

# RQM Solving Hydrogen Atom

Haoting Xu, Zhenjie Liu

December 25, 2019

[https://github.com/HaotingXu/seminar\\_lec](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

$$(i\gamma^\mu \partial_\mu - m1_4) \psi = 0$$

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

$$\begin{aligned}
 [K, H] &= [\gamma^0 \sum_i \epsilon_{ijk} x_j P_k + \gamma^0, \alpha_m P_m + \gamma^0 m] \\
 &= [\gamma^0 \sum_i \epsilon_{ijk} x_j P_k, \alpha_m P_m] + P_m [\gamma^0, \alpha_m]
 \end{aligned}$$

计算第一项

$$\begin{aligned}
 [\gamma^0 \sum_i \epsilon_{ijk} x_j P_k, \alpha_m P_m] &= \gamma^0 \alpha_m \sum_i \epsilon_{ijk} P_k [x_j, P_m] \\
 &= i \gamma^0 \sum_i \epsilon_{ijk} \alpha_j P_k \\
 &= i \gamma^0 P_k \epsilon_{ijk} \begin{pmatrix} \delta_{ij} + i \epsilon_{ijm} \sigma_m \\ 2\sigma_k \end{pmatrix} \\
 &= -\gamma^0 P_k \begin{pmatrix} 2\sigma_k \\ 2\sigma_k \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

# 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  $\kappa$ , 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  $\kappa$  或多或少取代了  $l$  的地位, 现在来看看  $\kappa$  和  $l$  具体有什么关系。

$K$ 

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

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



$\kappa$ 

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  $\kappa$  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  $\kappa$  的值， $\kappa$  取正，则  $l_A = j + \frac{1}{2}$ ,  $l_B = j - \frac{1}{2}$ ，如果  $\kappa$  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

$$\psi_A = g(r) \mathcal{Y}_{j l_A}^{m_j}, \quad \psi_B = i f(r) \mathcal{Y}_{j l_B}^{m_j}$$

我们刚刚说过,  $\psi_A$  和  $\psi_B$  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

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

# 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字称。我们知道态的字称由量子数  $l$  来决定，所以说，我们有

$$\frac{\sigma_i X_i}{r} \mathcal{Y}_{j l_A}^{m_j} = C \mathcal{Y}_{j l_B}^{m_j}$$

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

$$\frac{\sigma_i X_i}{r} \mathcal{Y}_{j l_A}^{m_j} = -\mathcal{Y}_{j l_B}^{m_j}$$

# 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  $k_1 = m + E$ ,  $k^2 = m - E$ ,  $\rho = \sqrt{k_1 k_2} r$ , 带入方程中得到

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

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

先来研究  $\rho \rightarrow \infty$  时方程的行为, 当  $\rho \rightarrow \infty$  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， $\kappa$  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。

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

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

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

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



# 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

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

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	$n$	$\ell$	$j$	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  $m = 0.5109989$  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	$n$	$\ell$	$j$	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!

