

Algebraische Bestimmung des Wasserstoffspektrums

1. Dezember 2013

Seminar zur Theorie der Atome, Kerne und kondensierten Materie

WS 13/14

Paul Steeger



Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	3
2	Eine klassische Analogie: Das Kepler Problem	3
2.1	Lösungen des Kepler-Problems und Erhaltungsgrößen	3
2.2	Fazit	4
3	Das Wasserstoffatom	5
3.1	Runge-Lenz-Pauli Operator	5
3.1.1	Beiwies M ist hermitisch	5
3.1.2	Weitere Eigenschaften von M ohne Beweise	6
3.2	Die L - M -Algebra	6
3.2.1	4-dimensionale Erweiterung	6
4	Berechnung der Eigenwerte von H	7
4.1	Definition weiterer Operatoren	7
4.1.1	Kommutatoren von I und K	7
4.1.2	Eigenwerte von I^2 und K^2	8
4.2	Bestimmung der Energieeigenwerte	8
5	Fazit	9

1 Motivation

Das Wasserstoffspektrum rechnerisch vorherzusagen, ist ein guter Weg ein Atommodell zu überprüfen. Nachdem dies dem Bohr'schen Atommodell in guter Näherung gelungen war, ist es einsichtig, warum diese Vorhersagen auch von der Quantenmechanik geleistet werden sollte, als sie formuliert wurde. Das Wasserstoffspektrum ist experimentell gut bekannt und jede Theorie, die den Aufbau von Atomen erklärt sollte gerade dieses einfachste aller Elemente beschreiben können. Entsprechend wurde das Wasserstoffspektrum Anfang des 20. Jahrhunderts auf Grundlage der Quantenmechanik bestimmt und lieferte die bereits bekannten Werte. Dies gelang nicht nur mit der heute üblichen Herangehensweise über die Schrödingergleichung, sondern auch mit der algebraischen Beschreibung der Quantenmechanik, die Pauli verwendete und die sich so ebenfalls bewährte. Neben dieser historischen Motivation gibt es allerdings auch heute noch einige Gründe sich mit diesem Weg zur Berechnung des Wasserstoffspektrums zu beschäftigen. Dieser Weg lässt tiefere Einblicke in einige Zusammenhänge zu. So wird die Entartung des Wasserstoffspektrums erklärt und wirkt nicht mehr zufällig und es wird deutlich wie Symmetrien, Erhaltungsgrößen und Entartung in diesem Problem zusammenhängen.

2 Eine klassische Analogie: Das Kepler Problem

Das Keplerproblem ist der Berechnung des Wasserstoffatoms sehr ähnlich. Es geht um die Bewegungen zweier Massepunkte umeinander, die aufeinander anziehende Kräfte ausüben. In beiden Fällen bietet es sich an in Schwerpunktskoordinaten zu rechnen. So erhält man die gemeinsame Potentialform

$$V(r) = -\frac{\kappa}{r}. \quad (1)$$

Da somit der Hamiltonoperator für beide Systeme gleich ist, können viele Gemeinsamkeiten im Verhalten erwartet werden. Durch Newton'sche Mechanik lässt sich das Keplerproblem eindeutig lösen. Dabei gibt es ungebundene Zustände und gebundene Zustände. Letztere sind die Planetenbahnen auf geschlossenen Ellipsen fester Größe. Diese sind ortsfest in bezug auf ihre Brennpunkt und liegen alle (wenn es mehrere gibt) in einer Ebene.

2.1 Lösungen des Kepler-Problems und Erhaltungsgrößen

Der Hamiltonoperator des Systems ist:

$$H = \frac{P^2}{2\mu} - \frac{\kappa}{r} \quad (2)$$

mit der reduzierten Masse $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$. Wobei man von Energieerhaltung ausgehen kann. Damit lassen sich weitere Erhaltungsgrößen berechnen, in dem man die Poissonklammer " $\{ \}$ ", verwendet. Der Drehimpuls ist:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (3)$$

Da $\frac{\delta L}{\delta t} = 0$ reicht es für die Drehimpulserhaltung $\{H, L_i\} = 0$, für $i = 1, 2, 3$ zu zeigen:

$$\{H, L_i\} \quad (4)$$

$$= \{H, r_j p_k - r_k p_j\} \quad (5)$$

$$= \frac{\delta H}{\delta r_j} \frac{\delta L_i}{\delta p_j} - \frac{\delta H}{\delta p_j} \frac{\delta L_i}{\delta r_j} + \frac{\delta H}{\delta r_k} \frac{\delta L_i}{\delta p_k} - \frac{\delta H}{\delta p_k} \frac{\delta L_i}{\delta r_k} \quad (6)$$

$$= \frac{2r_j(-\frac{1}{2})}{r^{\frac{3}{2}}} \cdot (-r_k) - \frac{p_j}{m} \cdot p_k + \frac{2r_k(-\frac{1}{2})}{r^{\frac{3}{2}}} \cdot r_j - \frac{p_k}{m} \cdot (-p_j) = 0 \quad (7)$$

Neben der Energie ist also auch der Drehimpuls eine Erhaltungsgröße. Mit diesen beiden Erhaltungsgrößen lassen sich die Eigenschaften der gefundenen Planetenbahnen bereits weitgehend erklären. Der Drehimpuls

steht senkrecht auf der momentanen Rotationsebene, da er eine Erhaltungsgröße ist kann sich diese Ebene nicht ändern. Die Energieerhaltung erzwingt, dass die Ellipsen ihre Größe (Länge der Halbachsen) nicht ändert. Die Erhaltung dieser beiden Größen kollidiert jedoch nicht mit einer Rotation der Ellipse innerhalb ihrer Ebene, also um den Drehimpuls. Dennoch sind die gefundenen Lösungen des Problems keine solchen rotierenden Ellipsen. Um die feste Lage der Bahnkurve innerhalb der vorgegebenen Ebene zu erklären, ist eine weitere Erhaltungsgröße nötig. Diese wurde gefunden und heißt Runge-Lenz-Vektor.

$$\vec{M} := \frac{\vec{p} \times \vec{L}}{\mu} - \frac{\kappa}{r} \vec{r} \quad (8)$$

Er steht senkrecht auf \vec{L} (also $\vec{L} \cdot \vec{M} = 0$) und zeigt vom Kraftzentrum zum Perihel. So „fixiert“ er die Bahnkurve innerhalb der Ebene, in dem er das Perihel und einen Brennpunkt miteinander verbindet. Die Erhaltung von \vec{M} lässt sich ebenfalls mithilfe der Poissonklammer zeigen.

In Abbildung (1) und (2) sind die Orientierungen von \vec{L} und \vec{M} im Raum zu sehen. Dabei ist angedeutet, wie der Drehimpuls die Ebene der Bahn festlegt und der Runge-Lenz-Vektor die Wahl der Ellipse innerhalb dieser Eben eindeutig macht, in dem er das reale Perihel P gegenüber weiteren möglichen P' auswählt.

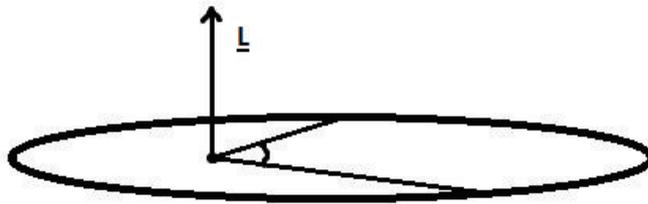


Abbildung 1: Drehimpuls und Bahnebene

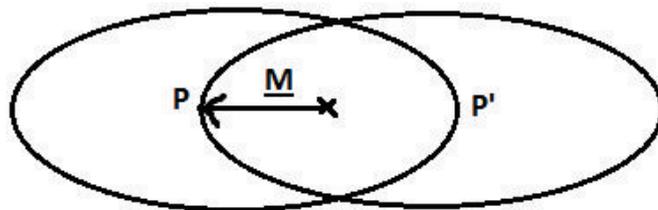


Abbildung 2: Runge-Lenz-Vektor und die Eindeutigkeit des Perihels

2.2 Fazit

In der klassischen Mechanik des Keplerproblems sieht man, dass alle Eigenschaften der tatsächlichen Bahnen durch Erhaltungsgrößen erklärt werden können. Energie ($H = \frac{p^2}{2\mu} + V(\vec{r})$) Drehimpuls ($\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$) und insbesondere der Runge-Lenz-Vektor ($\vec{M} := \frac{\vec{p} \times \vec{L}}{\mu} - \frac{\kappa}{r} \vec{r}$) erklären das Verhalten des Systems auch wenn man es ohne ihre Kenntnis berechnen kann. Dabei ist es interessant, dass der Runge-Lenz-Vektor später als Erklärung gefunden wurde, da er keine „offensichtliche“ Erhaltungsgröße ist.

3 Das Wasserstoffatom

Das Wasserstoffatom besitzt wie schon gesagt den gleichen Hamiltonoperator, wie das Keplerproblem. Das Potential ist das Coulombpotential, statt der Gravitation, die mathematische Form ist aber in beiden Fällen identisch. In Hinblick auf diese formale Analogie lohnt sich die Suche nach gemeinsamen Eigenschaften. Insbesondere stellt sich die Frage, ob es eine Entsprechung für den Runge-Lenz-Vektor gibt, da dieser als Erhaltungsgröße eine große physikalische Bedeutung hat.

3.1 Runge-Lenz-Pauli Operator

Wolfgang Pauli fand 1926 eine quantenmechanische Entsprechung des Runge-Lenz-Vektors, den: „Runge-Lenz-Pauli“-Operator

$$M = \frac{1}{2\mu}(P \times L - L \times P) - \frac{\kappa}{r}Q \quad (9)$$

Dabei sind alle Messgrößen durch Operatoren ersetzt und es wurde eine antisymmetrische Ergänzung im ersten Summanden durchgeführt. Diese ist gerade so gewählt, dass der Operator hermitisch ist (und damit eine Observable repräsentieren kann). Die direkte 1:1 Übersetzung des Runge-Lenz-Vektors in Operatoren ist nicht hermitisch, da in der Quantenmechanik L und P beziehungsweise deren Komponenten nicht miteinander vertauschen und so einige Identitäten des geometrischen Kreuzproduktes nicht auf die Operatoren übertragen werden.

3.1.1 Beiweis M ist hermitisch

Der Beweis verläuft beispielhaft für die erste Komponente von M . Die anderen Komponenten ergeben sich durch Permutation der Indices.

$$M_1^+ = \frac{1}{2\mu}(P \times L - L \times P)_1^+ - \frac{\kappa}{r}Q_1^+ \quad (10)$$

Q und alle Vorfaktoren sind hermitisch, also bleibt folgendes über:

$$(P \times L - L \times P)_1^+ \quad (11)$$

$$= (P \times L)_1^+ - (L \times P)_1^+ \quad (12)$$

$$= (P_2L_3 - P_3L_2)^+ - (L_2P_3 - L_3P_2)^+ \quad (13)$$

$$= (P_2L_3)^+ - (P_3L_2)^+ - (L_2P_3)^+ + (L_3P_2)^+ \quad (14)$$

$$= L_3P_2 - L_2P_3 + P_2L_3 - P_3L_2 \quad (15)$$

$$= (P \times L)_1 - (L \times P)_1 \quad (16)$$

Der Beweis der Hermitizität ist besonders wichtig, um wie schon erwähnt, berechtigter Weise M mit einer echten Messgröße in Verbindung zusetzen.

3.1.2 Weitere Eigenschaften von M ohne Beweise

Die folgenden Eigenschaften lassen sich durch Verwendung der Kommutatorregeln zeigen.

$$[M, H] = 0 \quad (17)$$

$$L \cdot M = M \cdot L = 0 \quad (18)$$

$$M^2 = \frac{2H}{\mu}(L^2 + \hbar^2) + \kappa^2 \quad (19)$$

Dabei wird hier auf Beweise verzichtet, da sie einerseits keine weiteren Erkenntnisse liefern und andererseits langwierig aber simpel sind. Sie basieren auf der Verwendung der Regeln für Kommutatoren von Summen und Produkten zweier Operatoren. Ihre wiederholte Anwendung ermöglicht alle Beweise durch einfaches nachrechnen.

Interessanter ist die Deutung der einzelnen Gleichungen. Gleichung (17) bedeutet, so wie im klassischen Fall die Poissonklammer, dass M ein Erhaltungsgröße ist. Gleichung (18) entspricht formal der Orthogonalität von M und L im Keplerproblem. Auch wenn die geometrische Deutung hier nicht mehr möglich ist, ist diese Gleichung später noch wichtig, um das Eigenwertproblem zu lösen. Gleichung (19) setzt alle drei Erhaltungsgrößen in Verbindung und erlaubt so die spätere simultane Diagonalisierung auszunutzen, um die Energieeigenwerte aus denen von M und L zu bestimmen.

3.2 Die L - M -Algebra

Untersucht man das Verhältnis zwischen L und M genauer erhält man eine Reihe von Kommutatorregeln. Hierbei betrachtet man zur Vereinfachung die Energie als gegeben und ersetzt den Hamiltonoperator in (19) durch die Energie. Dann definiert man:

$$M' := \sqrt{\left(-\frac{\mu}{2E}\right)} \cdot M \quad (20)$$

Damit ergeben sich folgende Relationen:

$$[L_i, L_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}L_k \quad (21)$$

$$[M'_i, M'_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}L_k \quad (22)$$

$$[M'_i, L_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}M'_k \quad (23)$$

Dabei erfolgt die Umskalierung gemäß (20) um weniger Vorfaktoren schreiben zu müssen. Implizit bedeutet sie aber mehr. Einerseits muss die Energie in (20) negativ sein, um eine reelle Wurzel zu erhalten. Dies entspricht der betrachteten physikalischen Situation gebundener Zustände. Außerdem ist das Ersetzen des Hamiltonoperators durch die Energie nur aufgrund der Kommensurabilität von M , L , und H möglich und zeigt an, dass wir im Weiteren in einem Unterraum des Hilbertraums zu einer festen Energie E arbeiten. Gleichung (21) ist die bekannte Drehimpulsalgebra. Die Beziehungen der Komponenten zeigen ähnliche Vertauschungsrelationen. Um die gemeinsame Bedeutung dieser Kommutatoren besser verstehen zu können führt man die folgende Erweiterung um eine 4. Raumrichtung ein.

3.2.1 4-dimensionale Erweiterung

Die Komponenten des Drehimpulses sind gegeben durch die Komponenten von Q und P . Sie lassen sich gemäß

$$L_1 = \hat{L}_{23} = Q_2P_3 - Q_3P_2 \quad (24)$$

umbenennen. Unter Verwendung fiktiver Koordinaten Q_4 und P_4 ergeben sich drei weitere Drehimpuls-komponenten (L_{14}, L_{24}, L_{34}) . Identifiziert man diese mit den drei Komponenten von M' lässt sich zeigen,

dass sich ebenfalls die Kommutatoren (21), (22) und (23) für die 6 Komponenten des vierdimensionalen Drehimpulses ergeben, wenn man

$$[Q_i, P_j] = i\hbar\delta_{ij} \quad (25)$$

weiterhin verwendet. Es gilt dann insgesamt:

$$\vec{L} = (L_1, L_2, L_3, L_4, L_5, L_6) = (L_1, L_2, L_3, M_1, M_2, M_3) = (L_{23}, L_{13}, L_{12}, L_{14}, L_{24}, L_{34}) \quad (26)$$

Die Drehimpulsalgebra in 3 Dimensionen entspricht der Symmetriegruppe der Rotationen im Raum $SO(3)$. Formuliert man die Kommutatorregeln in der hier gezeigten Weise als Kommutatorregeln eines einzelnen Vektors \vec{L} so bilden die Kommutatoren die Symmetriegruppe $SO(4)$. Die Erhaltung von M entspricht also einer 4-dimensionalen Drehsymmetrie. Diese Symmetrie ist nicht offensichtlich, da das Problem natürlich in unserer 3-dimensionalen Welt vorgefunden wird. Diese verborgene Symmetrie erklärt allerdings die Existenz einer weiteren Erhaltungsgröße.

4 Berechnung der Eigenwerte von H

Die weitere Berechnung der Energieeigenwerte ist mit den gefundenen Kommutatorregeln kein großes Problem mehr. Dazu verfährt man wie üblich durch Definition geeigneter Operatoren, um dann algebraisch ein Eigenwertproblem lösen zu können

4.1 Definition weiterer Operatoren

Zuerst definiert man mit L und M' also weitere Operatoren, die bei der Berechnung des Spektrums hilfreich sind:

$$I = \frac{1}{2}(L + M') \quad (27)$$

$$K = \frac{1}{2}(L - M') \quad (28)$$

$$C = I^2 + K^2 = \frac{1}{2}(L^2 + M'^2) \quad (29)$$

$$C' = I^2 - K^2 = L \cdot M' \quad (30)$$

4.1.1 Kommutatoren von I und K

In einem ersten Schritt sind die Operatoren I und K relevant, da aus ihren Eigenwerten später mit Hilfe von C und C' die Eigenwerte des Hamiltonoperators berechnet werden. Zur Berechnung der Eigenwert von I und K verwenden wir ihrer Kommutatoren. Diese folgen direkt aus denen von L und M' . Als Summe/Differenz von Erhaltungsgrößen sind sie selbst ebenfalls erhalten, das heißt:

$$[I, H] = [K, H] = 0. \quad (31)$$

Außerdem gelten für ihre Komponenten:

$$[I_i, I_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}I_k \quad (32)$$

$$[K_i, K_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}K_k \quad (33)$$

$$[I, K] = 0 \quad (34)$$

Die Kommutatoren in (31) sind nur Ausdruck der offensichtlichen Erhaltung von I und K . Die Kommutatoren der Komponenten lassen sich auf diejenigen von L und M' zurückführen, wie im folgenden beispielhaft gezeigt wird.

$$[I_1, I_2] = [\frac{1}{2}(L_1 + M'_1), \frac{1}{2}(L_2 + M'_2)] \quad (35)$$

$$= \frac{1}{4}[L_1, L_2] + \frac{1}{4}[M'_1, L_2] + \frac{1}{4}[L_1, M'_2] + \frac{1}{4}[M'_1, M'_2] \quad (36)$$

$$= \frac{1}{2}i\hbar L_3 + \frac{1}{2}i\hbar M'_3 \quad (37)$$

$$= i\hbar I_3$$

Die Gleichung (34) bedeutet, dass auch I und K kommensurabel sind. Daher können wir sie im Folgenden simultan diagonalisieren.

4.1.2 Eigenwerte von I^2 und K^2

Die Eigenwerte von I^2 und K^2 ergeben sich direkt aus (32) und (33). Dies sind die Kommutatoren der Drehimpulsalgebra. Folglich sind auch die Eigenwerte die des Drehimpulsoperators, das heißt:

$$i(i+1)\hbar^2 \quad \text{und} \quad k(k+1)\hbar^2, \quad (38)$$

wobei $i, k \in \{0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots\}$ gilt. Mit diesen Eigenwerte können jetzt die von H berechnet werden, ohne ein weiteres Eigenwertproblem zu lösen.

4.2 Bestimmung der Energieeigenwerte

Mit den Operatoren C und C' lassen sich aus den Eigenwerten in (38) die Energieeigenwerte berechnen. Aus (30) folgt mit (18), dass $I^2 = K^2$ und dann mit (38) und (29) für die Eigenwerte c des Operators C :

$$c = 2k(k+1)\hbar^2. \quad (39)$$

Hier ist mit (18) eingeflossen, dass das Produkt aus L und M verschwindet. So ist diese Eigenschaft auch im quantenmechanischen System von Bedeutung.

Der Operator C lässt sich nun wieder durch Observablen ausdrücken:

$$C = \frac{1}{2}(L^2 + M'^2) \quad (40)$$

$$= \frac{1}{2}(L^2 - \frac{\mu}{2E}M^2) \quad (41)$$

$$= \frac{1}{2}(L^2 - \frac{1}{1}(L^2 + \hbar) + \frac{\kappa^2 \mu}{2E}) \quad (42)$$

$$= -\frac{\mu\kappa^2}{4E} - \frac{\hbar^2}{2} \quad (43)$$

Mit (38) lässt sich dies umformen zu:

$$E = -\frac{\mu\kappa^2}{2\hbar^2(2k+1)^2} \quad (44)$$

$$= -\frac{\mu e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (45)$$

Dabei setzt man die Definition von C ein und ersetzt C dann durch seine bekannten Eigenwerte. Im letzten Schritt wurde $(2k+1) = n$ umbenannt. Dabei ist zu beachten, dass k ein beliebiges Vielfaches von $\frac{1}{2}$ sein kann, n durch diese Berechnungsvorschrift jedoch in jedem Fall eine natürliche Zahl ist.

5 Fazit

Als essenzielles Ergebnis der durchgeführten Rechnungen erhält man die bekannten Energiewerte des Wasserstoffspektrums. So bestätigt sich die algebraische Formulierung der Quantenmechanik als eigenständige Methode zur quantitativen Beschreibung der Wirklichkeit. Dies ist historisch natürlich von großer Bedeutung gewesen. Doch auch heute kann daraus einiger Nutzen gezogen werden. Die zwei mathematischen Beschreibungen der Quantenmechanik können auch heute noch verwendet werden, um Probleme je nach besserer Wahl entweder auf die eine oder andere Weise zu beschreiben. Dabei ist die Stärke der algebraischen Rechnung sicherlich die prinzipielle Einfachheit (keine Integrale oder Differentialgleichungen), wodurch unter Umständen die Verwendung numerischer Lösungen unnötig wird. Die Motivation dieser Arbeit ist allerdings eher eine andere. Man kann auf dem Weg dieser Berechnung Einblick in einige fundamentale Eigenschaften physikalischer System erhalten, die beim Lösen der Schrödingergleichung verborgen bleiben. Dabei geht es wie bereits angedeutet um die Verbindung von Erhaltungssätzen, Symmetrie und Entartung.

Entartung bedeutet, dass zwei Zustände, die prinzipiell verschieden sind in bezug auf eine bestimmte Eigenschaft oder Größe identisch sind. Dies geht mit einer Symmetrie einher, da durch eine Symmetrie die Anzahl der nötigen Parameter zur eindeutigen Charakterisierung eines Zustandes geringer wird. Die Zustände sind dann nach den durch die Symmetrie "unnötigen" Parametern entartet. Im vorliegenden Fall sind die Zustände des Wasserstoff entartet nach der Drehimpulsquantenzahl, da durch die spezielle Symmetrie des Problems bereits die Angabe der Hauptquantenzahl n ausreicht, um die Energie in einem Zustand anzugeben. Diese Entartung kann mit der Schrödingergleichung zwar berechnet, aber nicht weiter verstanden werden. Außerdem existiert auch zu jeder Symmetrie eine Erhaltungsgröße und umgekehrt. Diese Zusammenhänge lassen sich anhand der hier gezeigten Rechnung nachvollziehen.

Es wird eine weitere Erhaltungsgröße gefunden mit deren Hilfe gezeigt werden kann, dass die bisher bekannte Symmetrie (die dreidimensionale Rotationssymmetrie) nur ein Unterraum der tatsächlich vorliegenden vierdimensionalen Symmetrie ist. Aus dieser neuen Symmetrie, die in den Kommutatoren von M und L ausgedrückt ist, lässt sich dann die Entartung der Energiewerte erklären. Durch die Erhaltung von M kann der Operator C konstruiert werden, der dann wie in (42) zusehen Eigenwerte besitzt, die von L unabhängig sind. Da M jedoch ebenfalls kommensurabel zur Energie ist kann die Energie ohne Kenntnis (also ohne Abhängigkeit) von L berechnet werden. Auf diese Art hängen in diesem Problem Entartung und Symmetrie zusammen.

Auch über die Eigenwerte von L lernt man etwas während dieser Berechnung. Durch die Konstruktion $L = I + K$ sieht man, warum nur ganzzahlige Quantenzahlen l auftreten, obwohl die algebraische Lösung für die Eigenwerte eines Drehimpulses auch beliebige Vielfache von $\frac{1}{2}$ zulässt. Es gilt nämlich $l = i + k = 2 \cdot k \in \mathbb{N}$.

Literatur:

- Quantentheorie, Gernot Münster, DeGruyter 2010, S.167-171 und S.134-137
- Quantum Mechanics, Leonard I. Schiff, McGraw Hill Higher Education 1968, S.234-243