Seminar zur Theorie der Atome, Kerne und kondensierten Materie
-
O(4)-Symmetrie des Wasserstoffatoms

-

Zusammenfassung zum Vortrag

Moritz Zimmerhof

01.02.2012

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung

Die O(4)-Symmetrie des Wasserstoffatoms bezeichnet die vierdimensionale Rotationssymmetrie des Wasserstoffatoms. Diese Symmetrie unterscheidet sich indes wesentlich von der bekannten dreidimensionalen Radialsymmetrie des Coulomb- Potentials, die real und geometrischer Natur ist. Die O(4)-Symmetrie ist fiktiver Natur und ergibt sich ausschließlich durch die Struktur des zu behandelnden Problems. Die vierte Dimension, die in der folgenden Betrachtung des Problems hinzugefügt werden muss, ist somit streng von einer „realen“ Dimension - wie bspw. einer Raumrichtung - abzugrenzen.
Unter Ausnutzung der O(4)-Symmetrie können die Energieniveaus des Wasserstoffatoms berechnet und weitere Aussagen zum Wasserstoffproblem bezüglich der Drehimpuls- und Magnetquantenzahl getroffen werden. Die Herangehensweise ist dabei grundlegend verschieden von dem in den Einführungsvorlesungen zur Quantenmechanik häufig gewählten Lösungsansatz, zunächst die Eigenzustände zu bestimmen - die Herleitung der Energieniveaus und der weiteren Aussagen zu den Quantenzahlen erfolgt ohne Bestimmung der Eigenzustände.
Diese Herleitung ist auch historisch besonders interessant. Unter Ausnutzung der O(4)-Symmetrie gelang es Pauli 1926 in der unmittelbaren Entfaltungszeit der „neuen Quantenmechanik“ (Schrödingergleichung 1926, Kopenhagener Deutung 1927) zum ersten Mal, das Wasserstoffproblem in einer rein quantenmechanischen Art und Weise, d.h. ohne Rückgriff auf semiklassische Modelle, zu lösen. Als „neue Quantenmechanik“, die zu dieser Zeit u.a. von Heisenberg entscheidend vorangetrieben wurde, wurden damals die abstrakten Ansätze der Quantenmechanik bezeichnet, um eine Unterscheidung von den semiklassischen Konzepten - u.a. der Lösung des Wasserstoffproblems durch Niels Bohr dreizehn Jahre zuvorzu ermöglichen.

Die grundlegenden Gedanken zur O(4)-Symmetrie sollen im Folgenden dargelegt und die Herleitung der Energieniveaus des Wasserstoffatoms vorgenommen werden. Soweit nicht anders angegeben, entsprechen dabei alle verwendeten Variablen der in der Quantenmechanik üblichen Notation.

2 Das klassische Kepler-Problem

Zu Beginn der „neuen Quantenmechanik“ wurde häufig versucht, quantenmechanisch zu behandelnde Probleme analog zu einem bereits bekannten Problem aus der klassichen Mechanik zu lösen. Dies ist für das Wasserstoffproblem besonders evident, da das Coulombpotential mit der Proportionalität $\frac{1}{r}$ der Proportionalität des Kepler-Problems entspricht. Entsprechend betrachtete Pauli zur Lösung des Wasserstoffproblems den in Zusammenhang mit der Lösung des Kepler-Problems lange bekannten Runge-Lenz-Vektor.

Im Gravitationspotential $V(r) = -\gamma\frac{1}{r}$ lautet die Bewegungsgleichung eines Teilchens der reduzierten Masse m

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

Der Runge-Lenz-Vektor $\vec{M}$ ist dann definiert als

$$\vec{M} = \frac{1}{m}\vec{p} \times \vec{L} - \gamma\frac{\vec{r}}{r} \ .$$

Mitunter finden sich abweichende Definitionen, bei denen sich der Runge-Lenz-Vektor von dieser Definition um den Faktor m unterscheidet.

Es handelt sich hierbei um eine Erhaltungsgröße des Systems, d.h.

$$\frac{d}{dt}\vec{M} = 0 \ . \tag{1}$$

Ferner gilt

$$\vec{L} \cdot \vec{M} = 0 \ , \tag{2}$$

der Runge-Lenz-Vektor liegt somit in der Bahnebene. Darüber hinaus existiert ein Zusammenhang zwischen dem Runge-Lenz-Vektor, dem Quadrat des Drehimpulses und der Gesamtenergie E des Systems mit

$$\vec{M}^2 = \frac{2E}{m} \cdot \vec{L}^2 + \gamma^2 \ . \tag{3}$$

Diese Aussagen können über das Einsetzen der Definition des Runge-Lenz-Vektors und der Anwendung elementarer Umformungen unter Kenntnis der Bewegungsgleichung direkt nachvollzogen werden.

Ausrichtung des Runge-Lenz-Vektors

Der Runge-Lenz-Vektor ist vom Ursprung des Feldes auf das Pericenter ausgerichtet. Diese Beziehung kann ebenfalls schnell nachvollzogen werden. Für das Skalarprodukt zwischen dem Runge-Lenz-Vektor $\vec{M}$ und dem Ortsvektor $\vec{r}$ des Teilchens gilt

$$\vec{M} \cdot \vec{r} = Mr\cos\varphi \ ,$$

wenn φ den Winkel zwischen $\vec{M}$ und $\vec{r}$ bezeichnet. Zugleich gilt unter Ausnutzung der Eigenschaften des Spatprodukts

$$\vec{M} \cdot \vec{r} = \frac{1}{m}\left(\vec{p} \times \vec{L}\right) \cdot \vec{r} - \gamma r = \frac{1}{m}\left(\vec{r} \times \vec{p}\right) \cdot \vec{L} - \gamma r = \frac{L^2}{m} - \gamma r \ .$$

Daraus folgt

$$r = \frac{b}{1 + \varepsilon\cos\varphi} \ , \tag{4}$$

mit

$$b := \frac{L^2}{m \cdot \gamma}$$

und

$$\varepsilon := \frac{M}{\gamma} = \sqrt{\frac{2E}{m\gamma^2} \cdot L^2 + 1} \ .$$

Gleichung 4 ist die im Zusammenhang mit dem Kepler-Problem geläufige Darstellung der Ellipsengleichung, wenn φ den Winkel zwischen den Verbindungsachsen Ursprung des Kraftfeldes/Pericenter und Ursprung des Kraftfeldes/Bahnposition des Teilchens bezeichnet.
Da der Runge-Lenz-Vektor vom Ursprung des Feldes auf das Pericenter ausgerichtet ist, impliziert seine zeitliche Konstanz den Ausschluss einer Pericenterdrehung.

3 Übergang zum quantenmechanischen System

Pauli übertrug den lange bekannten klassischen Runge-Lenz-Vektor in die quantenmechanische Problemstellung. In der quantenmechanischen Behandlung von Pauli lautet der Runge-Lenz-Operator

$$\hat{\vec{M}} := \frac{1}{2m}(\hat{\vec{p}} \times \hat{\vec{L}} - \hat{\vec{L}} \times \hat{\vec{p}}) - \gamma\frac{\hat{\vec{r}}}{r} \,.$$

Die symmetrische Ergänzung des Kreuzprodukts gegenüber der Form des klassischen Vektors gewährleistet die Tatsache, dass der Ausdruck hermitesch ist.
Folgende Relationen gelten

$$1. \quad [\hat{\vec{M}}, \hat{H}] = 0 \tag{5}$$

$$2. \quad \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{M}} = 0 = \hat{\vec{M}} \cdot \hat{\vec{L}} \tag{6}$$

$$3. \quad \hat{\vec{M}}^2 = \frac{2}{m} \cdot \hat{H} \cdot (\hat{\vec{L}}^2 + \hbar^2) + \gamma^2 \,. \tag{7}$$

Die Analogien zu den klassischen Relationen nach Gleichung 1 - Gleichung 3 sind unverkennbar. Aus Relation 5 folgt durch Einsetzen in die Heisenberg-Gleichung, dass $\hat{\vec{M}}$ eine Erhaltungsgröße bzw. dass die zeitliche Ableitung des Erwartungswertes von $\hat{\vec{M}}$ null ist. Der Erhaltungsgröße liegt die SO(4)-Symmetrie zugrunde.

Alle Relationen sind durch umfangreiche und einander jeweils sehr ähnliche Berechnungen mithilfe von Kommutatoren zu lösen. An dieser Stelle sei indes zur Verdeutlichung des prinzipiellen Lösungswegs die Beweisidee zu Gleichung 5 vermerkt, die sich in allen wesentlichen Zügen an der Beweisidee von W. Greiner orientiert [3]. Auf die Kennzeichnung der Operatoren durch ein Dach wird an dieser Stelle verzichtet.

3.1 Beweis von $[\hat{\vec{M}}, \hat{H}] = 0$

Für den Beweis wird zunächst die Definition des Runge-Lenz-Operators eingesetzt und allgemein gehalten die i-te Komponente betrachtet mit $x_i \in \{x, y, z\}$. Der Kommutator lässt sich in zwei Kommutatoren aufteilen, die selbst so umfangreich zu berechnen sind, dass sie im Folgenden getrennt betrachtet werden sollen.

$$\begin{aligned} \Big[M_i, H\Big] &= \Big[\frac{1}{2m}(\vec{p} \times \vec{L} - \vec{L} \times \vec{p})_i - \gamma\frac{x_i}{r}, H\Big] \\ &= \underbrace{\Big[\frac{1}{2m}(\vec{p} \times \vec{L} - \vec{L} \times \vec{p})_i, H\Big]}_{\#1} \underbrace{-\gamma\Big[\frac{x_i}{r}, H\Big]}_{\#2} \end{aligned}$$

Einschub zur Berechnung von $\#2$

Zunächst wird der Teilterm $\#2$ näher betrachtet. Dazu wird die Definition des Hamiltonoperators eingesetzt und der Ausdruck durch Umformungen vereinfacht. Es erfolgt daraufhin ein vollständiger Übergang in den Ortsraum mit $p_k = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial x_k}$. Es gilt folglich

$$\begin{aligned}
-\gamma\left[\frac{x_i}{r}, H\right] &= -\gamma\left[\frac{x_i}{r}, \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{\gamma}{r}\right] \\
&= -\gamma\left[\frac{x_i}{r}, \frac{\vec{p}^2}{2m}\right] + \gamma^2 \underbrace{\left[\frac{x_i}{r}, \frac{1}{r}\right]}_{=0} \\
&= -\frac{\gamma}{2m}\left[\frac{x_i}{r}, \vec{p}^{\,2}\right] \\
&= -\frac{\gamma}{2m}\left[\frac{x_i}{r}, \sum_{k=1}^{3} p_k^2\right] \\
&= -\frac{\gamma}{2m}\left\{\frac{x_i}{r}\cdot\sum_k p_k^2 - \sum_k p_k^2\cdot\frac{x_i}{r}\right\}
\end{aligned}$$

Mit $p_k = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial x_k}$

$$\begin{aligned}
-\gamma\left[\frac{x_i}{r}, H\right] &= \frac{\gamma}{2m}\cdot\hbar^2\left\{\frac{x_i}{r}\cdot\sum_k \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} - \sum_k \frac{\partial^2}{\partial x_k^2}\cdot\frac{x_i}{r}\right\} \\
&= \frac{\gamma}{2m}\cdot\hbar^2\left\{\frac{x_i}{r}\cdot\sum_k \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} - \underbrace{\sum_k \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\frac{\partial}{\partial x_k}\cdot\frac{x_i}{r}\right)}_{\#2.1}\right\}
\end{aligned}$$

Die weitere Vereinfachung des Ausdrucks basiert auf der mehrmaligen Anwendung der Produkt- und Kettenregel.

Untereinschub zur Berechnung von $\#2.1$

$$\begin{aligned}
\sum_k \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\frac{\partial}{\partial x_k}\frac{x_i}{r}\right) &= \sum_k \frac{\partial}{\partial x_k}\underbrace{\left(\frac{\partial(\frac{x_i}{r})}{\partial x_k} + \frac{x_i}{r}\frac{\partial}{\partial x_k}\right)}_{\text{„Produktregel“}} \\
&= \sum_k \frac{\partial}{\partial x_k}\left(x_i\frac{\partial(\frac{1}{r})}{\partial x_k} + \frac{1}{r}\frac{\partial(x_i)}{\partial x_k} + \frac{x_i}{r}\frac{\partial}{\partial x_k}\right) \\
&= \sum_k \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\frac{\partial(\frac{1}{r})}{\partial r}\cdot\frac{\partial(r)}{\partial x_k} + \frac{\partial(x_i)}{\partial x_k} + \frac{x_i}{r}\frac{\partial}{\partial x_k}\right) \\
&= \sum_k \frac{\partial}{\partial x_k}\left(x_i\frac{\partial(\frac{1}{r})}{\partial r}\cdot\frac{\partial(r)}{\partial x_k} + \frac{1}{r}\frac{\partial(x_i)}{\partial x_k} + \frac{x_i}{r}\frac{\partial}{\partial x_k}\right)
\end{aligned}$$

Mit

$$\frac{\partial(x_i)}{\partial x_k} = \delta_{ik}$$

sowie

$$\begin{aligned}\frac{\partial(r)}{\partial x_k} &= \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\sqrt{\sum_j x_j^2}\right)\\ &= \frac{2x_k}{2\left(\sqrt{\sum_j x_j^2}\right)}\\ &= \frac{x_k}{r}\end{aligned}$$

und

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\right) = -\frac{1}{r^2}$$

(diese elementaren Hilfsrelationen werden im Folgenden als bekannt vorausgesetzt), folgt

$$\begin{aligned}\sum_k \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\frac{\partial}{\partial x_k}\frac{x_i}{r}\right) &= \sum_k \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\frac{\delta_{ik}}{r} - \frac{x_i x_k}{r^3} + \frac{x_i}{r}\frac{\partial}{\partial x_k}\right)\\ &= \sum_k \left\{\left\{\frac{\partial}{\partial x_k}\left(\frac{\delta_{ik}}{r} - \frac{x_i x_k}{r^3} + \frac{x_i}{r}\frac{\partial}{\partial x_k}\right)\right\} + \left(\frac{\delta_{ik}}{r} - \frac{x_i x_k}{r^3} + \frac{x_i}{r}\frac{\partial}{\partial x_k}\right)\frac{\partial}{\partial x_k}\right\}\\ &= \sum_k \left\{\underbrace{\left\{\frac{\partial}{\partial x_k}\frac{\delta_{ik}}{r}\right\}}_{\#2.1.1} - \underbrace{\left\{\frac{\partial}{\partial x_k}\frac{x_i x_k}{r^3}\right\}}_{\#2.1.2} + \underbrace{\left\{\frac{\partial}{\partial x_k}\frac{x_i}{r}\frac{\partial}{\partial x_k}\right\}}_{\#2.1.3} + \left(\frac{\delta_{ik}}{r} - \frac{x_i x_k}{r^3} + \frac{x_i}{r}\frac{\partial}{\partial x_k}\right)\frac{\partial}{\partial x_k}\right\}\end{aligned}$$

Untereinschub: Berechnung von $\#2.1.2$

$$\begin{aligned}\left\{-\frac{\partial}{\partial x_k}\frac{x_i x_k}{r^3}\right\} &= -\left(x_i x_k \frac{\partial(\frac{1}{r^3})}{\partial x_k} + x_k \cdot \frac{1}{r^3}\frac{\partial x_i}{\partial x_k} + x_i \frac{1}{r^3}\frac{\partial x_k}{\partial x_k}\right)\\ &= -\left(x_i x_k \frac{\partial(\frac{1}{r^3})}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x_k} + \frac{x_k}{r^3}\delta_{ik} + \frac{x_i}{r^3}\right)\\ &= -\left(x_i x_k\left(-\frac{3}{r^4}\right)\frac{x_k}{r} + \frac{x_k}{r^3}\delta_{ik} + \frac{x_i}{r^3}\right)\\ &= \frac{3x_i x_k^2}{r^5} - \frac{x_k}{r^3}\delta_{ik} - \frac{x_i}{r^3}\end{aligned}$$

Untereinschub: Berechnung von $\#2.1.1$

$$\begin{aligned}\left\{\frac{\partial}{\partial x_k}\frac{\delta_{ik}}{r}\right\} &= \delta_{ik} \cdot \frac{\partial(\frac{1}{r})}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x_k}\\ &= -\frac{\delta_{ik}}{r^3}x_k\end{aligned}$$

Untereinschub: Berechnung von $\#2.1.3$

$$
\begin{aligned}
\left\{\frac{\partial}{\partial x_k}\frac{x_i}{r}\frac{\partial}{\partial x_k}\right\} &= \left(\frac{1}{r}\frac{\partial x_i}{\partial x_k} + x_i\frac{\partial(\frac{1}{r})}{\partial x_k}\right)\frac{\partial}{\partial x_k}\\
&= \left(\frac{\delta_{ik}}{r} + x_i\frac{\partial(\frac{1}{r})}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x_k}\right)\frac{\partial}{\partial x_k}\\
&= \left(\frac{\delta_{ik}}{r} - x_i\frac{x_k}{r^3}\right)\frac{\partial}{\partial x_k}
\end{aligned}
$$

Nun werden die vereinfachten Teilterme $\#2.1.1$, $\#2.1.2$ und $\#2.1.3$ wieder in den Ausdruck $\#2.1$ eingesetzt. Damit ergibt sich für $\#2.1$

$$
\sum_k \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\frac{\partial}{\partial x_k}\frac{x_i}{r}\right) = \sum_k\left(-2\frac{\delta_{ik}}{r^3}x_k + 2\frac{\delta_{ik}}{r}\frac{\partial}{\partial x_k} + 3\frac{x_i x_k^2}{r^5} - 2\frac{x_i x_k}{r^3}\frac{\partial}{\partial x_k} - \frac{x_i}{r^3} + \frac{x_i}{r}\frac{\partial^2}{\partial x_k^2}\right)
$$

Nun wird dieser vereinfachte Ausdruck für den Teilterm $\#2.1$ wiederum in den Teilterm $\#2$ eingesetzt

$$
\begin{aligned}
-\gamma\left[\frac{x_i}{r}, H\right] &= \frac{\gamma}{2m}\cdot\hbar^2\left\{\frac{x_i}{r}\cdot\sum_k\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} - \sum_k\frac{\partial^2}{\partial x_k^2}\cdot\frac{x_i}{r}\right\}\\
&= \frac{\gamma}{2m}\cdot\hbar^2\sum_k\left(2\frac{\delta_{ik}}{r^3}x_k - 2\frac{\delta_{ik}}{r}\frac{\partial}{\partial x_k} - 3\frac{x_i x_k^2}{r^5} + 2\frac{x_i x_k}{r^3}\frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{x_i}{r^3}\right)\\
&= \frac{\gamma}{2m}\cdot\hbar^2\left\{2\frac{x_i}{r^3} - 2\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial x_i} \underbrace{- 3\frac{x_i}{r^5}\sum_k x_k^2}_{=3\frac{x_i}{r^5}r^2=3\frac{x_i}{r^3}} + 2\frac{x_i}{r^3}\sum_k\left(x_k\frac{\partial}{\partial x_k}\right) + 3\frac{x_i}{r^3}\right\}\\
&= \frac{\gamma}{2m}\cdot\hbar^2\left\{2\frac{x_i}{r^3} - 2\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial x_i} + 2\frac{x_i}{r^3}\sum_k\left(x_k\frac{\partial}{\partial x_k}\right)\right\}\\
&= \frac{\gamma}{m}\cdot\hbar^2\left\{\frac{x_i}{r^3} - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{x_i}{r^3}\sum_k\left(x_k\frac{\partial}{\partial x_k}\right)\right\}
\end{aligned}
$$

Damit ist Ausdruck $\#2$ in eine hinreichend vereinfachte Form gebracht.

Einschub zur Berechnung von $\#1$

Auch Ausdruck $\#1$ erfordert einen gewissen Umfang an Umformungsschritten. Für die Vereinfachung von $\#1$ wird mehrmals die Definition des Kreuzprodukts zweier Vektoren über den Levi-Civita-Tensor eingesetzt.

$$
\begin{aligned}
\left[(\vec{p}\times\vec{L} - \vec{L}\times\vec{p})_i, H\right] &= \sum_{j,k}\varepsilon_{ijk}\left[(p_j L_k - L_j p_k)\,,\,H\right]\\
&= \sum_{j,k}\varepsilon_{ijk}\left\{(p_j L_k - L_j p_k)H - H(p_j L_k - L_j p_k)\right\}\\
&= \sum_{j,k}\varepsilon_{ijk}\left\{p_j L_k H - L_j p_k H - H p_j L_k + H L_j p_k\right\}
\end{aligned}
$$

Offensichtlich können unter geeigneter Permutation von p_j und H viele Vereinfachungen vorgenommen werden. Dazu wird zunächst in einem weiteren Einschub der Kommutator zwischen p_j und H näher betrachtet.

Untereinschub zur Berechnung der Permutation

Für den Kommutator gilt durch direktes Ausrechnen

$$\begin{aligned}
\Big[p_i\,,\,H\Big] &= \frac{1}{2m}\underbrace{\Big[p_i\,,\,\vec{p}^{\,2}\Big]}_{=0} - \gamma\Big[p_i\,,\,\frac{1}{r}\Big] \\
&= -\gamma\Big(p_i\frac{1}{r} - \frac{1}{r}p_i\Big) \\
&= -\gamma\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\Big(\frac{\partial}{\partial x_i}\frac{1}{r} - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial x_i}\Big) \\
&= \mathrm{i}\hbar\gamma\Big(\frac{\partial(\frac{1}{r})}{\partial x_i} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial x_i} - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial x_i}\Big) \\
&= \mathrm{i}\hbar\gamma\frac{\partial(\frac{1}{r})}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x_i} \\
&= -\mathrm{i}\hbar\gamma\frac{x_i}{r^3}
\end{aligned}$$

Zugleich gilt aber

$$\begin{aligned}
\Big[p_i\,,\,H\Big] &= p_iH - Hp_i \\
\Leftrightarrow \qquad p_iH &= Hp_i + \Big[p_i\,,\,H\Big]
\end{aligned}$$

Somit folgt für eine mögliche Permutation

$$p_iH = Hp_i - \mathrm{i}\hbar\gamma\frac{x_i}{r^3}$$

Diese Beziehung wird in die bisherigen Umformungsergebnisse von Ausdruck $\#1$ eingesetzt.

$$\begin{aligned}
\Big[(\vec{p}\times\vec{L} - \vec{L}\times\vec{p})_i, H\Big] &= \sum_{j,k}\varepsilon_{ijk}\Big\{p_jHL_k - Hp_jL_k - L_jp_kH + HL_jp_k\Big\} \\
&= \sum_{j,k}\varepsilon_{ijk}\Bigg\{\Big(Hp_j - \mathrm{i}\hbar\gamma\frac{x_j}{r^3}\Big)L_k - Hp_jL_k - L_j\Big(Hp_k - \mathrm{i}\hbar\gamma\frac{x_k}{r^3}\Big) + HL_jp_k\Bigg\} \\
&= \sum_{j,k}\varepsilon_{ijk}\cdot\mathrm{i}\hbar\gamma\Big(\frac{L_jx_k}{r^3} - \frac{x_jL_k}{r^3}\Big)
\end{aligned}$$

mit $L_j = \sum_{m\,n}\varepsilon_{jmn}x_mp_n$ und $L_k = \sum_{m\,n}\varepsilon_{kmn}x_mp_n$ folgt ferner

$$\begin{aligned}
\Big[(\vec{p}\times\vec{L} - \vec{L}\times\vec{p})_i, H\Big] &= \mathrm{i}\hbar\gamma\sum_{j,k}\varepsilon_{ijk}\cdot\Big(\sum_{m\,n}\varepsilon_{jmn}x_mp_n\frac{x_k}{r^3} - \frac{x_j}{r^3}\sum_{m\,n}\varepsilon_{kmn}x_mp_n\Big) \\
&= \mathrm{i}\hbar\gamma\sum_{j,k,m,n}\varepsilon_{ijk}\cdot\Big(\varepsilon_{jmn}x_mp_n\frac{x_k}{r^3} - \frac{x_j}{r^3}\varepsilon_{kmn}x_mp_n\Big)
\end{aligned}$$

Um dieses Zwischenresultat weiter vereinfachen zu können, wird eine geeignete Permutation von p_n und $\frac{x_k}{r^3}$ vorgenommen. Dazu wird wiederum in einem weiteren Einschub der Kommutator zwischen p_n und $\frac{x_k}{r^3}$ bestimmt.

Untereinschub zur Berechnung der Permutation

$$\begin{aligned}
\left[p_n\ ,\ \frac{x_k}{r^3}\right] &= p_n\frac{x_k}{r^3}-\frac{x_k}{r^3}p_n \\
&= \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\left(\frac{\partial}{\partial x_n}\frac{x_k}{r^3}-\frac{x_k}{r^3}\frac{\partial}{\partial x_n}\right) \\
&= \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\left(\left\{\frac{\partial}{\partial x_n}\frac{x_k}{r^3}\right\}+\frac{x_k}{r^3}\frac{\partial}{\partial x_n}-\frac{x_k}{r^3}\frac{\partial}{\partial x_n}\right) \\
&= \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\left(\frac{1}{r^3}\left\{\frac{\partial}{\partial x_n}x_k\right\}+x_k\left\{\frac{\partial}{\partial x_n}\frac{1}{r^3}\right\}\right) \\
&= \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\left(\frac{\delta_{kn}}{r^3}+x_k\frac{\partial(\frac{1}{r^3})}{\partial r^3}\frac{\partial r}{\partial x_n}\right) \\
&= -\mathrm{i}\hbar\left(\frac{\delta_{kn}}{r^3}-\frac{3x_kx_n}{r^5}\right)
\end{aligned}$$

Zugleich gilt für den Kommutator

$$\begin{aligned}
\left[p_n\ ,\ \frac{x_k}{r^3}\right] &= p_n\frac{x_k}{r^3}-\frac{x_k}{r^3}p_n \\
\Leftrightarrow \qquad p_n\frac{x_k}{r^3} &= \left[p_n\ ,\ \frac{x_k}{r^3}\right]+\frac{x_k}{r^3}p_n
\end{aligned}$$

Somit folgt für eine mögliche Permutation

$$p_n\frac{x_k}{r^3}=\frac{x_k}{r^3}p_n-\mathrm{i}\hbar\left(\frac{\delta_{kn}}{r^3}-\frac{3x_kx_n}{r^5}\right)$$

Diese Beziehung wird in die bisherigen Umformungsergebnisse von Ausdruck $\#1$ eingesetzt.

$$\begin{aligned}
&\left[(\vec{p}\times\vec{L}-\vec{L}\times\vec{p})_i, H\right] \\
&= \mathrm{i}\hbar\gamma\sum_{j,k,m,n}\varepsilon_{ijk}\cdot\left(\varepsilon_{jmn}x_m\left(\frac{x_k}{r^3}p_n-\mathrm{i}\hbar\left(\frac{\delta_{kn}}{r^3}-\frac{3x_kx_n}{r^5}\right)\right)-\frac{x_j}{r^3}\varepsilon_{kmn}x_mp_n\right) \\
&= \underbrace{-(\mathrm{i}\hbar)^2\gamma\sum_{j,k,m,n}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{jmn}x_m\frac{\delta_{kn}}{r^3}}_{\#1.1}+\underbrace{3\mathrm{i}\hbar\gamma\sum_{j,k,m,n}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{jmn}x_m\frac{x_kx_n}{r^5}}_{\#1.2} \\
&\quad \underbrace{+\,\mathrm{i}\hbar\gamma\sum_{j,k,m,n}\varepsilon_{ijk}\left(\varepsilon_{jmn}\frac{x_mx_k}{r^3}-\varepsilon_{kmn}\frac{x_jx_m}{r^3}\right)p_n}_{\#1.3}
\end{aligned}$$

Untereinschub zur Berechnung von $\#1.2$

Die Operatoren x_k und x_n kommutieren, d.h. $[x_n\ ,\ x_k]=0$, und somit

$$3\mathrm{i}\hbar\gamma\sum_{j,k,m,n}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{jmn}x_m\frac{x_kx_n}{r^5}=0$$

Untereinschub zur Berechnung von $\#1.1$

$$\begin{aligned}
-(\mathrm{i}\hbar)^2\gamma\sum_{j,k,m,n}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{jmn}x_m\frac{\delta_{kn}}{r^3} &= -(\mathrm{i}\hbar)^2\gamma\sum_{j,m}\sum_{k}\left(\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{jmk}\frac{x_m}{r^3}\right)\\
&= -(\mathrm{i}\hbar)^2\gamma\sum_{j,m}\sum_{k}\left(\varepsilon_{kij}\varepsilon_{kjm}\frac{x_m}{r^3}\right)
\end{aligned}$$

Es gilt die Hilfsrelation

$$\sum_i \varepsilon_{ijk}\varepsilon_{jmn} = \delta_{jm}\delta_{kn} - \delta_{jn}\delta_{km}$$

Mit dieser Identität vereinfacht sich Teilterm $\#1.1.$ wesentlich

$$\begin{aligned}
-(\mathrm{i}\hbar)^2\gamma\sum_{j,k,m,n}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{jmn}x_m\frac{\delta_{kn}}{r^3} &= -(\mathrm{i}\hbar)^2\gamma\sum_{j,m}\left(\delta_{ij}\delta_{jm}-\delta_{im}\delta_{jj}\right)\frac{x_m}{r^3}\\
&= -(\mathrm{i}\hbar)^2\gamma\left(\frac{x_i}{r^3}-3\frac{x_i}{r^3}\right)\\
&= 2\gamma(\mathrm{i}\hbar)^2\frac{x_i}{r^3}
\end{aligned}$$

Untereinschub zur Berechnung von $\#1.3$

$$\begin{aligned}
\#1.3: \quad & \mathrm{i}\hbar\gamma\sum_{j,k,m,n}\varepsilon_{ijk}\left(\varepsilon_{jmn}\frac{x_m x_k}{r^3}-\varepsilon_{kmn}\frac{x_j x_m}{r^3}\right)p_n\\
= \quad & \mathrm{i}\hbar\gamma\sum_{j,k,m,n}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{jmn}\frac{x_m x_k}{r^3}p_n - \mathrm{i}\hbar\gamma\sum_{j,k,m,n}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{kmn}\frac{x_j x_m}{r^3}p_n\\
= \quad & \left(-(\mathrm{i}\hbar)^2\gamma\sum_{j,k,m,n}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{jmn}\frac{x_m x_k}{r^3}+\underbrace{(\mathrm{i}\hbar)^2\gamma\sum_{j,k,m,n}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{kmn}\frac{x_j x_m}{r^3}}_{\text{„}Umindizierung\text{“}:\ j\to k\ ,\ k\to j}\right)\cdot\frac{\partial}{\partial x_n}\\
= \quad & \left(-(\mathrm{i}\hbar)^2\gamma\sum_{j,k,m,n}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{jmn}\frac{x_m x_k}{r^3}+(\mathrm{i}\hbar)^2\gamma\sum_{j,k,m,n}\varepsilon_{ikj}\varepsilon_{jmn}\frac{x_k x_m}{r^3}\right)\cdot\frac{\partial}{\partial x_n}
\end{aligned}$$

Mit der erneuten Anwendung der Hilfsrelationen

- $\varepsilon_{ikj} = -\varepsilon_{ijk}$
- $[x_n\ ,\ x_k] = 0$
- $\sum_i \varepsilon_{ijk}\varepsilon_{jmn} = \delta_{jm}\delta_{kn} - \delta_{jn}\delta_{km}$
- $\sum_k x_k^2 = r^2$

folgt für Ausdruck $\#1.3$

$$
\begin{aligned}
&\mathrm{i}\hbar\gamma \sum_{j,k,m,n} \varepsilon_{ijk}\Bigg(\varepsilon_{jmn}\frac{x_m x_k}{r^3} - \varepsilon_{kmn}\frac{x_j x_m}{r^3}\Bigg)p_n \\
=&\ \Bigg(-(\mathrm{i}\hbar)^2\gamma \sum_{j,k,m,n} \varepsilon_{ijk}\varepsilon_{jmn}\frac{x_m x_k}{r^3} - (\mathrm{i}\hbar)^2\gamma \sum_{j,k,m,n} \varepsilon_{ijk}\varepsilon_{jmn}\frac{x_m x_k}{r^3}\Bigg) \\
=&\ -2(\mathrm{i}\hbar)^2\gamma \sum_{j,k,m,n} \varepsilon_{ijk}\varepsilon_{jmn}\frac{x_m x_k}{r^3} = \mathrm{i}\hbar\gamma \sum_{j,k,m,n} \varepsilon_{ijk}\Bigg(\varepsilon_{jmn}\frac{x_m x_k}{r^3} - \varepsilon_{kmn}\frac{x_j x_m}{r^3}\Bigg)p_n \\
=&\ -2(\mathrm{i}\hbar)^2\gamma \sum_{j,k,m,n} \Bigg(\delta_{km}\delta_{in} - \delta_{kn}\delta_{im}\Bigg)\frac{x_m x_k}{r^3} \\
=&\ -2(\mathrm{i}\hbar)^2\gamma \Bigg(\sum_k \frac{x_k^2}{r^3}\frac{\partial}{\partial x_i} - \sum_k \frac{x_i x_k}{r^3}\frac{\partial}{\partial x_k}\Bigg)
\end{aligned}
$$

Einsetzen aller Untereinschübe für $\#1$

Nun werden alle Teilergebnisse zu den Teiltermen $\#1.1$ bis $\#1.3$ eingesetzt. Dies liefert für den Ausdruck $\#1$:

$$
\begin{aligned}
&\Big[(\vec{p}\times\vec{L} - \vec{L}\times\vec{p})_i, H\Big] &=&\ 2\gamma(\mathrm{i}\hbar)^2\frac{x_i}{r^3} + 2\gamma(\mathrm{i}\hbar)^2\Bigg(\frac{x_i}{r^3}\sum_k x_k\frac{\partial}{\partial x_k} - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial x_i}\Bigg) \\
\Leftrightarrow\quad &\frac{1}{2m}\Big[(\vec{p}\times\vec{L} - \vec{L}\times\vec{p})_i, H\Big] &=&\ \frac{-\gamma\hbar^2}{m}\Bigg(\frac{x_i}{r^3} - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{x_i}{r^3}\sum_k x_k\frac{\partial}{\partial x_k}\Bigg)
\end{aligned}
$$

Offensichtlich unterscheidet sich Ausdruck $\#1$ von Ausdruck $\#2$ nur durch das Vorzeichen.

Einsetzen der beiden Anfangseinschübe

Das Einsetzen der beiden Ergebnisse für Ausdruck $\#1$ und Ausdruck $\#2$ liefert somit

$$
\begin{aligned}
\Big[M_i, H\Big] &= \underbrace{\frac{1}{2m}\Big[(\vec{p}\times\vec{L} - \vec{L}\times\vec{p})_i, H\Big]}_{\#1}\underbrace{-\gamma\Big[\frac{x_i}{r}, H\Big]}_{\#2} \\
&= -\frac{\gamma\hbar^2}{m}\Bigg(\frac{x_i}{r^3} - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{x_i}{r^3}\sum_k x_k\frac{\partial}{\partial x_k}\Bigg) + \frac{\gamma\hbar^2}{m}\Bigg(\frac{x_i}{r^3} - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{x_i}{r^3}\sum_k x_k\frac{\partial}{\partial x_k}\Bigg) \\
&= 0
\end{aligned}
$$

Damit wurde Gleichung 5 bewiesen.

4 Kommutatoren zum Runge-Lenz-Operator

Für den weiteren Weg zur Berechnung der Energieniveaus des Wasserstoffatoms sind zwei Kommutatorrelationen unabdingbar zu berücksichtigen.

$$\begin{aligned} \text{1.} \quad [\hat{L}_j, \hat{M}_k] &= \mathrm{i}\hbar \cdot \varepsilon_{jkl} \cdot \hat{M}_l && (8) \\ \text{2.} \quad [\hat{M}_j, \hat{M}_k] &= -\frac{2\mathrm{i}\hbar}{m} \cdot \hat{H} \cdot \varepsilon_{jkl} \cdot \hat{L}_l && (9) \end{aligned}$$

Beweisskizze der Kommutatorrelation nach Gleichung 8

Zunächst erfolgt eine Umstellung aus rein ästhetischen Gründen.

$$\begin{aligned} & [\hat{L}_j, \hat{M}_k] &= \mathrm{i}\hbar \cdot \varepsilon_{jkl} \cdot \hat{M}_l \\ \Leftrightarrow \quad & [\hat{M}_k, \hat{L}_j] &= -\mathrm{i}\hbar \cdot \varepsilon_{jkl} \cdot \hat{M}_l \\ \Leftrightarrow \quad & [\hat{M}_j, \hat{L}_k] &= \mathrm{i}\hbar \cdot \varepsilon_{jkl} \cdot \hat{M}_l \end{aligned}$$

Auch diese Beweisskizze folgt der Beweisidee von W. Greiner [3]. Im Folgenden werden die Operatorzeichen wieder ausgelassen. Wird Gleichung 8 zunächst für $[M_x, L_y]$ und $[M_x, L_x]$ nachvollzogen, folgen die Fälle zu den anderen Koordinaten durch zyklische Permutation der Koordinatenindizes. Für den Beweis wird die Definition von M_x eingesetzt und der Kommutator in weitere Kommutatoren aufgeteilt.

$$\begin{aligned} [M_x, L_y] &= \left[\frac{1}{2m}(\vec{p} \times \vec{L} - \vec{L} \times \vec{p})_x - \gamma\frac{x}{r}, L_y\right] \\ &= \left[\frac{1}{2m}(p_y L_z - p_z L_y) - \frac{1}{2m}(L_y p_z - L_z p_y) - \gamma\frac{x}{r}, L_y\right] \\ &= \frac{1}{2m}\Bigg\{ \underbrace{\Big[p_y L_z, L_y\Big]}_{\#1} \underbrace{-\Big[p_z L_y, L_y\Big]}_{\#2} \underbrace{-\Big[L_y p_z, L_y\Big]}_{\#3} \underbrace{+\Big[L_z p_y, L_y\Big]}_{\#4} \Bigg\} \underbrace{-\gamma\left[\frac{x}{r}, L_y\right]}_{\#5} \end{aligned}$$

Es gelten die bekannten bzw. schnell nachzuvollziehenden Hilfsrelationen

$$\Big[L_j, p_k\Big] = i\hbar \cdot \varepsilon_{jkm} \cdot p_m$$

$$\Big[L_j, L_k\Big] = \mathrm{i}\hbar \cdot \varepsilon_{jkm} \cdot L_m$$

$$\left[\frac{x_j}{r}, L_k\right] = \mathrm{i}\hbar \cdot \varepsilon_{jkm} \cdot \frac{x_m}{r} \; .$$

Damit ergibt sich für die einzelnen Teilterme

$$\begin{aligned} \underbrace{\Big[p_y L_z, L_y\Big]}_{\#1} &= p_y\Big[L_z, L_y\Big] + \Big[p_y, L_y\Big]L_z \\ &= -\mathrm{i}\hbar p_y L_x \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\underbrace{-\Big[p_z L_y, L_y\Big]}_{\#2} &= -p_z\Big[L_y, L_y\Big] - \Big[p_z, L_y\Big]L_y \\
&= \mathrm{i}\hbar p_x L_y
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\underbrace{-\Big[L_y p_z, L_y\Big]}_{\#3} &= -L_y\Big[p_z, L_y\Big] - \Big[L_y, L_y\Big]p_z \\
&= \mathrm{i}\hbar L_y p_x
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\underbrace{\Big[L_z p_y, L_y\Big]}_{\#4} &= L_z\Big[p_y, L_y\Big] + \Big[L_z, L_y\Big]p_y \\
&= -\mathrm{i}\hbar L_x p_y
\end{aligned}$$

$$\underbrace{-\gamma\left[\frac{x}{r}, L_y\right]}_{\#5} = -\mathrm{i}\hbar\gamma \cdot \frac{z}{r}\ .$$

Werden nun die Ergebnisse aller Teilterme wieder eingesetzt, folgt

$$\begin{aligned}
[M_x, L_y] &= \mathrm{i}\hbar\left\{\frac{1}{2m}\Big((p_x L_y - p_y L_x) - (L_x p_y - L_y p_x)\Big) - \gamma\frac{z}{r}\right\} \\
&= \mathrm{i}\hbar\left\{\frac{1}{2m}(\vec{p}\times\vec{L} - \vec{L}\times\vec{p})_z - \gamma\frac{z}{r}\right\} \\
&= \mathrm{i}\hbar M_z\ .
\end{aligned}$$

Analog kann die Gleichung

$$[M_x, L_x] = 0$$

nachgerechnet werden.

Beweisskizze der Kommutatorrelation nach Gleichung 9

Die Beweisidee zu Gleichung 9 entspricht exakt der Beweisidee zu 8.

$$\begin{aligned}
&[M_x, M_y] \\
=\ &\left[\frac{1}{2m}(\vec{p}\times\vec{L} - \vec{L}\times\vec{p})_x - \gamma\frac{x}{r}, \frac{1}{2m}(\vec{p}\times\vec{L} - \vec{L}\times\vec{p})_y - \gamma\frac{y}{r}\right] \\
=\ &\left[\frac{1}{2m}(p_y L_z - p_z L_y) - \frac{1}{2m}(L_y p_z - L_z p_y) - \gamma\frac{x}{r}, \frac{1}{2m}(p_z L_x - p_x L_z) - \frac{1}{2m}(L_z p_x - L_x p_z) - \gamma\frac{y}{r}\right]
\end{aligned}$$

Somit ergeben sich nach Aufteilung des Kommutators in Teilkommutatoren, $4 \cdot 4 \cdot 2 = 32$ Teilkommutatoren. Diese lassen sich alle mit den bereits oben in der Beweisidee zu Gleichung 9 angegeben Hilfskommutatoren berechnen.

5 Entkopplung der Kommutatoren I

Die Kommutatorrelationen

$$\begin{aligned} 1.\quad [\hat{L}_j, \hat{M}_k] &= \mathrm{i}\hbar \cdot \varepsilon_{jkl} \cdot \hat{M}_l \\ 2.\quad [\hat{M}_j, \hat{M}_k] &= -\frac{2\mathrm{i}\hbar}{m} \cdot \hat{H} \cdot \varepsilon_{jkl} \cdot \hat{L}_l \end{aligned}$$

sind offensichtlich miteinander verkoppelt. Für die weitergehende Betrachtung, die schlussendlich auf die Berechnung der Energieniveaus des Wasserstoffatoms führen soll, werden sie zunächst entkoppelt. Dazu wird zuerst der Runge-Lenz-Operator $\hat{\vec{M}}$ „modifiziert “. Der modifizierte Runge-Lenz-Operator $\hat{\vec{M}}'$ wird definiert als

$$\hat{\vec{M}}' := \sqrt{-\frac{m}{2\hat{H}}} \cdot \hat{\vec{M}} \ . \tag{10}$$

Es werden nur gebundene Zustände betrachtet, so dass $E < 0$ erfüllt ist - es erfolgt somit eine Beschränkung auf diesen Teilraum des Hilbertraums. Die Kommutatorrelationen vereinfachen sich entsprechend zu

$$[\hat{L}_j, \hat{M}'_k] = \mathrm{i}\hbar \cdot \varepsilon_{jkl} \cdot \hat{M}'_l \tag{11}$$

$$[\hat{M}'_j, \hat{M}'_k] = \mathrm{i}\hbar \cdot \varepsilon_{jkl} \cdot \hat{L}_l \ . \tag{12}$$

6 Die SO(4)-Symmetrie - Eine Plausibilitätsbetrachtung

Diese Kommutatoren sind der eigentlich entscheidende Punkt der bisherigen Betrachtungen. Sie stellen einen wesentlichen Teil der Lie- Algebra der SO(4)-Gruppe dar.

Wie in den Einführungsveranstaltungen zur Quantentheorie hergeleitet wurde, ist der Drehimpulsoperator der Generator der infinitesimalen Drehung. Die zugehörige Gruppe der Drehung im Dreidimensionalen ist die SO(3). Die Gruppe wird durch ihre Algebra strukturiert, die aus den Relationen der zugehörigen Generatoren untereinander hervorgeht, so dass die Lie- Algebra der SO(3) durch eine der grundlegenden Gleichungen der Quantenmechanik mit

$$[\hat{L}_j, \hat{L}_k] = \mathrm{i}\hbar\varepsilon_{jkl}\hat{L}_l \tag{13}$$

gegeben ist. Zusammen mit den Relationen nach Gleichung 11 und Gleichung 12 bildet sie die Lie- Algebra der SO(4)-Gruppe. Dies soll an dieser Stelle keinesfalls mathematisch präzise bewiesen, sondern wie in den bisherigen Ausführungen auch nur durch eine kurze Plausibilitätsüberlegung glaubhaft gemacht werden.

Die Definition des Drehimpulsoperators wird zunächst mit einer besonderen Indizierung versehen.

$$\hat{L}_{ij} = r_i\hat{p}_j - r_j\hat{p}_i \tag{14}$$

Für den bekannten Drehimpulsoperator gilt mit dieser Indizierung

$$\hat{\vec{L}} = \begin{pmatrix} \hat{L}_{23} \\ \hat{L}_{31} \\ \hat{L}_{12} \end{pmatrix} \ .$$

Gleichung 14 sowie der bekannte Kommutator von r und $\hat{p}$

$$[r_i, \hat{p}_j] = \mathrm{i}\hbar\delta_{ij} \tag{15}$$

werden von $i, j = 1, 2, 3$ auf $i, j = 1, 2, 3, 4$ erweitert. Mit den neuen, rein fiktiven Komponenten für $i, j = 4$ kann der modifizierte Runge-Lenz-Operator $\hat{\vec{M}}'$ mit

$$\begin{aligned} \hat{M}'_x &= \hat{L}_{14} \\ \hat{M}'_y &= \hat{L}_{24} \\ \hat{M}'_z &= \hat{L}_{34} \end{aligned}$$

identifiziert werden. Die Kommutatorrelationen nach Gleichung 11, Gleichung 12 und Gleichung 13 bleiben erfüllt, was schnell durch Einsetzen der entsprechenden Größen nachgerechnet werden kann. Damit erscheint es zu mindestens plausibel, dass durch diese Kommutatorrelationen die Algebra zu einer gewissen Rotationssymmetrie in den drei Raumdimensionen und einer weiteren, fiktiven Dimension beschrieben wird.

7 Entkopplung der Kommutatoren II

Zur angestrebten Entkopplung der Kommutatorrelationen nach Gleichung 11 und Gleichung 12 werden im letzten Schritt zwei Operatoren $\hat{\vec{I}}$ und $\hat{\vec{K}}$ definiert mit

$$\begin{aligned} \hat{\vec{I}} &:= \frac{1}{2}(\hat{\vec{L}} + \hat{\vec{M}}') \\ \hat{\vec{K}} &:= \frac{1}{2}(\hat{\vec{L}} - \hat{\vec{M}}') \,. \end{aligned}$$

Aufgrund der bisher diskutierten Kommutatoren nach Gleichung 11 und Gleichung 12 können für die Operatoren $\hat{\vec{I}}$ und $\hat{\vec{K}}$ direkt Kommutatorrelationen aufgestellt werden.

$$\begin{aligned} [\hat{I}_j, \hat{I}_k] &= \mathrm{i}\hbar \cdot \varepsilon_{jkl} \cdot I_l && (16) \\ [\hat{K}_j, \hat{K}_k] &= \mathrm{i}\hbar \cdot \varepsilon_{jkl} \cdot K_l && (17) \\ [\hat{I}_j, \hat{K}_k] &= 0 && (18) \end{aligned}$$

Diese Kommutatoren ergeben sich durch Einsetzen der Definitionen der entsprechenden Größen, der Kommutatoren nach Gleichung 11 und Gleichung 12 sowie durch einfache Umformungen. So gilt bspw. für Gleichung 16

$$\begin{aligned} [\hat{I}_j, \hat{I}_k] &= \frac{1}{4}[\hat{L}_j + \hat{M}'_j, \hat{L}_k + \hat{M}'_k] \\ &= \frac{1}{4}\Big([\hat{L}_j, \hat{L}_k] + [\hat{L}_j, \hat{M}'_k] + [\hat{M}'_j, \hat{L}_k] + [\hat{M}'_j, \hat{M}'_k]\Big) \\ &= \frac{1}{4}\Big(\mathrm{i}\hbar \cdot \varepsilon_{jkl} \cdot \hat{L}_l + [\hat{L}_j, \hat{M}'_k] - [\hat{L}_k, \hat{M}'_j] + \mathrm{i}\hbar \cdot \varepsilon_{jkl} \cdot \hat{L}_l\Big) \\ &= \frac{1}{4}\Big(2\mathrm{i}\hbar \cdot \varepsilon_{jkl} \cdot \hat{L}_l + \mathrm{i}\hbar \cdot \varepsilon_{jkl} \cdot \hat{M}'_l - \mathrm{i}\hbar \cdot \varepsilon_{kjl} \cdot \hat{M}'_l\Big) \\ &= \mathrm{i}\hbar \cdot \varepsilon_{jkl} \cdot \frac{1}{2}\Big(\hat{L}_l + \hat{M}'_l\Big) \\ &= \mathrm{i}\hbar \cdot \varepsilon_{jkl} \cdot \hat{I}_l \,. \end{aligned}$$

Mit den Gleichungen 16 - 18 liegen zwei entkoppelte Kommutatorrelationen vor. Diese stellen jeweils die Lie- Algebra der SO(3) dar, denn es sind nichts anderes als die bekannten Kommutatorrelationen des Drehimpulses nach Gleichung 13, die hier vorliegen. Die Operatoren $\hat{\vec{I}}$ und $\hat{\vec{K}}$ weisen daher jeweils alle Eigenschaften eines Drehimpulsoperators auf. Zudem kommutieren die beiden Operatoren untereinander.

8 Berechnung der Energieniveaus

Da die Operatoren $\hat{\vec{I}}$ und $\hat{\vec{K}}$ alle Eigenschaften von Drehimpulsoperatoren aufweisen, können die Eigenwerte von $\hat{\vec{I}}^2$ und $\hat{\vec{K}}^2$ analog zu den Eigenwerten von $\hat{\vec{L}}^2$ angegeben werden.
In den algebraischen Überlegungen zum Drehimpuls - wie sie z.B. im Rahmen des Moduls Atom- und Quantenphysik erfolgen - werden die Eigenwerte des Operators $\hat{L}^2$ zu $l(l+1)\hbar^2$ mit $l = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \ldots$ bestimmt. Die Ganzzahligkeit der Quantenzahl l folgt erst aus weiteren Überlegungen bezüglich der Beziehung von Drehimpulsquantenzahl l und Magnetquantenzahl m unter Konstruktion geeigneter Hilfsoperatoren. Dabei resultiert die Ganzzahligkeit von l aus der festzustellenden Ganzzahligkkeit von m. Die rein algebraische Struktur beschränkt die Eigenwerte indes nur auf halbzahlige, positive Werte. Entsprechend können die Eigenwerte von $\hat{\vec{I}}^2$ und $\hat{\vec{K}}^2$ festgelegt werden.

- Eigenwerte von $\hat{\vec{I}}^2$: $i(i+1) \cdot \hbar^2$ mit $i = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \ldots$
- Eigenwerte von $\hat{\vec{K}}^2$: $k(k+k) \cdot \hbar^2$ mit $k = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \ldots$

Die Quantenzahlen i und k stimmen sogar überein, da die Operatoren $\hat{\vec{I}}^2$ und $\hat{\vec{K}}^2$ wegen der Eigenschaft $\hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{M}}' = 0 = \hat{\vec{M}}' \cdot \hat{\vec{L}}$ übereinstimmen.

$$
\begin{aligned}
\hat{\vec{I}}^2 &= \frac{1}{4}\left(\hat{\vec{L}} + \hat{\vec{M}}'\right)^2 \\
&= \frac{1}{4}\left(\hat{\vec{L}}^2 + \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{M}}' + \hat{\vec{M}}' \cdot \hat{\vec{L}} + \hat{\vec{M}}'^2\right) \\
&= \frac{1}{4}\left(\hat{\vec{L}}^2 + \hat{\vec{M}}'^2\right)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\hat{\vec{K}}^2 &= \frac{1}{4}\left(\hat{\vec{L}} - \hat{\vec{M}}'\right)^2 \\
&= \frac{1}{4}\left(\hat{\vec{L}}^2 - \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{M}}' - \hat{\vec{M}}' \cdot \hat{\vec{L}} + \hat{\vec{M}}'^2\right) \\
&= \frac{1}{4}\left(\hat{\vec{L}}^2 + \hat{\vec{M}}'^2\right)
\end{aligned}
\tag{19}
$$

Nun sind alle Voraussetzungen geschaffen, um den finalen Schritt zur Berechnung der Energien des Wasserstoffatoms zu vollziehen. Dazu wird die Definition von $\hat{\vec{M}}'$ nach Gleichung 10 in Gleichung 19 eingesetzt.

$$\begin{aligned}\hat{\vec{K}}^2 &= \frac{1}{4}\left(\hat{\vec{L}}^2 + \hat{\vec{M}}'^2\right)\\ &= \frac{1}{4}\left(\hat{\vec{L}}^2 - \frac{m}{2\hat{H}}\hat{\vec{M}}^2\right) \qquad (20)\end{aligned}$$

Für $\hat{\vec{M}}^2$ existiert nach Gleichung 7 eine Beziehung zum Hamiltonoperator, die an dieser Stelle ebenfalls eingesetzt wird.

$$\begin{aligned}\hat{\vec{K}}^2 &= \frac{1}{4}\left(\hat{\vec{L}}^2 - \frac{m}{2\hat{H}}\cdot\left\{\frac{2}{m}\cdot\hat{H}\cdot(\hat{\vec{L}}^2+\hbar^2)+\gamma^2\right\}\right)\\ &= \frac{1}{4}\left(\hat{\vec{L}}^2 - \left(\hat{\vec{L}}^2+\hbar^2\right) - \frac{m\gamma^2}{2\hat{H}}\right)\\ &= -\frac{1}{4}\left(\hbar^2 + \frac{m\gamma^2}{2\hat{H}}\right) \qquad (21)\end{aligned}$$

Nach den bisherigen Erkenntnissen zum Operator $\hat{\vec{K}}^2$ vertauscht dieser mit dem Hamiltonoperator, so dass die beiden Operatoren einen Satz gemeinsamer Eigenzustände besitzen.

Damit folgt unter Kenntnis der Eigenwerte von $\hat{\vec{K}}^2$ mit E als Eigenwert des Hamiltonoperators direkt nach Gleichung 21 ein Zusammenhang zwischen den Quantenzahlen k und E mit

$$\begin{aligned}k(k+1)\hbar^2 &= -\frac{1}{4}\left(\hbar^2 + \frac{m\gamma^2}{2E}\right)\\ \Leftrightarrow \qquad E &= \frac{m\gamma^2}{2\left(k(k+1)\hbar^2+\hbar^2\right)}\\ &= \frac{m\gamma^2}{2\hbar^2(2k+1)^2}\ .\end{aligned}$$

Nun gilt für die möglichen Werte der Quantenzahl k - wie bereits oben diskutiert - $k = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \ldots$. Entsprechend ist der Term $2k+1 = 1, 2, 3, \ldots$ ausschließlich ganzzahlig. Dieser Term kann als Hauptquantenzahl n aufgefasst werden, d.h. $n := 2k+1$. Somit gilt

$$\begin{aligned}E_n &= -\frac{m\gamma^2}{2\hbar^2 n^2}\\ &= -\frac{me_0^4}{2\hbar^2(4\pi\varepsilon_0)^2}\cdot\frac{1}{n^2}\\ &= -\frac{E_{Ryd}}{n^2}\end{aligned}$$

Dies ist die erwartete Balmerformel; die Energieniveaus des Wasserstoffatoms wurden rein quantenmechanisch bestimmt.

9 Entartung, Ganzzahligkeit und Ungleichung

Es lassen sich neben der Herleitung der Balmerformel noch weitere Aussagen zu den Energieniveaus aus den bisherigen Betrachtungen gewinnen.

Die Quantenzahlen zu den Komponenten $\hat{I}_z$ und $\hat{K}_z$ der Operatoren $\hat{\vec{I}}$ und $\hat{\vec{K}}$ seien im Folgenden - analog zur Quantenzahl m des Operators $\hat{L}_z$ - i_3 und k_3 . Entsprechend der bekannten Relation $m = -l, \ldots l$ gilt für die möglichen Werte von der Quantenzahlen i_3 und k_3 der Zusammenhang $k_3 = -k, \ldots, k$ bzw. $i_3 = -i, \ldots, i = -k, \ldots, k$. (Schranken sind identisch, da $i = k$). Das sind jeweils $(2k+1) = n$ Eigenwerte. Somit liegt eine Entartung von $(2k+1)^2 = n^2$ vor.

Ganzzahligkeit des Drehimpulseigenwerts

Die Ganzzahligkeit der Magnetquantenzahl m und damit die Ganzzahligkeit der Drehimpulsquantenzahl l kann mit den bisherigen Überlegungen ebenfalls schnell abgeleitet werden. Aus den Definitionen von $\hat{\vec{I}}$ und $\hat{\vec{K}}$ mit

$$\begin{aligned}\hat{\vec{I}} &= \frac{1}{2}(\hat{\vec{L}} + \hat{\vec{M}}') \\ \hat{\vec{K}} &= \frac{1}{2}(\hat{\vec{L}} - \hat{\vec{M}}')\end{aligned}$$

folgt $\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{I}} + \hat{\vec{K}}$. Der Drehimpulsoperator ergibt sich aus der Addition der Operatoren $\hat{\vec{I}}$ und $\hat{\vec{K}}$. Damit gilt insbesondere auch für die dritte Komponente des Drehimpulsoperators $\hat{L}_3 = \hat{I}_3 + \hat{K}_3$. Nach den Regeln der Drehimpulsaddition bezüglich der Magnetquantenzahlen ergibt sich somit die Magnetquantenzahl m zu $m = i_3 + k_3$. Damit ist die Magnetquantenzahl m und daher auch die Drehimpulsquantenzahl l offensichtlich immer ganzzahlig.

Ungleichung für den Drehimpulseigenwert

Darüber hinaus kann die Ungleichung $l \leq n-1$ festgestellt werden. Gleichung 20 setzt den Operator $\hat{\vec{L}}^2$ in Relation zum Hamiltonoperator.

$$\hat{\vec{K}}^2 = \frac{1}{4}\left(\hat{\vec{L}}^2 + \hat{\vec{M}}'^2\right) = \frac{1}{4}\left(\hat{\vec{L}}^2 - \frac{m}{2\hat{H}}\hat{\vec{M}}^2\right)$$

Einfaches Umformen dieser schon bekannten Gleichung ergibt

$$\hat{\vec{L}}^2 = 4\hat{\vec{K}}^2 + \frac{m}{2\hat{H}}\hat{\vec{M}}^2 \; .$$

Die betrachteten Werte der Energie sind - wie bereits oben diskutiert - negativ, d.h. $E < 0$, da wir einen gebundenen Zustand betrachten. Damit gilt für die Quantenzahlen offensichtlich der Zusammenhang

$$\begin{aligned}l(l+1) \leq 4k(k+1) &= 4k^2 + 4k + 1 - 1 \\ &= (2k+1)^2 - 1 \\ &= n^2 - 1 \\ &= (n+1) \cdot (n-1) \; .\end{aligned}$$

Hieraus folgt direkt die Ungleichung $l \leq n-1$.

10 Zusammenfassung und Weiterführendes

Ausgehend von der Analogie zum Kepler-Problem wurde in einer quantenmechanischen Betrachtung für Potentiale der Proportionalität $\frac{1}{r}$ ein Runge-Lenz-Operator definiert, der eine Erhaltungsgröße des Systems darstellt. Die Erhaltung basiert auf der SO(4)-Symmetrie der Problemstruktur. Über weitere, auf der Basis des Runge-Lenz-Operators neu definierte Operatoren $\hat{\vec{I}}$ und $\hat{\vec{K}}$ und den zugehörigen Kommutatoren konnten die Energieniveaus des Wasserstoffatoms und auch deren Entartung bestimmt werden. Die Entartung der Energieniveaus ist in dieser Form auch auf die SO(4)-Symmetrie zurückzuführen. Zudem konnten aus einigen nützlichen Gleichungen aus der Herleitung der Energieniveaus die Ganzzahligkeit der Drehimpulsquantenzahl begründet und die Ungleichung $l \leq n-1$ dargelegt werden.

Ein weiterer Schritt bestünde nun darin, die Eigenzustände des Wasserstoffatoms zu bestimmen. Die Bestimmung der Eigenzustände kann auf Basis der bisherigen Überlegungen über die Konstruktion geeigneter Auf- und Absteigeoperatoren erfolgen.

11 Literaturverweise

[1] Wolfgang Pauli: »Über das Wasserstoffspektrum vom Standpunkt der neuen Quantenmechanik «. Zeitschrift für Physik, 36 (1926), S. 336.

[2] G. Münster: »Quantentheorie«, 2. Auflage, de Gruyter, Berlin (2010).

[3] W. Greiner, B. Müller: »Quantenmechanik, Teil 2 Symmetrien«, 3. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt a.M. (1990).