O(4)-Symmetrie des Wasserstoffatoms

Eine algebraische Bestimmung des Wasserstoffspektrums

Seminar zur Theorie der Atome, Kerne und kondensierten Materie
Institut für Theoretische Physik der WWU Münster
Betreuer: PD Dr. Jochen Heitger

Maximilian Ammer
Vortrag gehalten am: 19.11.2014

1 Einleitung

Schreitet man von der, zwar universell anwendbaren aber bei komplexeren Systemen schnell unnötig kompliziert werdenden, Newtonschen Mechanik zu mathematisch durchdachteren Herangehensweisen, wie dem Lagrange-, Hamilton - oder Hamilton-Jacobi-Formalismus, fort, so wird das Ausnutzen von Symmetrieeigenschaften zu einem wesentlichen Mittel zur Reduktion des Problems. Durch das Einführen von Zwangsbedingungen, generalisierten Koordinaten etc. können z.B. rotationssymmetrische Systeme durch Lösungen von eindimensionalen, entkoppelten Differentialgleichungen einfacher beschrieben werden.
In der Quantenmechanik führt die Betrachtung der dreidimensionalen Drehgruppe auf die Identifizierung der Komponenten des Drehimpulsoperators mit den Generatoren dieser Gruppe und auf einen Separationsansatz

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \cdot Y_m^l(\vartheta, \varphi)$$

für Wellenfunktionen von rotationssymmetrischen Systemen wie z.B. dem Wasserstoffatom. Darüberhinaus treten in quantenmechanischen Betrachtungen Symmetrien zu Tage, die nicht klassisch, anschaulich verständlich werden können bzw. solche Symmetrien als Untergruppen aufweisen. So lässt sich auch zur offensichtlichen *drei*dimensionalen Rotationssymmetrie des Wassertstoffatoms eine zugrunde liegende, für die Anschauung verborgene, *vier*-dimensionale Symmetrie finden. Wie diese Symmetrie zu einer algebraischen Bestimmungsmethode des Wasserstoffspektrums alternativ zur oben erwähnten analytischen Lösung des separierten Problems genutzt werden kann, wird das Thema der folgenden Ausführungen (ab 3.) sein. Nach dem Noetherschen-Theorem, geht mit jeder Symmetrie eine Erhaltungsgröße einher. Diese eigentlich versteckte Erhaltungsgröße tritt bei allen Potentialen mit einer $1/r$-Abhängigkeit auf und ist bereits aus der klassischen Mechanik als Laplace-Runge-Lenz-Vektor bekannt. Dessen prominentes Auftreten beim Kepler-Problem soll zunächst wiederholt und schließlich die auf Wolfgang Pauli zurückgehende Übertragung auf die Quantenmechanik dargestellt werden.

2 Das Keplerproblem und der Laplace-Runge-Lenz-Vektor

Körper im Gravitaionspotential einer, als stätionär angenommenen, Sonne bewegen sich auf Bahnen in Form von Kegelschnitten. Die Bewegung von Planeten erfolgt bekanntlich auf elliptischen Bahnen und lässt sich aus der klassischen Bewegungsgleichung

$$m\ddot{\vec{r}} = -\gamma \frac{\vec{r}}{r^3} \tag{1}$$

bestimmen.

Hierbei tritt zu den bekannten klassischen Erhaltungsgrößen Energie, Impuls und Drehimpuls der Laplace-Runge-Lenz-Vektor auf. Er ist definiert als

$$\vec{A} = \frac{1}{m}\vec{p} \times \vec{L} - \gamma \frac{\vec{r}}{r} \tag{2}$$

und zeigt von jedem Punkt der Bahn parallel zur großen Halbachse in Richtung des Perihels.

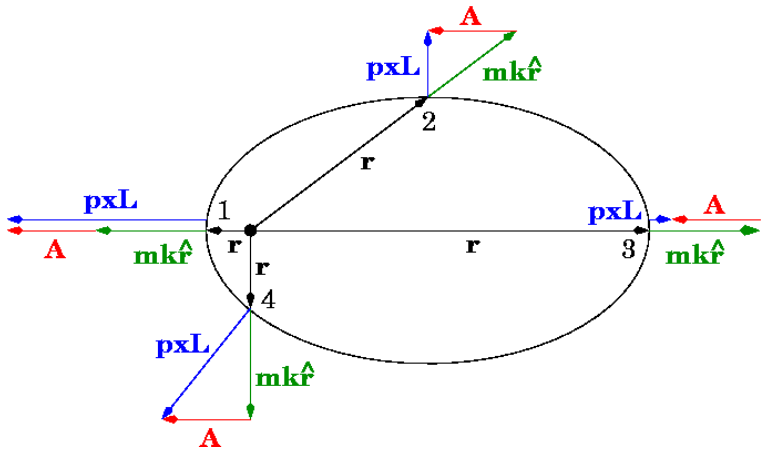

Abbildung 1: Ellipsenbahn und Runge-Lenz-Vektor[1]

[1] http://en.wikipedia.org/wiki/File:Laplace_Runge_Lenz_vector.png

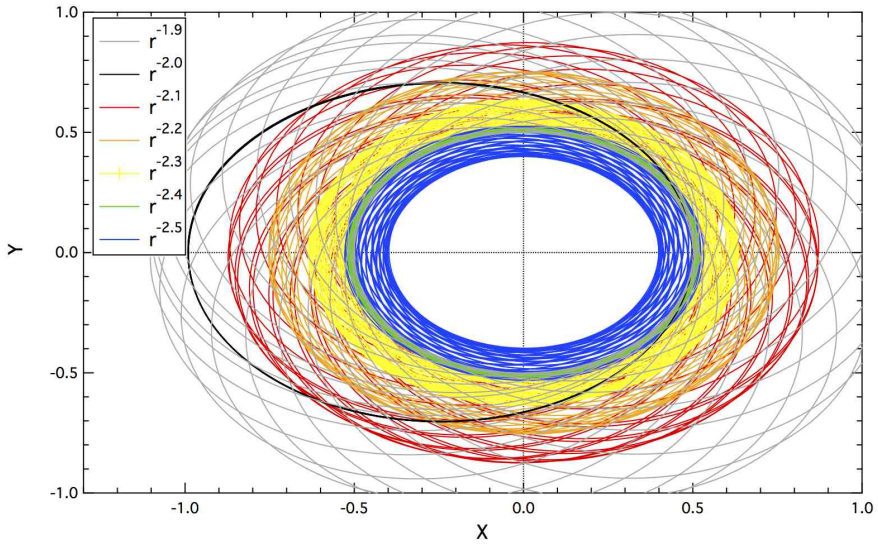

Abbildung 2: Planetenbahnen für verschiedene Exponenten der Zentralkraft. Nur für eine exakte invers-quadratische Abhängigkeit ergibt sich eine stationäre Ellipsenbahn (schwarz)[3]

Bemerkenswert ist die stabilisierende Wirkung der Erhaltung des Vektors auf die Form der Bahn in $1/r$-Potentialen. In allgemeinen Potentialen mit einer $r^{-\alpha}$-Abhängigkeit ($\alpha > 0$) wäre eine Präzession der Ellipse um die Sonne möglich und der Laplace-Runge-Lenz-Vektor keine Erhaltungsgröße (siehe Abbildung 2).

3 Der Laplace-Runge-Lenz-Pauli-Operator

1926 Übertrug Wolfgang Pauli den Laplace-Runge-Lenz-Vektor in die Quantenmechanik und berechnete mit seiner Hilfe das Energiespektrum des Wasserstoffatoms zur gleichen Zeit als selbiges von Schrödinger auf dem Wege der Separation der Wellenfunktion bestimmt wurde.

[3]Die Planetenbahnen wurden im Rahmen der Übungen zur Vorlesung „Numerisches Lösen physikalscher Probleme“von Prof. N. Doltsinis WS 14/15 mit Hilfe eines Velocity-Verlet-Algorithmus berechnet.

Über das Wasserstoffspektrum vom Standpunkt der neuen Quantenmechanik. 351

Analog zur klassischen Mechanik [vgl. (27)] folgt daher gemäß (47), daß die durch

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{Z e^2 m_0} \frac{1}{2} \left\{ \left[\mathfrak{P} \mathfrak{p} \right] - \left[\mathfrak{p} \mathfrak{P} \right] \right\} + \frac{\mathfrak{r}}{r} \tag{50}$$

definierte Vektormatrix $\mathfrak{A}$ im speziellen Falle eines Coulombschen Kraftfeldes zeitlich konstant ist. Gemäß (40) kann man auch schreiben

Abbildung 3: Auszug aus W. Pauli „Über das Wasserstoffspektrum vom Standpunkt der neuen Quantenmechanik“[4]

Ausgehend von der klassischen Definition des Vektors wird er entsprechend des Korrespondenzprinzips in die quantenmechanische Operatorschriebweise übersetzt

$$\vec{A} = \frac{1}{2\mu} \left(\vec{P} \times \vec{L} - \vec{L} \times \vec{P} \right) - \frac{\kappa}{|X|} \vec{X}. \tag{3}$$

Zusätzlich musste das Kreuzprodukt symmetrisiert werden, da aufgrund der Vertauschungsrelationen für die Komponenten der Impuls- und Ortsoperatoren gilt:

$$\vec{P} \times \vec{L} \neq -\vec{L} \times \vec{P} \tag{4}$$

Auf diese Weise ist $\vec{A}$ ein hermitescher Operator und es gilt:

$$[\vec{A}, H] = 0. \tag{5}$$

Somit ist der Laplace-Runge-Lenz-Pauli-Operator gleichzeitig mit dem Hamiltonoperator des Wasserstoffatoms

$$H = \frac{P^2}{2m_e} + V(r) = \frac{P^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{r} =: \frac{P^2}{2m_e} - \frac{\kappa}{r} \tag{6}$$

diagonalisierbar und es erscheint sinnvoll nach Eigenwerten von $\vec{A}$ zu suchen. Analog zur klassischen Position und Erhaltung des Vektors, lässt sich auch hier finden:

$$\text{Ortogonalität zum Bahndrehimpuls:} \quad \vec{A} \cdot \vec{L} = \vec{L} \cdot \vec{A} = 0 \tag{7}$$

$$\vec{A} \text{ ist eine Erhaltungsgröße:} \quad A^2 = \frac{2H}{\mu} \left(L^2 + \hbar^2 \right) + \kappa^2 \tag{8}$$

Nach dem Noetherschen Theorem korrespondiert zu jeder Symmetrie eines Systems eine Erhaltungsgröße. So lässt sich aus der Homogenität und

Isotropie des Raumes die Impuls- und Drehimpulserhaltung sowie aus der Homogenität der Zeit die Energierhaltung ableiten. Im Keplerproblem als auch im Wasserstoffatom sind Energie und Drehimpuls aufgrund des radialsymmetrischen Potentials erhalten, hinzu kommt der Laplace-Runge-Lenz-Pauli-Vektor, dessen Erhaltung mit einer nicht offensichtlichen Symmetrie korrespondiert. Es wird sich zeigen, dass es sich um eine vierdimensionale Symmetrie handelt, die die dreidimensionale Rotationssymmetrie (als Untergruppe) beinhaltet. Als die infinitesimalen Generatoren der dreidimensionalen Rotationsgruppe $SO(3)$ können bekanntermaßen die drei Komponenten des Drehimpulsoperators eingeführt werden. Als Generatoren der vierdimensionalen Rotationsgruppe sollen diese zusammen mit den drei Komponenten des Laplace-Runge-Lenz-Pauli-Operators betrachtet werden. Zunächst lassen sich folgende Kommutatorrelationen durch relativ lange Rechnungen[4] finden:

$$[L_i, L_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}L_k \tag{9}$$
$$[A_i, L_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}A_k \tag{10}$$
$$[A_i, A_j] = \frac{-2i\hbar}{\mu}H\varepsilon_{ijk}L_k, \tag{11}$$

wobei (4) bereits bekannt ist. Um die Kopplung an den Hamiltonoperator in (6) zu beseitigen , wird ein Unterhilbertraum mit fester Energie $E < 0$ (gebundener Zustand) betrachtet. Mit der Abkürzung

$$\vec{A}' = \sqrt{-\frac{\mu}{2E}}\vec{A} \tag{12}$$

ergeben sich die Vertauschungsrelationen

$$[L_i, L_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}L_k \tag{13}$$
$$[A'_i, L_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}A'_k \tag{14}$$
$$[A'_i, A'_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}L_k. \tag{15}$$
$$\tag{16}$$

Diese sind immernoch gekoppelt, sodass ein einfaches Bestimmen der Eigenwerte noch nicht möglich ist. Zum Entkoppeln bieten sich (wie so oft) die Summe und Differenz der zwei Operatoren an:

$$\vec{I} = \frac{1}{2}(\vec{L} + \vec{A}') \tag{17}$$
$$\vec{K} = \frac{1}{2}(\vec{L} - \vec{A}'). \tag{18}$$

[4]Für eine exemplarische Berechnung zu (10) siehe Anhang

$\vec{I}$ und $\vec{K}$ liefern weiterhin gute Quantenzahlen und ihre Kommutatorrelationen haben sich vereinfacht zu:

$$[I_i, I_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk} I_k \tag{19}$$
$$[K_i, K_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk} K_k \tag{20}$$
$$[I_i, K_j] = 0 \tag{21}$$

Insgesamt wurde hier die $SO(4)$-Algebra auf das Produkt zweier $SO(3)$ bzw. $SU(2)$-Algebren für $\vec{I}$ und $\vec{K}$ reduziert. Da die Eigenwerte des Drehimpuls-Casimir-Operators und seiner dritten Kompenete allein Folgen der $SO(3)$ Algebra waren, sind somit die Eigenwerte von K^2, K_3, I^2 und I_3 bereits bekannt:

$$\text{Eigenwerte von } I^2: \quad \hbar^2 i(i+1), \quad i = 0, \tfrac{1}{2}, 1, ... \tag{22}$$
$$\text{Eigenwerte von } I_3: \quad \hbar \cdot m_I, \quad m_I = -i, -i+1, ..., i \tag{23}$$
$$\text{Eigenwerte von } K^2: \quad \hbar^2 k(k+1), \quad k = 0, \tfrac{1}{2}, 1, ... \tag{24}$$
$$\text{Eigenwerte von } K_3: \quad \hbar \cdot m_K, \quad m_K = -k, -k+1, ..., k \tag{25}$$

Mit der Beobachtung, dass die Casimir-Operatoren I^2 und K^2 gleich sind

$$\vec{I}^2 = \frac{1}{4}\left(\vec{L}^2 + \vec{A'}^2\right) = \vec{K}^2, \tag{26}$$

da $\vec{L} \cdot \vec{A'} = \vec{A'} \cdot \vec{L}$, und somit die Eigenwerte gleich sind

$$\Rightarrow i = k, \tag{27}$$

lassen sich durch Resubstitution von $\vec{A'}$ und einsetzen von (8)

$$\vec{K}^2 = \frac{1}{4}\left(\vec{L}^2 - \frac{\mu}{2E}\vec{A}^2\right) \tag{28}$$
$$= \frac{1}{4}\left(\vec{L}^2 - \frac{\mu}{2E}\left(\frac{2E}{\mu}\left(\vec{L}^2 + \hbar^2\right) + \kappa^2\right)\right) \tag{29}$$
$$= -\frac{1}{4}\left(\hbar^2 + \frac{\mu}{2E}\kappa^2\right), \tag{30}$$

sowie Umstellen und Wiedereinsetzen des Hamiltonoperators für E

$$H = -\frac{\mu\kappa^2}{2(4\vec{K}^2 + \hbar^2)} \tag{31}$$

die Energieeigenwerte bestimmen:

$$E_k = -\frac{\mu\kappa^2}{2(4\hbar^2 k(k+1)+\hbar^2)} \tag{32}$$

$$\Leftrightarrow E_k = -\frac{\mu\kappa^2}{2\hbar^2(4k^2+4k+1)} \tag{33}$$

$$\Leftrightarrow E_k = -\frac{\mu\kappa^2}{2\hbar^2(2k+1)^2}, \qquad k = 0, \tfrac{1}{2}, 1, ... \tag{34}$$

$$\Leftrightarrow E_n = -\frac{\mu\kappa^2}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}, \quad \text{mit } n = 2k+1, \qquad n = 1, 2, 3... \tag{35}$$

Mit $\kappa = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}$ entspricht dies der bekannten Balmerformel für die Energieniveaus wasserstoffähnlicher Atome.

Schließlich lässt sich hieraus die, bei der Behandlung im Wellenformalismus, wie zufällig erscheinende n^2-fache Entartung der Enegergieeigenzustände verstehen: Für jeden der Eigenwerte k von $\vec{K}^2 = \vec{I}^2$ existieren je $2k+1$ Eigenwerte von I_3 und K_3 ($m_K = -k, ..., k$, $m_I = -k, ..., k$) und somit insgesamt eine Entartung von $(2k+1)^2 = n^2$.

Während die Bedingung für die möglichen Werte der magnetischen Quantenzahl, also für die Eigenwerte $\hbar m$ der dritten Komponente des Drehimpulses, $m = -l, ..., l$ Konsequenz der Eigenschaften der $SO(3)$-Lie-Algebra war, lässt sich die Ungleichung $l < n$ für die Drehimpulsquantenzahl auch aus der umgestellten Gleichung (28)

$$\vec{L}^2 = 4\vec{K}^2 + \frac{m}{2E}\vec{A}^2 \tag{36}$$

$$\overset{E<0}{\Longrightarrow} \hbar l(l+1) \leq 4\hbar k(k+1) = n^2 - 1 \tag{37}$$

$$\Rightarrow \sqrt{(l+1)^2} = \sqrt{l^2+2l+1} \leq \sqrt{l^2+l+1} \leq n \tag{38}$$

$$\Rightarrow l \leq n-1 \tag{39}$$

$$\tag{40}$$

herleiten. Dabei muss l wegen

$$L_3 = I_3 + K_3 \Rightarrow m = m_K + m_I = -l, ..., l \tag{41}$$

ganzzahlig sein.

4 Fazit

Das Spektrum des Wasserstoffatoms wurde hier auf eine elegante Art und Weise unter Ausnutzung der Erweiterung der räumlichen Rotationssymmetrie zu einer dynamischen vierdimensionalen Symmetrie und der damit einhergehenden, schon aus der klassischen Physik bekannten Erhaltungsgröße des Laplce-Runge-Lenz-Vektors, bestimmt. Wie eingangs erwähnt, bringt auch hier eine eingehende Betrachtung des symmetrischen Verhaltens des Systems nicht nur eine deutliche Vereinfachung der Rechnung sondern auch tieferen Einblick in dessen Eigenschaften, speziell zum Zustandekommen der Einergieentartungen.

5 Literatur

[1] Gernot Münster, „Quantentheorie“, De Gruyter, 2.Auflage 2010

[2] Leonard Schiff, „Quantum Mechanics“, McGraw-Hill

[3] Hugo Reinhardt, „Quantenmechanik 1“, Oldenbourg-Verlag

[4] Wolfgang Pauli, „Über das Wasserstoffspektrum vom Standpunkt der neuen Quantenmechanik“, Zeitschrift für Physik 36 S.336-363, 1926

6 Anhang

Exemplarisch für Gleichung (10), soll folgender Kommutator berechnet werden:

$$[A_1, L_2] = \left[\frac{1}{2\mu}(P_2L_3 - P_3L_2 - L_2P_3 + L_3P_2)\ ,\ L_2\right] - \left[\frac{\kappa}{|X|}X_1\ ,\ L_2\right]$$

$$\left[\frac{1}{2\mu}(P_2L_3 - P_3L_2 - L_2P_3 + L_3P_2)\ ,\ L_2\right] = \frac{1}{2\mu}\left(P_2[L_3, L_2] + [P_2, L_3]L_3\right.$$

$$\left.-P_3[L_2, L_2] - [P_3, L_2]L_2 - L_2[P_3, L_2] - [L_2, L_2]P_3 + L_3[P_2, L_2] + [L_3, L_2]P_2\right)$$

$$= \underline{\underline{\frac{i\hbar}{2\mu}\left(-P_2L_1 + P_1L_2 + L_2P_1 - L_1P_2\right)}}$$

$$\left[\frac{\kappa}{|X|}X_1, L_2\right] = \left[\frac{\kappa}{|X|}X_1, X_1P_3 - X_3P_1\right]$$

$$= \frac{\kappa}{|X|}[X_1, X_1P_3] + \left[\frac{\kappa}{|X|}, X_1, P_3\right]X_1 - \frac{\kappa}{|X|}[X_1, X_3P_1] - \left[\frac{\kappa}{|X|}, X_3P_1\right]X_1$$

$$= \frac{\kappa}{|X|}(X_1[X_1, P_3] + [X_1, P_3]X_1) + \left(\frac{\kappa}{|X|}[X_1, P_3] + \left[\frac{\kappa}{|X|}, P_3\right]X_1\right)X_1$$

$$-\frac{\kappa}{|X|}(X_1[X_3, P_1] + [X_1, P_1]X_3) - \left(\frac{\kappa}{|X|}[X_3, P_1] + \left[\frac{\kappa}{|X|}, P_1\right]X_3\right)X_1$$

$$= \frac{\kappa}{|X|}i\hbar X_3 + \left(\left[\frac{\kappa}{|X|}, P_3\right]X_1 - \left[\frac{\kappa}{|X|}, P_1\right]X_3\right)X_1$$

$$\text{mit}[P_i, f(X)] = -i\hbar\frac{\partial}{\partial X_i}f(X) \quad \text{folgt:}$$

$$\left[\frac{\kappa}{|X|}, P_i\right] = -i\hbar\frac{\kappa X_i}{|X|^3}$$

$$\Rightarrow \left[\frac{\kappa}{|X|}X_1, L_2\right] = \underline{\underline{i\hbar\frac{\kappa}{|X|}X_3}}$$

$$\Rightarrow [A_1, L_2] = \frac{i\hbar}{2\mu}\left(-P_2L_1 + P_1L_2 + L_2P_1 - L_1P_2\right) - i\hbar\frac{\kappa}{|X|}X_3$$

$$= \underline{\underline{i\hbar A_3}}$$

Analog lässt sich für $i, j = 1, 2, 3$ zeigen:

$$[A_i, L_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}A_k$$