的精细结构。

数值结果

首先对于氢原子，计算一下数值如下图。可见结果差别很小，这是由于氢原子中电子运动的能量为 10eV，而电子质量大概 0.511MeV，所以速度并不是很大。

spectral notation	n	ℓ	j	non-relativistic binding energy [eV]	relativistic binding energy [eV]	database values of binding energy [eV]
$1s_{1/2}$	1	0	1/2	−13.598 29	−13.598 47	−13.598 43
$2s_{1/2}$	2	0	1/2	−3.399 57	−3.399 63	−3.399 62
$2p_{1/2}$	2	1	1/2	↓	↓	−3.399 63
$2p_{3/2}$	2	1	3/2	↓	−3.399 58	−3.399 58
$3s_{1/2}$	3	0	1/2	−1.510 921	−1.510 941	−1.510 940
$3p_{1/2}$	3	1	1/2	↓	↓	−1.510 941
$3p_{3/2}$	3	1	3/2	↓	−1.510 927	−1.510 927
$3d_{3/2}$	3	2	3/2	↓	↓	−1.510 928
$3d_{5/2}$	3	2	5/2	↓	−1.510 923	−1.510 923

We have used $m = 0.510\,9989$ MeV, $m_N = m_p = 938.2720$ MeV, and $\alpha = 1/137.0360$. Degeneracies are denoted by ↓. The database values of the binding energies have been adopted from Y. Ralchenko, A. E. Kramida, J. Reader, and NIST ASD Team (2008). NIST Atomic Spectra Database (version 3.1.5), [Online]. Available: `http://physics.nist.gov/asd3`. Note that there exists an experimental value of the electron binding energy for the $1s_{1/2}$ state, −13.598 11 eV, that has been adopted from J. E. Mack (1949) as given in C. E. Moore, *Atomic Energy Levels* (U.S. National Bureau of Standards, Washington D.C., 1949), vol. 1, p. 1.

Z 很大

下表给出了 $Z = 100$ 的类氢原子的结果，可见差异很大。

spectral notation	n	ℓ	j	non-relativistic binding energy [keV]	relativistic binding energy [keV]
$1s_{1/2}$	1	0	1/2	−136.1	−161.6
$2s_{1/2}$	2	0	1/2	−34.0	−42.1
$2p_{1/2}$	2	1	1/2	↓	↓
$2p_{3/2}$	2	1	3/2	↓	−35.2
$3s_{1/2}$	3	0	1/2	−15.1	−17.9
$3p_{1/2}$	3	1	1/2	↓	↓
$3p_{3/2}$	3	1	3/2	↓	−15.8
$3d_{3/2}$	3	2	3/2	↓	↓
$3d_{5/2}$	3	2	5/2	↓	−15.3

We have used $m = 0.511\,00\,\text{MeV}$ and $\alpha = 1/137.04$. Degeneracies are denoted by ↓.

Merry Christmas

不知道说什么好了，Merry Christmas!