Seminar zur Theorie der Atome, Kerne und kondensierten Materie

Relativistisches Coulomb-Problem

01.02.2012

Christopher Kieser

Westfälische Wilhelms-Universität Münster

1 Einleitung

Das Wasserstoffatom ist nahezu unergründlich: stets findet man einen anderen Weg oder eine andere Methode um es zu beschreiben. Nachdem im vierten Semester das Energiespektrum des Wasserstoffatomes nichtrelativistisch berechnet wurde, ist das Ziel dieser Abhandlung, das Energiespektrum unter Berücksichtigung der speziellen Relativitätstheorie zu bestimmen.
Unter einer geeigneten Wahl einer Wellengleichung, die der speziellen Relativitätstheorie genügt, kann man durch geeignete Einführung eines Operators das Problem auf die nichtrelativistische Radialgleichung zurückführen und deren Lösungen zur Problemlösung benutzen.

2 Dirac-Gleichung

Zuerst benötigt man eine Gleichung, die der speziellen Relativitätstheorie genügt.
Nach der Aufstellung der Schrödinger-Gleichung (nichtrelativistisch) war man sehr bestrebt, eine verallgemeinerte Gleichung zu finden, welche mit der speziellen Relativitätstheorie verträglich sei.
So wie man durch Substitution

$$E \to i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \qquad \text{und} \qquad \vec{p} \to \frac{\hbar}{i}\nabla$$

die Schrödinger-Gleichung erhält, lag es nahe, durch die Energie-Impulsbeziehung

$$E^2 = p^2c^2 + m^2c^4$$

eine neue Gleichung, die Klein-Gordon-Gleichung aufzustellen

$$-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial t^2}\psi = -\hbar^2c^2\nabla^2\psi + m^2c^4\psi$$

$$\Leftrightarrow \quad (\hbar^2\partial_\mu\partial^\mu + m^2c^2)\psi = 0$$

Die Klein-Gordon-Gleichung ist eine Differentialgleichung zweiter Ordnung in der Zeit, was zu Problemen führt: U.a. ergeben sich negative Wahrscheinlichkeitsstromdichten und negative Energien.

Dirac gelang 1928 der Durchbruch mit einem Ansatz, der linear in der Zeit war. Im Sinne der relativistischen Gleichbehandlung von Zeit und Ort, sollten auch die räumlichen Ableitungen linear sein. Dirac's Ansatz:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = \frac{\hbar}{i}c\sum_{k=1}^{3}\alpha_k\partial_k\psi + \beta mc^2\psi$$

Daraus ergibt sich der Dirac'sche Hamiltonoperator zu

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{\hbar}{i}c\vec{\alpha}\cdot\nabla + \beta mc^2\\ &= c\vec{\alpha}\cdot\hat{\vec{p}} + \beta mc^2\end{aligned}$$

Offensichtlich können die α_k keine Zahlen sein, denn sonst würde $\vec{\alpha}$ eine Richtung auszeichnen und damit die Rotationsinvarianz verletzen.

Nutzt man die Energie-Impuls-Beziehung zur Konstruktion der Gleichung, erhält man

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi = E\psi \quad &\rightarrow \quad \hat{H}^2\psi = E^2\psi = (\hat{p}^2c^2 + m^2c^4)\psi \\ \rightarrow &(c\vec{\alpha}\cdot\hat{\vec{p}} + \beta mc^2)^2 = \hat{p}^2c^2 + m^2c^4 \end{aligned} \tag{1}$$

Durch (1) kann man eine Konstruktionsvorschrift für die α_k und für β bilden und erhält, dass die kleinste Lösung mit Hilfe von (4×4)-Matrizen gebildet werden kann.[1]

3 Relativistisches Coulomb-Problem

Für ein Teilchen im Coulombpotential nimmt der Hamiltonoperator folgende Gestalt an

$$\hat{H} = c\vec{\alpha}\cdot\hat{\vec{p}} + \beta mc^2 + V(r) \qquad \text{mit} \qquad V(r) = -\frac{\gamma}{r} \qquad \text{und} \qquad \gamma = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}$$

Dadurch lässt sich die Dirac-Gleichung schreiben als

$$(c\vec{\alpha}\cdot\hat{\vec{p}} + \beta mc^2)\psi = (E - V)\psi \tag{2}$$

Nun multipliziert man von links einmal mit $\hat{H}$, da $\hat{H}^2$ aus (1) bekannt ist

$$(c\vec{\alpha}\cdot\hat{\vec{p}} + \beta mc^2)^2\psi = (c\vec{\alpha}\cdot\hat{\vec{p}} + \beta mc^2)(E - V)\psi$$

Im rechten Term möchten wir nun $\hat{H}$ auf ψ wirken lassen, müssen dabei aber beim Vertauschen beachten, dass

$$\hat{\vec{p}}V\psi = \frac{\hbar}{i}\nabla V\psi = \frac{\hbar}{i}(\nabla V)\psi + V\frac{\hbar}{i}\nabla\psi = \frac{\hbar}{i}(\nabla V)\psi + V\hat{\vec{p}}\psi$$

ist. Dann lässt man im rechten Term von (3) $\hat{H}$ auf ψ wirken, gemäß Gleichung (2)

$$\begin{aligned} (c\vec{\alpha}\cdot\hat{\vec{p}} + \beta mc^2)^2\psi &= \left[(E - V)(c\vec{\alpha}\cdot\hat{\vec{p}} + \beta mc^2) + c\frac{\hbar}{i}\vec{\alpha}\cdot(\nabla V)\right]\psi \\ (c^2\hat{p}^2 + m^2c^4)\psi &= \left[(E - V)^2 + c\frac{\hbar}{i}\vec{\alpha}\cdot(\nabla V)\right]\psi \end{aligned} \tag{3}$$

Nun teilt man durch c^2, setzt V, den Gradienten von V ein, formt um und erhält

$$\left[\hat{p}^2 + m^2c^2 - \frac{E^2}{c^2} - \frac{2E\gamma}{c^2r} - \frac{\gamma^2}{c^2r^2} - \frac{i\hbar\gamma}{cr^2}\vec{\alpha}\cdot\frac{\vec{r}}{r}\right]\psi = 0$$

[1] Im Rahmen dieser Abhandlung wird auf die α_k und auf β nicht weiter eingegangen.

Drückt man nun $\hat{p}^2$ in Kugelkoordinaten aus

$$\hat{p}^2 = p_r^2 + \frac{1}{r^2}\hat{\vec{L}}^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2}\hat{\vec{L}}^2$$

setzt ein und formt um, erhält man folgende Gleichung

$$\left[-\hbar^2 \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2}\left\{\hat{\vec{L}}^2 - \frac{\gamma^2}{c^2} - \frac{i\hbar\gamma}{cr}\vec{\alpha}\cdot\vec{r}\right\} - \frac{2E\gamma}{c^2 r} - \frac{E^2}{c^2} + m^2c^2\right]\psi = 0 \tag{4}$$

4 Temple's Operator

In Gleichung (4) stören die $\vec{\alpha}$-Matrizen. Der Trick liegt nun darin, eine diagonalisierbare Größe einzuführen. Man bedient sich dabei TEMPLE'S OPERATOR[2]:

$$\begin{aligned}
\Lambda :&= -\frac{1}{\hbar}(2\hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{S}} + \hbar^2) - \frac{i\gamma}{cr}\vec{\alpha}\cdot\vec{r} \\
\rightarrow \Lambda^2 &= \hat{\vec{L}}^2 + 2\hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{S}} + \hbar^2 - \frac{\gamma^2}{c^2} \\
&= \hat{J}^2 - \hat{S}^2 + \hbar^2 - \frac{\gamma^2}{c^2}
\end{aligned} \tag{5}$$

Der Beweis für Λ^2 erfordert mehrere Zeilen Algebra in welchen man die Eigenschaften der $\vec{\alpha}$-Matrizen ausnutzt, daher wird er hier nicht angegeben.

Für den praktischen Nutzen von Λ betrachten wir:

$$\begin{aligned}
\Lambda(\Lambda+\hbar) = \Lambda^2 + \hbar\Lambda &= \hat{L}^2 + 2\hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{S}} + \hbar^2 - \frac{\gamma^2}{c^2} - 2\hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{S}} - \hbar^2 - \frac{i\hbar\gamma}{cr}\vec{\alpha}\cdot\vec{r} \\
&= \hat{L}^2 - \frac{\gamma^2}{c^2} - \frac{i\hbar\gamma}{cr}\vec{\alpha}\cdot\vec{r}
\end{aligned} \tag{6}$$

(6) ist genau der Ausdruck, der in Gleichung (4) in geschweiften Klammern steht. Damit folgt für Gleichung (4)

$$\boxed{\left[-\hbar^2 \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2}\Lambda(\Lambda+\hbar) - \frac{2E\gamma}{c^2 r} - \frac{E^2}{c^2} + m^2c^2\right]\psi = 0} \tag{7}$$

Dass Λ mit dem gesamten linken Operator in Gleichung (7) vertauscht, erschließt sich leicht, wenn man in

$$[\Lambda, r] = 0 \qquad \text{und} \qquad \left[\Lambda, \frac{\partial}{\partial r}\right] = 0$$

die Definition von Λ einsetzt.

[2] TEMPLE'S OPERATOR wird aufgrund der Übersicht nicht mit einem ˆ gekennzeichnet.

5 Aufstellen der Radialgleichung

Wie lauten nun die Eigenwerte von Λ? In Λ selbst stecken noch die fiesen $\vec{\alpha}$-Matrizen, daher betrachten wir lieber $\Lambda^2\psi$

$$\Lambda^2\psi = \left[\hat{J}^2 - \hat{S}^2 + \hbar^2 - \frac{\gamma^2}{c^2}\right]\psi$$

Eigenwerte sind bekannt:

$$= \left[\hbar^2 j(j+1) - \frac{3}{4}\hbar^2 + \hbar^2 - \frac{\gamma^2}{c^2}\right]\psi$$
$$= \left[\hbar^2\left(j+\frac{1}{2}\right)^2 - \frac{\gamma^2}{c^2}\right]\psi$$

Daraus folgt

$$\lambda^2 = \hbar^2\left(j+\frac{1}{2}\right)^2 - \frac{\gamma^2}{c^2}$$
$$\to \lambda = \pm\hbar\lambda_0 \tag{8}$$
$$\text{mit} \quad \lambda_0 = \sqrt{\left(j+\frac{1}{2}\right)^2 - \alpha^2}\,, \tag{9}$$

wobei $\frac{\gamma}{\hbar c} = \alpha$ die Feinstrukturkonstante ist.

Damit lässt sich $\Lambda(\Lambda+\hbar)$ durch seine Eigenwerte ausdrücken

$$\Lambda(\Lambda+\hbar) \mapsto \lambda(\lambda+\hbar)$$

Wir werden noch sehen, dass es lohnenswert ist, dies Umzuschreiben, als

$$= \hbar^2\tilde{l}(\tilde{l}+1) \quad \text{mit} \quad \tilde{l} = \begin{cases} \lambda_0 & \text{für } \lambda = +\hbar\lambda_0 \\ \lambda_0 - 1 & \text{für } \lambda = -\hbar\lambda_0 \end{cases}$$

Damit folgt aus Gleichung (7)

$$\left[-\hbar^2\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{\hbar^2\tilde{l}(\tilde{l}+1)}{r^2} - \frac{2E\gamma}{c^2 r} - \frac{E^2}{c^2} + m^2c^2\right]\psi = 0 \tag{10}$$

Gleichung (10) hat fast die Gestalt der nichtrelativistischen Radialgleichung. Durch eine geeignete Substitution

$$\tilde{m} = \frac{E}{c^2} \qquad \text{und} \qquad \tilde{E} = \frac{1}{2\tilde{m}c^2}(E^2 - m^2c^4)$$

geht sie in die Form der nichtrelativistische Radialgleichung über

$$\left[-\hbar^2\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{\hbar^2\tilde{l}(\tilde{l}+1)}{r^2} - \frac{2\tilde{m}\gamma}{r} - 2\tilde{m}\tilde{E}\right]\psi = 0$$

$$\to \boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2\tilde{m}}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{\hbar^2\tilde{l}(\tilde{l}+1)}{2\tilde{m}r^2} - \frac{\gamma}{r}\right]\psi = \tilde{E}\psi} \tag{11}$$

6 Lösen der Radialgleichung

Die Lösung der nichtrelativistischen Radialgleichung (11) ist uns bekannt: Die Balmerformel.
Bei der Konstruktion dieser Lösung betrachtete man den Fall für $r \to 0$. In diesem Falle dominierte der Drehimpulsterm und man erhielt eine Differentialgleichung der Art

$$\frac{\mathrm{d}^2 u(r)}{\mathrm{d}r^2} = \frac{l(l+1)}{r^2} u(r)$$

aus der folgte

$$u(r) \sim r^{l+1}$$

Diese Lösungen sind für $l < -1$ physikalisch sinnfrei, d. h. l muss größer-gleich als -1 sein.

Durch die Einführung von $\tilde{l}$ haben wir erreicht, dass $\tilde{l} \geq -1$ ist:
λ konnte beliebig negativ werden, wobei $\tilde{l} = \lambda_0 - 1$ für $\lambda = -\hbar\lambda_0$ stehts größer als -1 ist.

Somit sind die Voraussetzungen für die Lösung der Radialgleichung erfüllt und die Lösung lautet

$$\tilde{E} = -\frac{\tilde{m}\gamma^2}{2\hbar^2} \frac{1}{(N + \tilde{l} + 1)^2} \ , \tag{12}$$

wobei $N \in \mathbb{Z}$ die radiale Quantenzahl ist.
Durch Rücksubstitutierung

$$\frac{1}{2E}(E^2 - m^2c^4) = -\frac{E}{2} \underbrace{\frac{\gamma^2}{c^2\hbar^2}}_{=\alpha^2} \frac{1}{(N + \tilde{l} + 1)^2}$$

und Auflösen nach E erhält man

$$E^2 \left(1 + \frac{\alpha^2}{(N + \tilde{l} + 1)^2}\right) = m^2c^4$$

$$E = mc^2 \left(1 + \frac{\alpha^2}{(N + \tilde{l} + 1)^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \tag{13}$$

Man definiert noch die Hauptquantenzahl n

$$n = N + 1 + j \pm \frac{1}{2} \quad \text{für} \quad \lambda = \pm\hbar\lambda_0$$

$$\to N = n - j - 1 \mp \frac{1}{2}$$

$$\to N + \tilde{l} + 1 = n - j + \tilde{l} \mp \frac{1}{2} = n - j + \lambda_0 - \frac{1}{2} \ ,$$

was schließlich zum Ergebnis führt:

$$\boxed{E_{n,j} = mc^2 \left(1 + \frac{\alpha^2}{\left(n - j - \frac{1}{2} + \sqrt{\left(j + \frac{1}{2}\right)^2 - \alpha^2}\right)^2}\right)^{-\frac{1}{2}}} \tag{14}$$

Da die Energie von zwei Quantenzahlen n, j abhängt, wird die Energie dementsprechend mit beiden indiziert.

7 Diskussion

Vorbemerkung: Wenn man das erhaltene Ergebnis mit bekannten Ergebnissen vergleicht, muss man beachten, dass in der Lösung (14) noch die Ruhemasse mc^2 enthalten ist.

Durch die Lösung der Dirac-Gleichung bzw. besser gesagt die Lösung der quadratischen Dirac-Gleichung hat man ein exaktes Ergebnis für die Energien im Wasserstoff gefunden. Da die Energien auch von j abhängen, ist die Entartung, die bei der nichtrelativistischen Betrachtung hervortraten teilweise aufgehoben; dies ist die Feinstruktur.

Entwickelt man $E_{n,j} - mc^2 = E'_{n,j}$ nach Potenzen von α, erhält man

$$\begin{aligned} E'_{n,j} &= mc^2 \left[-\frac{\alpha^2}{2n^2} - \frac{\alpha^4}{2n^3} \left(\frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) + \mathcal{O}(\alpha^6) \right] \\ &= -mc^2 \frac{\alpha^2}{2n^2} \left[1 - \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j+\frac{1}{2}} \right) \right] , \end{aligned} \tag{15}$$

wobei (15) genau der störungstheoretischen Berechnung für relativistische Korrekturen entspricht. Daher sind die erhaltenen Resultate eine glänzende Stütze für die Dirac-Theorie.

Literatur

[1] Schwabl, F., *Quantenmechanik für Fortgeschrittene*, Springer, Berlin, 2000

[2] Münster, G., *Quantentheorie*, De Gruyter, Berlin, 2010