Das Wasserstoffatom im Pfadintegralformalismus

Jörg Wassenberg

Forschungsseminar Quantenfeldtheorie

8. Januar 2002

Überblick

Berechnung der Energieniveaus des Wasserstoffatoms war einer der ersten großen Erfolge der Schrödingertheorie.

Lösung des Wasserstoffproblems im 1948 von Feynman entwickelten Pfadintegralformalismus erwies sich dagegen als äußerst schwierig.

Lösung gelang erstmals H. Kleinert und I.H. Duru 1979 durch Rückführung des Problems auf den harmonischen Oszillator unter Verwendung einer Transformation auf „Quadratwurzelkoordinaten“ (Kustaanheimo-Stiefel-Transformation) und Einführung einer wegabhängigen Zeit.

später Korrektur: Ursprüngliche Arbeit ließ Fluktuationseffekte außer acht, die sich zufällig wegheben. Zum genauen Verständnis war Entwicklung einer Pfadintegralformel für Räume mit Krümmung und Torsion notwendig.

In diesem Vortrag: Vorstellung einer Lösung von F. Steiner, 1984

Lösung des Wasserstoffproblems

Ziel: Berechnung des Feynman-Kerns

$$K(T;\vec{x}_b,\vec{x}_a|V) = \int \mathcal{D}\vec{x}\,\mathrm{exp}\left\{\frac{i}{\hbar}\int_0^T dt\left[\frac{m}{2}\dot{\vec{x}}^2 - V(\vec{x})\right]\right\}$$

der die Übergangsamplitude eines Teilchens der Masse m vom Ort $\vec{x}_a$ zur Zeit $t=0$ zum Ort $\vec{x}_b$ zur Zeit $t=T>0$ bei Anwesenheit eines Potentials $V(\vec{x})$ angibt.

hier: Zentralpotential $V(\vec{x}) = V(r)$

Übergang zu Kugelkoordinaten, „Partialwellenzerlegung"

$$K(T;\vec{x}_b,\vec{x}_a|V) = \sum_{l=0}^{\infty}\frac{2l+1}{4\pi r_a r_b}K_l(T;r_b,r_a|V)P_l(\cos\theta)$$

mit P_l: Legendre-Polynome, $\cos\theta = \cos\theta_a\cos\theta_b + \sin\theta_a\sin\theta_b\cos(\phi_b-\phi_a)$,

radialer Kern zum Drehimpuls l:

$$K_l(T;r_b,r_a|V) = \int \mathcal{D}r\,\mathrm{exp}\left\{\frac{i}{\hbar}\int_0^T dt\left[\frac{m}{2}\dot{r}^2 - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} - V(r)\right]\right\} \tag{1}$$

zeitgegitterte Version:

$$\begin{aligned} K_l(T;r_b,r_a|V) \quad = \quad & \lim_{N\to\infty}\left(\frac{2\pi i\hbar\epsilon}{m}\right)^{-N/2}\int_0^\infty dr_1\cdots dr_{N-1}\,\times \\ & \times\,\mathrm{exp}\left\{\frac{i}{\hbar}\sum_{k=1}^{N}\left[\frac{m\delta_k^2}{2\epsilon} - \frac{\epsilon l(l+1)\hbar^2}{2mr_kr_{k-1}} - \epsilon V(r_k)\right]\right\} \end{aligned} \tag{2}$$

mit $\epsilon = T/N$, $\delta_k = r_k - r_{k-1}$

Idee: Finde Koordinatentransformation, die den Kern (1) in den eines bereits gelösten Systems überführt.

Betrachte Koordinatentransformation $t \to z$, $r \to s$ definiert durch

$$dt = 4r dz, \quad r = s^2$$

Beachte: Pseudozeit z ist ortsabhängig.

Da z nur differentiell definiert ist, wird Anfangswert vorgegeben:

$$z(t = 0, r = r_a) = 0$$

Transformation wird an der diskreten Version (2) des Pfadintegrals durchgeführt, anschließend der Kontinuumslimes vollzogen.

Im einzelnen müssen transformiert werden:

- Gitterkonstante $\epsilon \to \epsilon'$
- Integrationsmaß $\mathcal{D}r \to \mathcal{D}s$
- Potential- und Zentrifugalterm
- kinetischer Term
- obere Grenze der Zeitintegration $T \to Z$

Transformation der Gitterkonstanten:

Wähle als diskrete Version von $dz = dt/4r$

$$\epsilon'_k = \epsilon/4 s_k s_{k-1}$$

mit $r_k = s_k^2$. Die neue Gitter„konstante" ϵ'_k ist ortsabhängig.

Das Integrationsmaß transformiert sich gemäß

$$\left(\frac{2\pi i\hbar\epsilon}{m}\right)^{-N/2} \prod_{k=1}^{N-1} dr_k = \frac{1}{2\sqrt{s_b s_a}} \prod_{k=1}^{N} \left(\frac{2\pi i\hbar\epsilon'_k}{m}\right)^{-1/2} \prod_{k=1}^{N-1} ds_k$$

bzw. im Kontinuumslimes

$$\mathcal{D}r = \frac{1}{2(r_b r_a)^{1/4}} \mathcal{D}s$$

Transformation von Potential- und Zentrifugalterm:

$$\begin{aligned} \epsilon V(r_k) &= 4\epsilon'_k s_k s_{k-1} V\left(s_k^2\right) \\ \epsilon \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m r_k r_{k-1}} &= 4\epsilon'_k \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m s_k s_{k-1}} \end{aligned}$$

Transformation des kinetischen Terms in (2):

Entwicklung von $\frac{\delta_k^2}{\epsilon}$ ergibt Terme höherer Ordnung:

$$\frac{\delta_k^2}{\epsilon} = \frac{\Delta_k^2}{\epsilon'_k} + \frac{1}{4 s_k s_{k-1}} \frac{\Delta_k^4}{\epsilon'_k} + \mathcal{O}\left(\frac{\Delta_k^5}{\epsilon'_k}\right) \tag{3}$$

mit $\Delta_k = s_k - s_{k-1}$

Transformation der kontinuierlichen Variante hätte auf

$$\frac{m}{2}\dot{r}^2 \to \frac{m}{2}\left(\frac{ds}{dz}\right)^2$$

geführt, was dem Kontinuumslimes des ersten Terms in (3) entspricht.

Der zusätzliche $\frac{\Delta_k^2}{\epsilon'_k}$-Term darf nicht vernachlässigt werden.

Genauere Untersuchungen führen auf folgende Ersetzungsregel im Pfadintegral:

$$\begin{aligned} & \exp\left\{\frac{im}{2\hbar}\left[\frac{\Delta_k^2}{\epsilon'_k} + \frac{1}{4 s_k s_{k-1}} \frac{\Delta_k^4}{\epsilon'_k} + \mathcal{O}\left(\frac{\Delta_k^5}{\epsilon'_k}\right)\right]\right\} \\ \to \quad & \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\left[\frac{m\Delta_k^2}{2\epsilon'_k} - \frac{3}{4}\epsilon'_k \frac{\hbar^2}{2m s_k s_{k-1}}\right]\right\} \end{aligned}$$

Der Zusatzterm hat die Struktur eines Zentrifugalterms und kann mit dem vorhandenen Zentrifugalterm zusammengefaßt werden.

Das transformierte Pfadintegral hat jetzt folgende Form:

$$
\begin{aligned}
K_l(T; r_b, r_a|V) \quad = \quad & \lim_{N\to\infty} \frac{1}{2(r_b r_a)^{1/4}} \prod_{k=1}^{N} \left(\frac{2\pi i\hbar\epsilon'_k}{m}\right)^{-1/2} \int_0^\infty ds_1 \cdots ds_{N-1} \times \\
& \times \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\sum_{k=1}^{N}\left[\frac{m\Delta_k^2}{2\epsilon'_k} - \epsilon'_k \frac{(4l(l+1)+3/4)\,\hbar^2}{2m s_k s_{k-1}} - \right.\right. \\
& \left.\left. -4\epsilon'_k s_k s_{k-1} V(s_k^2)\right]\right\}
\end{aligned}
$$

kontinuierliche Variante:

$$
\begin{aligned}
K_l(T; r_b, r_a|V) \quad = \quad & \frac{1}{2(r_b r_a)^{1/4}} \int \mathcal{D}s \times \\
& \times \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\int_0^Z dz \left[\frac{m}{2}\dot{s}^2 - \frac{L(L+1)\hbar^2}{2ms^2} - 4s^2 V(s^2)\right]\right\}
\end{aligned} \tag{4}
$$

Der Punkt $\dot{}$ bedeutet jetzt Ableitung nach z, und der neue Drehimpuls L ist definiert durch

$$L(L+1) = 4l(l+1) + 3/4$$

was durch

$$L = 2l + 1/2$$

gelöst wird.

Problem: Obere Integrationsgrenze Z ist wegabhängig.

gesucht: Ausdruck für Z

$$T = \int_0^T dt = \int_0^Z dz 4r = \int_0^Z dz 4s^2$$

Berücksichtigung dieser Bedingung durch Einfügen der Identität

$$\begin{aligned}
1 &= 4\sqrt{r_b r_a} \int_0^\infty dZ \delta \left(\int_0^Z dz 4s^2 - T \right) \\
&= 4\sqrt{r_b r_a} \int_{-\infty}^\infty \frac{dE}{2\pi\hbar} e^{-iET/\hbar} \int_0^\infty dZ \exp\left\{ \frac{i}{\hbar} \int_0^Z dz 4s^2 E \right\}
\end{aligned}$$

vor das Pfadintegral (4) führt auf

$$\begin{aligned}
K_l(T; r_b, r_a | V) &= 2(r_b r_a)^{1/4} \int_{-\infty}^\infty \frac{dE}{2\pi\hbar} e^{-iET/\hbar} \int_0^\infty dZ \int \mathcal{D}s \exp\left\{ \frac{i}{\hbar} \times \right. \\
&\left. \times \int_0^Z dz \left[\frac{m}{2}\dot{s}^2 - \frac{L(L+1)\hbar^2}{2ms^2} - 4s^2 \Big(V(s^2) - E \Big) \right] \right\}
\end{aligned}$$

Das Pfadintegral entspricht nun genau einem neuen radialen Feynman-Kern $K_L(Z; s_b, s_a | W)$ zum Pseudopotential

$$W(s) = 4s^2 \Big(V(s^2) - E \Big) = -4e_0^2 - 4Es^2 = -4e_0^2 + \frac{m}{2}\omega^2 s^2$$

mit $V(r) = -e_0^2/r$, $\omega = \sqrt{-8E/m}$

Man erkennt das Potential eines harmonischen Oszillators der Pseudo-kreisfrequenz ω.

$$K_L(Z; s_b, s_a | W) = e^{i4e_0^2 Z/\hbar} K_L^\omega(Z; s_b, s_a)$$

Der radiale Feynman-Kern lautet nun

$$
\begin{aligned}
K_l^H(T; r_b, r_a) &= 2(r_b r_a)^{1/4} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE}{2\pi\hbar} e^{-iET/\hbar} \int_0^{\infty} dZ K_L(Z; \sqrt{r_b}, \sqrt{r_a}|W) \\
&= 2(r_b r_a)^{1/4} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE}{2\pi\hbar} e^{-iET/\hbar} \times \\
&\quad \times \int_0^{\infty} dZ e^{i4e_0^2 Z/\hbar} K_{2l+1/2}^{\omega}(Z; \sqrt{r_b}, \sqrt{r_a})
\end{aligned}
$$

mit dem radialen Oszillatorkern (ohne Beweis)

$$
\begin{aligned}
K_L^{\omega}(T; r_b, r_a) &= (-i)^{L+3/2} \frac{m\omega}{\hbar \sin \omega T} \sqrt{r_b r_a} \exp\left\{ \frac{im\omega}{2\hbar} \left(r_b^2 + r_a^2 \right) \cot \omega T \right\} \times \\
&\quad \times J_{L+1/2} \left(m\omega r_b r_a / \hbar \sin \omega T \right)
\end{aligned}
$$

$J_{L+1/2}$ bezeichnet die Besselfunktion. An dieser Stelle kann das Problem als gelöst betrachtet werden.

Interessiert man sich auch für die Energieniveaus und Wellenfunktionen, ist die Definition eines zeitunabhängigen Radialkerns („Festenergieamplitude") k_l (mit $E \to E + i\eta$) sinnvoll:

$$
k_l(E; r_b, r_a|V) = i \int_0^{\infty} dT e^{iET/\hbar} K_l(T; r_b, r_a|V)
$$

Spektraldarstellung der Festenergieamplitude:

$$
k_l(E; r_b, r_a|V) = \sum_{n_r=0}^{\infty} \frac{\hbar \chi_{ln_r}(r_b) \chi_{ln_r}^*(r_a)}{E_{ln_r} - E} + kont
$$

wobei χ_{ln_r} den Radialteil der Wellenfunktion mit Drehimpuls l und Radialquantenzahl n_r sowie $kont$ die Beiträge des kontinuierlichen Spektrums bezeichnen.

Festenergieamplitude für das Wasserstoffatom:

$$
\begin{aligned}
k_l^H(E;r_b,r_a) &= i\int_0^\infty dT e^{iET/\hbar} K_l^H(T;r_b,r_a) \\
&= 2i(r_b r_a)^{1/4}\int_0^\infty dZ e^{i4e_0^2 Z/\hbar} K_{2l+1/2}^{\omega}\left(Z;\sqrt{r_b},\sqrt{r_a}\right) \\
&= 2(r_b r_a)^{1/4} k_{2l+1/2}^{\omega}\left(4e_0^2;\sqrt{r_b},\sqrt{r_a}\right)
\end{aligned}
$$

Nach Ersetzen der k_l durch ihre Spektraldarstellungen auf beiden Seiten sowie Einsetzen der bekannten Energieniveaus des harmonischen Oszillators führt Vergleich der Polstellen auf die Energieniveaus des Wasserstoffatoms für $E<0$.

$$
E_{ln_r}^H = -\frac{me_0^4}{2\hbar^2}(n_r+l+1)^2 = -\frac{me_0^4}{2\hbar^2 n^2}
$$

mit der Hauptquantenzahl $n = n_r + l + 1$.

Einsetzen der radialen Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators und Vergleich der Residuen führt auf die radialen Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms,

$$
\chi_{ln_r}^H(r) = \sqrt{\frac{n_r!(2\kappa)^3}{2n((n+l)!)^3}}(2\kappa r)^l e^{-\kappa r} L_{n+l}^{2l+1}(2\kappa r)
$$

mit $\kappa = \frac{me_0^2}{\hbar^2 n}$ und den zugeordneten Laguerre-Polynomen L_{n+l}^{2l+1}.

Explizite Darstellung der Festenergieamplitude:

$$
\begin{aligned}
k^H(E;\vec{x}_b,\vec{x}_a) &= \frac{m\sqrt{mE/2}}{i\pi\hbar^2}\int_0^\infty \frac{dx}{\sinh^2 x}\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\Big[2e_0^2 x\sqrt{m/2E}+\right. \\
&\quad \left.+\sqrt{2mE}(r_b+r_a)\coth x\Big]\right\}\times \\
&\quad \times J_0\left(\sqrt{8mEr_b r_a}\cos(\theta/2)/\hbar\sinh x\right)
\end{aligned}
$$

Zusammenfassung

Das Pfadintegral des Wasserstoffatoms in Kugelkoordinaten kann durch eine Transformation der Radialkoordinate r auf eine „Quadratwurzelkoordinate“ s, $s^2 = r$ bei gleichzeitiger Transformation der Zeit t auf eine wegabgängige Pseudozeit z in das Pfadintegral des harmonischen Oszillators überführt und dadurch gelöst werden.

Literatur

F. Steiner, Space-time transformations in radial path integrals, Phys. Lett. 106A (1984) 356

F. Steiner, Exact path integral treatment of the hydrogen atom, Phys. Lett. 106A (1984) 363

I.H Duru, H. Kleinert, Solution of the path integral for the H-atom, Phys. Lett. 84B (1979) 185

H. Kleinert, Pfadintegrale in Quantenmechanik, Statistik und Polymerphysik, B.I.

H. Kleinert, Group Theory and Orbital Fluctuations of the Hydrogen Atom, http://www.physik.fu-berlin.de/~kleinert /kleiner_re222/barut92.html 1995