

Das Noethertheorem in der Quantenmechanik und die $SO(4)$ -Symmetrie des Wasserstoffatoms

Matthias Jacobi und Hendrik Spahr

13.12.2006

Inhaltsverzeichnis

1	Das Noethertheorem in der Quantenmechanik	3
1.1	Ein kurzer Rückblick	3
1.2	Noether-Theorem quantenmechanisch	3
1.3	Resumé	7
2	Die $SO(4)$-Symmetrie des Wasserstoffatoms	7
2.1	Einleitung	7
2.2	Das klassische Keplerproblem	7
2.3	Der quantenmechanische Runge-Lenz-Vektor	10
2.4	Die Gruppe $SO(4)$	12
2.5	Die Energieniveaus des Wasserstoffatoms	13
2.6	Abschließende Zusammenfassung	14

1 Das Noethertheorem in der Quantenmechanik

1.1 Ein kurzer Rückblick

Bevor wir das Noether-Theorem quantenmechanisch betrachten wollen, ein kurzer Rückblick in die Theoretische Physik I:

Dort haben wir Transformationen, die die Lagrangefunktion bis auf eine Umeichung invariant lassen, für die also

$$L(q, \dot{q}, t) \rightarrow L(q', \dot{q}', t) + \frac{d}{dt}F(q', t, \alpha) \quad (1)$$

gilt, Symmetrietransformationen genannt, weil die Koordinaten q_i und \dot{q}_i dieselben Bewegungsgleichungen haben. Das Noether-Theorem besagt nun, dass zu jeder Symmetrietransformation eine Erhaltungsgröße gehört. Wenn man die Symmetrietransformation kennt, so berechnet sich die Erhaltungsgröße mit

$$J = \sum_{i=1}^{3N-k} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \cdot \frac{\partial q_i(q', t, \alpha)}{\partial \alpha} \Big|_{\alpha=0} - \frac{\partial F(q', t, \alpha)}{\partial \alpha} \Big|_{\alpha=0} \quad (2)$$

(siehe Kuypers, Klassische Mechanik)

1.2 Noether-Theorem quantenmechanisch

In der Quantenmechanik besagt das Noether-Theorem: Für jede kontinuierliche Symmetrie (kontinuierlich verknüpft mit der Identität) existiert eine Erhaltungsgröße, d.h. eine erhaltene Observable. Dies wollen wir uns nun verdeutlichen. Dazu wiederholen wir zunächst einige Kernaussagen der vorherigen Vorträge:

1. Wigner-Theorem: Für jede Gruppe G mit den Elementen $g(\vec{a})$ existiert eine unitäre Darstellung $U(\vec{a})$.
2. Bei kontinuierlichen Gruppen existiert zu $g(\vec{a})$ und $U(\vec{a})$ ein Satz von Matrizen (Generatoren):

$$g(\vec{a}) = g(0) + \sum_k \underbrace{\frac{\partial g(\vec{a})}{\partial a_k}}_{\text{Generator } \tilde{g}_k} \quad (3)$$

Dieser Satz von Matrizen (Generatoren) kann als Basis einer Darstellung der Lie Algebra der Gruppe G dienen.

3. Gruppenelemente können in der Umgebung der Identität in Exponentialform geschrieben werden:

$$g(\vec{a}) = \exp\left(\sum_{k=1}^r a_k \tilde{g}_k\right) \quad (4)$$

bzw. die unitäre Darstellung:

$$U(\vec{a}) = \exp\left(\sum_{k=1}^r a_k \tilde{U}_k\right) \equiv \exp\left(\sum_{k=1}^r i a_k \tilde{X}_k\right) \quad (5)$$

Durch dieses Vorgehen wurden aus unseren Generatoren hermitesche Operatoren, mit $\tilde{X}_k = -i\tilde{U}_k$.

Beweis:

aus U unitär ($U^\dagger = U^{-1}$) folgt:

$$1 = U^\dagger U = e^0 = e^{-i\vec{a}X^\dagger} \cdot e^{i\vec{a}X} = e^{i\vec{a}(X - X^\dagger)} \quad (6)$$

$$\Rightarrow X = X^\dagger \quad (7)$$

Also ist X hermitesch.

4. Durch dieses Vorgehen wurden die a_i kanonische Parameter. Durch $(a_1, a_2, \dots, a_r) = \vec{a} = |\vec{a}| \cdot \vec{n}_{\vec{a}} = a \cdot \vec{n}_{\vec{a}}$ erhalten wir eine Abel'sche Untergruppe mit einem Parameter a und festem $\vec{n}_{\vec{a}}$. Das heißt also, dass jede Richtung \vec{n}_i eine eigene Untergruppe bildet.

z.B. $n_{\vec{a}} = (0, 0, \dots, 1, 0, 0, \dots, 0) = \vec{n}_i$

5. Als letztes noch, der Hamilton-Operator H ist invariant unter den Transformationen der Symmetriegruppe.

Beweis:

Betrachten wir die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = \frac{1}{i\hbar} H |\Psi(t)\rangle$$

die unitäre Transformation verändert unsere Wellenfunktion

$$U |\Psi(t)\rangle = |\Psi'(t)\rangle$$

nun gilt also

$$\frac{d}{dt} (U |\Psi(t)\rangle - |\Psi'(t)\rangle) = 0$$

der Zeitableitungsoperator vertauscht mit unserer zeitunabhängigen Transformation

$$\frac{1}{i\hbar} (UH |\Psi(t)\rangle - H |\Psi'(t)\rangle) = 0$$

und somit

$$\frac{1}{i\hbar} (UH |\Psi(t)\rangle - HU |\Psi(t)\rangle) = 0$$

$$\Rightarrow UH - HU = [U, H] = 0$$

Nach diesem Rückblick, wollen wir nun das Noether-Theorem herleiten. Betrachten wir dazu (in Bezug auf (i)) eine unitäre Darstellung $U(\vec{a})$, mit den Generatoren \tilde{U}_k , wobei $k \in (0, 1, \dots, r)$. Dann folgt die lokale Darstellung:

$$U(\vec{a}) = \exp(i \sum a_k \tilde{X}_k), \text{ wobei } \tilde{X}_k = -i\tilde{U}_k$$

Wählen wir nun speziell eine Richtung im Raum der kanonischen Parameter $n_k = (0, 0, \dots, 1, 0, \dots, 0)$, dann erhalten wir eine Abelsche Untergruppe der Gruppe aller unitären Darstellung der Gruppe G (siehe (iv)):

$$U(a) = \exp(ia\tilde{X}_k)$$

Unter dieser unitären Transformation ist der Hamilton-Operator invariant (siehe v):

$$H' = U(a)HU^{-1}(a) = HU(a)U^{-1}(a) = H$$

Wenn wir nun den Parameter a gegen null gehen lassen, können wir eine Taylor-Entwicklung um die Identität durchführen. Da wir a gegen null gehen lassen, brechen wir nach der ersten Ordnung ab und erhalten:

$$U(a) = U(0) + i\tilde{X}_k \exp(0)(a - 0) \text{ bzw.}$$

$$U^{-1}(a) = U^{-1}(0) - i\tilde{X}_k \exp(0)(a - 0)$$

$$\Rightarrow (1 + ia\tilde{X}_k)H(1 - ia\tilde{X}_k) = H - ia[H, \tilde{X}_k] = H \text{ (Terme die quadratisch in } \tilde{X}_k \text{ sind, wurden vernachlässigt)}$$

$$\Rightarrow [H, \tilde{X}_k] = 0$$

Dies bedeutet, dass der hermitesche Operator \tilde{X}_k eine Konstante der Bewegung ist.

Satz (Noether): Ist U eine Symmetrietransformation, \tilde{X}_k eine Observable, H der zeitunabhängige Hamilton-Operator, dann ist die \tilde{X}_k zugeordnete physikalische Größe eine Erhaltungsgröße. D.h.

(a) $\langle A \rangle = \text{const.}$ (Erwartungswert erhalten)

(b) Ist das System einmal in einem Eigenzustand von \tilde{X}_k , bleibt es ohne äußere Einwirkung in diesem.

(c) Die Wahrscheinlichkeit, einen bestimmten Eigenwert von \tilde{X}_k in einem beliebigen Zustand $|\Psi(t)\rangle$ zu messen, ist zeitunabhängig.

Beweis:

zu (a): Das System befinde sich in dem beliebigen Zustand $|\Psi(t)\rangle$. Es gilt: $\langle A \rangle =$

$$\langle \Psi(t) | \tilde{X}_k | \Psi(t) \rangle$$

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \left\langle \Psi(t) \left| \frac{\partial}{\partial t} \tilde{X}_k \right| \Psi(t) \right\rangle + \left\langle \frac{d}{dt} \Psi(t) \left| \tilde{X}_k \right| \Psi(t) \right\rangle + \left\langle \Psi(t) \left| \tilde{X}_k \right| \frac{d}{dt} \Psi(t) \right\rangle = \left\langle \frac{\partial}{\partial t} A \right\rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle [\tilde{X}_k, H] \rangle = 0$$

zu b): $\tilde{X}_k |\Psi(t)\rangle = x_n |\Psi(t)\rangle$ (x_n ist Eigenwert, $|\Psi(t)\rangle$ Eigenvektor zum Zeitpunkt $t = t_0$)

Die Zeitentwicklung wird mit Hilfe des Zeitentwicklungsoperators ausgedrückt:

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-i(t-t_0)H/\hbar} |\Psi(t_0)\rangle$$

$$\Rightarrow \tilde{X}_k |\Psi(t)\rangle = \tilde{X}_k e^{-i(t-t_0)H/\hbar} |\Psi(t_0)\rangle = e^{-i(t-t_0)H/\hbar} \tilde{X}_k |\Psi(t_0)\rangle = x_n e^{-i(t-t_0)H/\hbar} |\Psi(t_0)\rangle = x_n |\Psi(t)\rangle$$

$|\Psi(t)\rangle$ ist also Eigenvektor zum gleichen Eigenwert.

zu c): Der Beweis wird für diskrete Basen geführt, kann aber leicht verallgemeinert werden. Aus $[\tilde{X}_k, H]=0$ folgt, dass eine Orthonormalbasis aus Vektoren existiert, die sowohl Eigenvektor von \tilde{X}_k als auch von H sind. Sie werden mit Entartungsindex j wie folgt definiert:

$$\tilde{X}_k |n, k, j\rangle = x_n |n, k, j\rangle, \quad H |n, k, j\rangle = E_k |n, k, j\rangle, \quad a_n, E_k \in \mathbb{R} \quad (8)$$

Es gilt also für einen beliebigen Zustand: $|\Psi(t)\rangle = \sum_{n,k,j} c_{nkj}(t) |n, k, j\rangle$, $c_{nkj} \in \mathbb{C}$.

Sei $|\Psi(t)\rangle$ normiert, also $\langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle$ (Die Norm ist allgemein eine Erhaltungsgröße), so ist die Wahrscheinlichkeit bei der Messung von \tilde{X}_k das Ergebnis x_n zu erhalten, gegeben durch (Argument t aufgrund besserer Übersichtlichkeit weggelassen): $P_n = \sum_{k,j} \langle \Psi | n, k, j \rangle \langle n, k, j | \Psi \rangle$.

$$\frac{d}{dt} P_n = \frac{1}{i\hbar} \sum_{kj} (\langle \Psi | n, k, j \rangle \langle n, k, j | H | \Psi \rangle) - \langle \Psi | H | n, k, j \rangle \langle n, k, j | \Psi \rangle \quad (9)$$

$$= \frac{1}{i\hbar} \sum_{kj} [\langle \Psi | n, k, j \rangle \langle n, k, j | H | \Psi \rangle - (\langle \Psi | n, k, j \rangle \langle n, k, j | H | \Psi \rangle)^*] \quad (10)$$

$$= \frac{2}{\hbar} \sum_{k,j} \Im m(\langle \Psi | n, k, j \rangle \langle n, k, j | H | \Psi \rangle) \quad (11)$$

$$H |\Psi\rangle = \sum_{n,k,j} c_{nkj} E_k |n, k, j\rangle, \quad \langle \Psi | n, k, j \rangle = c_{njk}^*$$

$$\Rightarrow \sum_{k,j} \langle \Psi | n, k, j \rangle \langle n, k, j | H | \Psi \rangle = \sum_{k,j} c_{njk}^* \cdot E_k \cdot c_{njk} = \sum_{k,j} E_k \cdot |c_{njk}|^2 \in \mathbb{R}$$

Der Imaginärteil aus der obigen Gleichung verschwindet und $\forall n$ gilt $\frac{d}{dt} P_n = 0$

1.3 Resumé

Die Generatoren einer Symmetriegruppe sind erhaltene Observablen.

2 Die SO(4)-Symmetrie des Wasserstoffatoms

2.1 Einleitung

Uns ist allen aus der Quantenmechanik-Vorlesung bekannt, dass die Rotationssymmetrie des Keplerpotentials im Wasserstoffatom eine Entartung der Energie bezüglich der Richtung des Drehimpulses verursachen muss, das heißt etwa bezüglich der Eigenwerte einer bestimmten Komponente, zum Beispiel der z-Komponente \vec{L}_z . Wir werden im folgenden sehen, dass über die aus der Rotationssymmetrie folgenden Entartungen hinaus auch noch Entartungen anderen Ursprungs auftreten können. Man muss mit solchen Entartungen rechnen, wenn die Schrödingergleichung auf verschiedene Weisen gelöst werden kann, entweder in verschiedenen Koordinatensystemen oder auch in einem einzigen Koordinatensystem, das unterschiedlich orientiert werden kann. Wir müssten erwarten, dass auch diese Entartungen mit Symmetrien in einem engen Zusammenhang stehen. Und das tun sie auch, nur unterscheiden sich diese Symmetrien wesentlich von allen, die wir bisher betrachtet haben, denn sie sind nicht geometrischer Natur. Man nennt sie dynamische Symmetrien, denn sie sind Folge bestimmter Formen der Schrödingergleichung oder des klassischen Kraftgesetzes. Wir werden jetzt diese dynamische Symmetrie des Keplerpotentials zunächst klassisch, dann quantenmechanisch betrachten.

2.2 Das klassische Keplerproblem

Zunächst untersuchen wir das klassische Keplerproblem. In Relativkoordinaten lautet die Hamiltonfunktion:

$$\hat{H} = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{\kappa}{r} \quad (12)$$

Darin ist m die reduzierte Masse des Systems und $\kappa = Ze^2$. Aus der theoretischen Mechanik wissen wir, dass es sich bei den gebundenen Lösungen um Ellipsen handelt. Der Abstand zwischen Perihel und Aphel sei $2a$. Ist b die Länge der kleinen Halbachse, so ist die Exzentrizität $e = \sqrt{a^2 - b^2}/a$ und der Abstand des Brennpunktes M vom geometrischen Zentrum ist $f = ae$. Weil \hat{H} zeitunabhängig ist, ist die Gesamtenergie E eine Konstante der Bewegung. Da \hat{H} auch rotationssymmetrisch ist, ist auch der Bahndrehimpuls $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ eine Konstante der Bewegung:

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \left(\frac{d\vec{r}}{dt} \times \vec{p}\right) + \left(\vec{r} \times \frac{d\vec{p}}{dt}\right) \quad (13)$$

$$= \left(\frac{\vec{p}}{m} \times \vec{p}\right) + \left(\vec{r} \times \frac{-e^2}{r^3} \vec{r}\right) \quad (14)$$

$$= 0 \quad (15)$$

Offensichtlich ist \vec{L} ein axialer Vektor, der auf der Bahnebene senkrecht steht. Man findet leicht:

$$E = -\frac{\kappa}{2a} \quad (16)$$

und

$$\vec{L}^2 = m\kappa a(1 - e^2) \quad (17)$$

Diese Beziehungen lassen sich am besten in Kugelkoordinaten herleiten, \hat{H} lautet dann:

$$\hat{H} = \frac{\vec{p}_r^2}{2m} + \frac{\vec{L}^2}{2mr^2} - \frac{\kappa}{r} \quad (18)$$

Im Aphel \vec{r}_a und im Perihel \vec{r}_p ist der Radialimpuls $p_r = 0$, so dass wir zwei Gleichungen für die Gesamtenergie erhalten:

$$E = \frac{\vec{L}^2}{2mr_a^2} - \frac{\kappa}{r_a} \quad (19)$$

$$E = \frac{\vec{L}^2}{2mr_p^2} - \frac{\kappa}{r_p} \quad (20)$$

Wenn wir Gleichung 19 durch r_p und Gleichung 20 durch r_a dividieren und dann voneinander abziehen, fällt der unbekannte Drehimpuls heraus und wir erhalten:

$$E(r_a + r_p) = -\kappa \quad (21)$$

Durch direkte Subtraktion der Gleichungen 19 und 20 ergibt sich außerdem:

$$\frac{\vec{L}^2}{2m}(r_a + r_p) = \kappa r_a r_p \quad (22)$$

Mit den geometrischen Beziehungen $r_a = a + f$, $r_p = a - f$ und $f = \sqrt{a^2 - b^2}$ erhalten wir

$$r_a + r_p = 2a \quad (23)$$

$$r_a r_p = a^2 - f^2 = b^2 \quad (24)$$

Die Gleichungen 21 bis 24 ergeben jetzt die gewünschten Beziehungen

$$E = -\frac{\kappa}{2a} \quad (25)$$

$$\vec{L}^2 = 2m\kappa \frac{r_a r_p}{r_a + r_p} = m\kappa a(1 - e^2). \quad (26)$$

Die Rotationssymmetrie von \hat{H} bedingt, dass die Bahn in einer Ebene um das Gravitationszentrum liegt. Aber diese Rotationssymmetrie reicht nicht aus, um zu gewährleisten, dass die Bahn geschlossen ist. Eine kleine Abweichung des Potentialterms von der Form

$V(r) = -\frac{\kappa}{r}$ verursacht eine langsame Präzession der Ellipsenhauptachse. Dadurch ist die Bahn dann nicht mehr geschlossen. Das legt die Vermutung nahe, dass es für das Keplerpotential neben \hat{H} und \vec{L} eine weitere Erhaltungsgröße gibt, die die Orientierung der Hauptachse in der Bewegungsebene festlegt. Auch diese ist uns bereits aus der Theoretischen Mechanik bekannt, sie ist der Runge-Lenz-Vektor. Er hat die Form

$$\vec{M} := \vec{v} \times \vec{L} - \frac{e^2 \vec{r}}{r} \quad (27)$$

Man zeigt leicht, dass \vec{M} eine Konstante der Bewegung ist. Da $\frac{d\vec{L}}{dt} = 0$ ist, erhält man für die Zeitableitung von \vec{M} :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \left(\underbrace{\frac{d\vec{v}}{dt}}_{=\vec{a}=\frac{\vec{F}}{m}} \times \vec{L} \right) + \left(\vec{v} \times \underbrace{\frac{d\vec{L}}{dt}}_{=0} \right) - e^2 \frac{d\vec{e}_r}{dt} \quad (28)$$

$$= \frac{-e^2}{mr^3} \vec{r} \times \vec{L} - e^2 \frac{d\vec{e}_r}{dt} \quad (29)$$

$$= \frac{-e^2}{mr^3} \vec{r} \times \vec{L} - e^2 \frac{\frac{d\vec{r}}{dt} r - \vec{r} \frac{dr}{dt}}{r^2} \quad (30)$$

$$= \frac{-e^2}{mr^3} \vec{r} \times \vec{L} - e^2 \frac{\vec{p} r - \vec{r} \frac{r\vec{p}}{mr}}{r^2} \quad (31)$$

$$= \frac{-e^2}{mr^3} [\vec{r}(\vec{r}\vec{p}) - \vec{p}(\vec{r}\vec{r}) + \vec{p}r^2 - \vec{r}(\vec{r}\vec{p})] \quad (32)$$

$$= 0 \quad (33)$$

\vec{M} liegt in der Bahnebene, denn

$$\vec{L}\vec{M} = \vec{L}(\vec{v} \times \vec{L}) - e^2 \vec{L}\vec{e}_r \quad (34)$$

$$= 0 \quad (35)$$

Um zu zeigen, dass \vec{M} in Richtung der Hauptachse zeigt, betrachten wir

$$\vec{r}\vec{M} = \vec{r}(\vec{v} \times \vec{L}) - \vec{r} \frac{e^2 \vec{r}}{r} \quad (36)$$

$$= \vec{r} \left(\frac{\vec{p}}{m} \times \vec{L} \right) - e^2 r \quad (37)$$

$$= \frac{(\vec{r} \times \vec{p})\vec{L}}{m} - e^2 r \quad (38)$$

$$= \frac{L^2}{m} - e^2 r \quad (39)$$

Wenn der Winkel zwischen \vec{r} und \vec{M} als θ bezeichnet wird, gilt:

$$rM \cos \theta = \frac{L^2}{m} - e^2 r \quad (40)$$

$$\Leftrightarrow \frac{L^2}{m} = r(e^2 + M \cos \theta) \quad (41)$$

Das ist die Ellipsengleichung in Polarkoordinaten. r ist minimal für $\cos \theta = 1$ also für $\theta = 0$. Also ist der Runge-Lenz-Vektor parallel zur Hauptachse der Ellipse. Für die Länge von \vec{M} finden wir:

$$\vec{M}^2 = \frac{1}{m^2}(\vec{p} \times \vec{L})^2 - 2\frac{\kappa}{mr}(\vec{p} \times \vec{L})\vec{r} + \kappa^2 \quad (42)$$

$$= \frac{1}{m^2} \left[\vec{p}^2 \vec{L}^2 - (\vec{p}\vec{L})^2 \right] - 2\frac{\kappa}{mr}(\vec{r} \times \vec{p})\vec{L} + \kappa^2 \quad (43)$$

$$= \frac{1}{m^2}(\vec{p}^2 \vec{L}^2) - 2\frac{\kappa}{mr}\vec{L}^2 + \kappa^2 \quad (44)$$

$$= \frac{2}{m}\vec{L}^2 \underbrace{\left(\frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{\kappa}{r} \right)}_{=H} + \kappa^2 \quad (45)$$

$$= \frac{2}{m}E\vec{L}^2 + \kappa^2 \quad (46)$$

2.3 Der quantenmechanische Runge-Lenz-Vektor

Um das Wasserstoffatom quantenmechanisch zu behandeln, müssen wir statt der klassischen Funktionen Operatoren einführen. Für \vec{r} , \vec{p} und \vec{L} ist das einfach. Das Vektorprodukt $\vec{p} \times \vec{L}$ ist aber nicht gleich $-\vec{L} \times \vec{p}$, daher ist der Ausdruck, der aus 27 beim einfachen Ersetzen der Funktionen durch Operatoren entsteht, nicht hermitesch. Wir müssen deshalb \vec{M} neu definieren. Um einen hermiteschen Operator zu erhalten, müssen wir die symmetrisierte Definition von \vec{M} verwenden:

$$\widehat{\vec{M}} := \frac{1}{2m}(\vec{p} \times \vec{L} - \vec{L} \times \vec{p}) - \frac{\kappa}{r}\vec{r}. \quad (47)$$

Den Kommutator $[H, \vec{M}] = 0$ auszurechnen, um zu zeigen, dass es sich wirklich um eine Erhaltungsgröße handelt, ist zwar nicht besonders schwer, dafür aber besonders viel. So viel, dass ich die mehrere Seiten lange Rechnung hier nicht ausführen werde. Was sich jedoch recht einfach zeigen lässt, ist die Relation $\vec{L}\vec{M} = 0$ (von hier an werde ich aus Gründen der Bequemlichkeit und Übersichtlichkeit die Hüte über den Operatoren weglassen): Es ist $\vec{L}\vec{r} = 0$ wegen

$$\sum L_i \frac{x_i}{r} = \sum \epsilon_{imn} x_m p_n \frac{x_i}{r} \quad (48)$$

$$= \sum \epsilon_{imn} \frac{p_n x_m x_i}{r} + i\hbar \sum \epsilon_{imn} \delta_{mn} \frac{x_i}{r} \quad (49)$$

$$= 0. \quad (50)$$

Weiterhin gilt $\vec{L}(\vec{p} \times \vec{L}) - \vec{L}(\vec{L} \times \vec{p}) = 0$ wegen:

$$\sum_{ijk} \epsilon_{ijk} L_i (p_i L_k - L_j p_k) = \sum_i L_i \sum_{jkmn} \epsilon_{ijk} (\epsilon_{kmn} p_j x_m p_n - \epsilon_{jmn} x_m p_n p_k) \quad (51)$$

$$= \sum_i L_i \sum_{jmn} (\delta_{im} \delta_{jn} - \delta_{in} \delta_{jm}) p_j x_m p_n \quad (52)$$

$$+ \sum_i L_i \sum_{kmn} (\delta_{km} \delta_{jn} - \delta_{kn} \delta_{im}) x_m p_n p_k \quad (53)$$

$$= \sum_i L_i \left[\sum_j (p_j x_i p_j - p_j x_j p_i + x_j p_i p_j - x_i p_j p_j) \right], \quad (54)$$

wobei im letzten Schritt die Summe über k in eine Summe über j umbenannt wurde. Unter Verwendung des Kommutators $[x_i, p_j] = i\hbar \delta_{ij}$ folgt:

$$= \sum_i L_i (2i\hbar p_i) \quad (55)$$

$$= 2i\hbar \sum_{imn} \epsilon_{imn} x_m p_n p_i \quad (56)$$

$$= 0 \quad (57)$$

Wir betrachten nun die drei Komponenten von \vec{M} als Generatoren von infinitesimalen Transformationen und bestimmen die Algebra der sechs Generatoren \vec{M} und \vec{L} , die aus fünfzehn Kommutatorrelationen besteht. Drei davon sind die bekannten Relationen für die Drehimpulsoperatoren:

$$[L_i, L_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} L_k. \quad (58)$$

Weitere neun Relationen ergeben sich für die Kommutatoren aus je einer Komponente von \vec{M} und \vec{L} :

$$[M_i, L_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} M_k. \quad (59)$$

Nach noch mehr Rechenaufwand finden wir auch die letzten drei Kommutatorrelationen:

$$[M_i, M_j] = -\frac{2i\hbar}{m} H \epsilon_{ijk} L_k. \quad (60)$$

Wie wir schon wissen, bilden die Komponenten von \vec{L} eine geschlossene Algebra und erzeugen die Gruppe $SO(3)$. Die \vec{L} und \vec{M} zusammen bilden jedoch keine abgeschlossene Algebra, denn obwohl die Relationen 58 und 59 nur \vec{L} - und \vec{M} -Komponenten enthalten, erscheint in 60 zusätzlich der Operator H . Da H zeitunabhängig ist, mit \vec{L} und \vec{M} vertauscht und für gebundene Zustände nur negative Eigenwerte besitzt, können wir dieses Problem durch die Definition von

$$\vec{M}' = \frac{\vec{M}}{\sqrt{\frac{-2H}{m}}} \quad (61)$$

beheben. Denn dann lauten 59 und 60:

$$[M_i', L_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}M_k'. \quad (62)$$

und

$$[M_i', M_j'] = i\hbar\epsilon_{ijk}L_k. \quad (63)$$

2.4 Die Gruppe $SO(4)$

Die sechs Generatoren \vec{L} und \vec{M}' erzeugen bereits eine abgeschlossene Algebra und die Definition von

$$\vec{J}^{(1)} = \frac{1}{2}(\vec{L} + \vec{M}') \quad (64)$$

$$\vec{J}^{(2)} = \frac{1}{2}(\vec{L} - \vec{M}') \quad (65)$$

führt zu den entkoppelten Kommutatorrelationen

$$[J_i^{(1)}, J_j^{(1)}] = i\hbar\epsilon_{ijk}J_k^{(1)} \quad (66)$$

$$[J_i^{(2)}, J_j^{(2)}] = i\hbar\epsilon_{ijk}J_k^{(2)} \quad (67)$$

$$[J_i^{(1)}, J_j^{(2)}] = 0. \quad (68)$$

Die Operatoren $\vec{J}^{(1)}$ und $\vec{J}^{(2)}$ erfüllen jeder für sich eine $SO(3)$ -Algebra und sie kommutieren miteinander. Die Algebra 66 bis 68 kann als $SO(3) \times SO(3)$ oder $SU(2) \times SU(2)$ charakterisiert werden. Oder sie kann als Algebra der $SO(4)$ betrachtet werden, die von den Operatoren $L_{\mu\nu} = x_\mu p_\nu - x_\nu p_\mu$ generiert wird, wobei μ und ν von 0 bis 3 laufen und x_μ und p_ν die kanonische Kommutatorrelation $[x_\mu, p_\nu] = i\hbar\delta_{\mu\nu}$ erfüllen. Das ändert (abgesehen von den Indices) an \vec{L} nicht viel:

$$\vec{L} = (L_{23}, L_{31}, L_{12}) \quad (69)$$

Und bei geeigneter Wahl der fiktiven vierten Komponenten von \vec{r} und \vec{p} erhalten wir:

$$\vec{M}' = (L_{01}, L_{02}, L_{03}) \quad (70)$$

Dies liefert genau die gewünschten Kommutatorrelationen von \vec{M}' und \vec{L} . Die sechs Generatoren L_{ij} stellen offensichtlich eine Verallgemeinerung der drei Generatoren \vec{L} von drei auf vier Dimensionen dar. Man kann zeigen, dass die zugehörige Gruppe die spezielle orthogonale Gruppe oder die Gruppe der eigentlichen Drehungen in vier Dimensionen ist, das heißt $SO(4)$. Sie enthält alle reellen orthonormalen 4×4 -Matrizen, deren Determinante +1 ist. Natürlich repräsentiert dies nicht eine geometrische Symmetrie des Wasserstoffatoms, denn die vierten Komponenten x_0 und p_0 sind fiktiv und können nicht mit dynamischen Variablen identifiziert werden. Aus diesem Grund sagt man, die Gruppe $SO(4)$ beschreibe eine dynamische Symmetrie des Wasserstoffatoms. Sie enthält die geometrische Symmetrie $SO(3)$, die von den Drehimpulsoperatoren \vec{L} erzeugt wird, als Untergruppe.

2.5 Die Energieniveaus des Wasserstoffatoms

Ich habe bereits gezeigt, dass genau wie der klassische Runge-Lenz-Vektor auch der quantenmechanische orthogonal zum Drehimpuls steht (siehe 34 und 54). Darüberhinaus lässt sich zeigen, dass

$$\vec{M}^2 = \frac{2H}{m}(\vec{L}^2 + \hbar^2) + e^4 \quad (71)$$

was das quantenmechanische Analogon zu 46 ist. Wegen 66 bis 68 kennen wir bereits die möglichen Eigenwerte von $(\vec{J}^{(1)})^2$ und $(\vec{J}^{(2)})^2$. Sie lauten:

$$(\vec{J}^{(1)})^2 \Psi_{j_1} = j_1(j_1 + 1)\hbar^2 \Psi_{j_1} \quad (72)$$

$$(\vec{J}^{(2)})^2 \Psi_{j_2} = j_2(j_2 + 1)\hbar^2 \Psi_{j_2}, \quad (73)$$

wobei j_1 und j_2 ganzzahlige und halbzahlige Werte annehmen können. Aus $\vec{L} = \vec{J}^{(1)} + \vec{J}^{(2)}$ und $\vec{M} = \vec{J}^{(1)} - \vec{J}^{(2)}$ folgt:

$$\vec{M}\vec{L}\Psi = (\vec{J}^{(1)} - \vec{J}^{(2)})(\vec{J}^{(1)} + \vec{J}^{(2)})\Psi \quad (74)$$

$$= ((\vec{L}^{(1)})^2 - (\vec{L}^{(2)})^2)\Psi \quad (75)$$

$$= (j_1(j_1 + 1)\hbar^2 - j_2(j_2 + 1)\hbar^2)\Psi, \quad (76)$$

was nach 54 gleich Null sein muss. Daraus folgt sofort, dass $j_1 = j_2 = j$ sein muss. Die einzige Gleichung, die wir bisher noch nicht benutzt haben, ist 71. Wenn wir sie mit $(m/ - 2H)$ multiplizieren erhalten wir:

$$-\frac{m\vec{M}^2}{2H} = -(\vec{L}^2 + \hbar^2) - \frac{me^4}{2H} \quad (77)$$

$$\vec{M}^2 + \vec{L}^2 + \hbar^2 = -\frac{me^4}{2H} \quad (78)$$

Angewendet auf Eigenfunktionen ist $\vec{M}^2 + \vec{L}^2 = 2((\vec{J}^{(1)})^2 + (\vec{J}^{(2)})^2) = 4j(j + 1)\hbar^2$. Daraus folgt dann:

$$-\frac{me^4}{2H} = [4j(j + 1) + 1]\hbar^2 \quad (79)$$

$$-\frac{me^4}{2E} = (4j^2 + 4j + 1)\hbar^2 \quad (80)$$

$$= (2j + 1)^2 \hbar^2 \quad (81)$$

Dies stellen wir nach den Eigenwerten von H um und erhalten:

$$E = -\frac{me^4}{2\underbrace{(2j + 1)^2}_{=n}\hbar^2} \quad (82)$$

$$= -\frac{me^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (83)$$

Das ist genau das bekannte Energiespektrum des Wasserstoffatoms! Dass für j_1 und j_2 auch halbzahlige Werte zugelassen wurden, führt hier nicht zu Widersprüchen für die physikalische Größe $\vec{L} = \vec{J}^{(1)} + \vec{J}^{(2)}$, denn l kann aus dem Intervall $j_1 + j_2 = 2j, \dots |j_1 - j_2| = 0$ genommen werden, worin sich die aufeinanderfolgenden Werte um eins unterscheiden, l ist also ganzzahlig, wie es sich für einen Bahndrehimpuls gehört und läuft von 0 bis $2j = (n - 1)$. Abschließend betrachten wir noch die Entartung der Zustände: $\vec{J}_z^{(1)}$ und $\vec{J}_z^{(2)}$ können unabhängig voneinander $2j + 1$ verschiedene Werte annehmen, wir erhalten also eine $(2j + 1)^2 = n^2$ -fache Entartung.

2.6 Abschließende Zusammenfassung

Wir haben für das Wasserstoffatom die Energiewerte

$$E = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (84)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (85)$$

gefunden. Diese hängen nur von der Quantenzahl n ab. Sie sind unabhängig von der magnetischen Quantenzahl m (der Richtung des Drehimpulses), was wegen der Rotations-symmetrie nicht anders zu erwarten war. Die zunächst überraschende l -Entartung haben wir erklärt, indem wir durch die Analogie zum klassischen Keplerproblem eine weitere Erhaltungsgröße, den Runge-Lenz-Vektor

$$\widehat{M} := \frac{1}{2m}(\vec{p} \times \vec{L} - \vec{L} \times \vec{p}) - \frac{\kappa}{r}\vec{r}. \quad (86)$$

gefunden haben. Dieser führte zu der übergeordneten $SO(4)$ -Symmetrie, welche auch die Entartung bezüglich l erklärt.