

Einheitliche Auffassung der Eigenwertspektren und Eigenfunktionen der Zweimassenmodelle „Wasserstoffatom“ und „rotierender Oszillator“

H. DUNKEN und P. KADURA

Institut für Physikalische Chemie der Universität Jena

Eingegangen am 24. Januar, 21. April 1966

Zwei fundamentale Eigenwertspektren entspringen aus diesen zwei verschiedenen Ausprägungen des Zweimassenmodells:

$$E_n = h \cdot c \left(\frac{Z^2 R}{n^2} \right), \quad (1)$$

$$E_{v,J} = h \cdot c \left(-\text{const.} + \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_e J(J+1) + \dots \right). \quad (2)$$

Die strengen Lösungen der zeitfreien Schrödingergleichung beider Probleme standen im Jahre 1926 dicht beieinander (SCHRÖDINGER [10], FUES [1]), dennoch wird die Gemeinsamkeit beider Modelle selten beachtet [2, 7, 9, 11]. Wir wollen die Eigenwertspektren (1) und (2) korrelieren und die zugrundeliegenden Modellvorstellungen vereinheitlichen [3]. Beide Modelle führen zur Gleichung

$$\Delta \psi + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - f(r)] \psi = 0. \quad (3)$$

Die Korrelation zwischen (1) und (2) erkennt man mit Hilfe einer stetigen Überführung von μ (reduzierte Masse) und $f(r)$. Die Überführung von μ ist trivial, dagegen ist $f(r)$ nur im Fall (1) eindeutig angebar:

$$f(r) = - \frac{Z \cdot e^2}{r}. \quad (4)$$

Im Falle (2) gibt es neben den tabellierten Funktionen für kleine Moleküle eine Vielzahl empirischer analytischer Ansätze. Am bekanntesten ist der Ansatz von MORSE [6], eine kritische Übersicht gibt VARSHNI [12]. Der vereinfachte Ansatz von KRATZER [5],

$$f(r) = - B \left(\frac{a}{r} - \frac{a^2}{2 r^2} \right), \quad (5)$$

obwohl bezüglich der Wiedergabe des Potentialverlaufs konkreter zweiatomiger Moleküle vielfach überboten, ist bis heute der einzige, der bei strenger Berücksichtigung der Wechselwirkung von Rotation und Schwingung einen geschlossenen Ausdruck für $E_{v,J}$ liefert. In der üblichen Bezeichnung besitzen a und B die

Bedeutung

$$r_e = a \quad (\text{Gleichgewichtsabstand}),$$

$$D_e = \frac{B}{2} \quad (\text{Trennungsenergie}).$$

Der Grenzprozeß

$$a \rightarrow 0, \quad B \rightarrow \infty, \quad \mu \rightarrow \mu_z$$

unter der Nebenbedingung

$$\lim_{\substack{a \rightarrow 0 \\ B \rightarrow \infty}} a \cdot B = Z \cdot e^2 \quad (6)$$

(μ_z reduzierte Masse des wasserstoffähnlichen Ions der Kernladung Z)

führt die Funktion (5) stetig in die Funktion (4) über.

Die Konvergenz der Eigenwerte und Eigenfunktionen erkennt man bei Betrachtung der diskreten Lösungen der Gl. (3) mit dem Potential (5).

Eigenwerte:

$$E = - \frac{\mu(a \cdot B)^2}{2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{[\gamma^2 + (l + \frac{1}{2})^2 + (v + \frac{1}{2})^2]}, \quad \gamma^2 = \frac{Ba^2 \cdot \mu}{\hbar^2}. \quad (7)$$

Eigenfunktionen (radialer Anteil):

$$R(r) = \exp\left(-\frac{\varrho}{2}\right) \cdot \varrho^\alpha \cdot F[-\nu, 2(\alpha + 1); \varrho]$$

$$\varrho = 2 \cdot \frac{\mu}{\hbar^2} a \cdot B \cdot \frac{1}{\alpha + \nu + 1} \cdot r \quad (8)$$

$$\alpha = -\frac{1}{2} + \sqrt{\gamma^2 + (l + \frac{1}{2})^2}.$$

(ν Schwingungsquantenzahl, l Rotationsquantenzahl,
 F konfluente hypergeometrische Funktion)

Die Eigenwertspektren (1) und (2) erhält man als Grenzfälle aus (7) mittels (6) einerseits, für $\gamma \gg 1$ andererseits.

Bei Anwendung des Grenzprozesses (6) geht $\gamma^2 \rightarrow 0$ und man bekommt für (7)

$$E = - \frac{\mu \cdot Z^2 \cdot e^4}{2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{[(l + \frac{1}{2}) + (v + \frac{1}{2})]^2} \quad (9)$$

und in (8)

$$\varrho = 2 \cdot \frac{\mu}{\hbar^2} Z \cdot e^2 \cdot \frac{1}{\alpha + \nu + 1} \cdot r \quad (10)$$

$$\alpha = l,$$

also Eigenwerte und Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms bzw. der analogen Ionen.

Im Grenzfall $\gamma \gg 1$ kann man (7) in üblicher Weise entwickeln und erhält:

$$E = \hbar c \cdot \left[-B_e \cdot \gamma^2 + 2 B_e \gamma (v + \frac{1}{2}) + B_e (l + \frac{1}{2})^2 - \right.$$

$$\left. - 3 B_e (v + \frac{1}{2})^2 - \frac{3 B_e}{\gamma} (v + \frac{1}{2}) (l + \frac{1}{2})^2 + \dots \right] \quad (11)$$

mit

$$B_e = \frac{\hbar}{8 \pi^2 \cdot c \cdot \mu a^2} \quad (\text{Rotationskonstante}).$$

Abb. 1 veranschaulicht den Grenzübergang im Energieniveauschema.

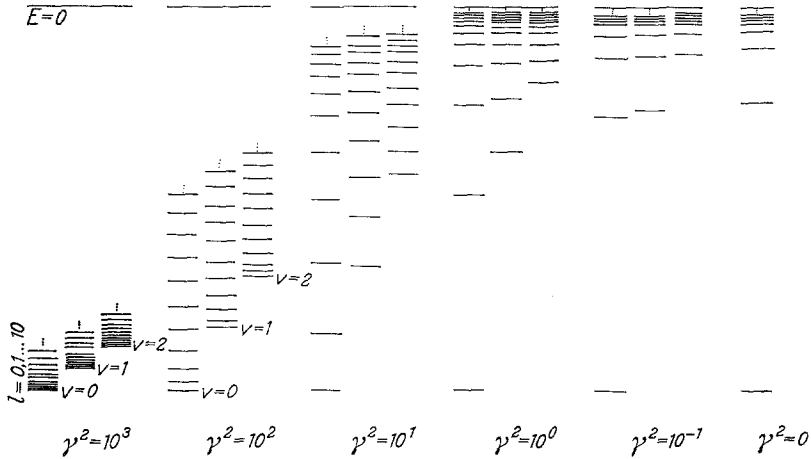


Abb. 1. Grenzübergang im Energieniveauschema

Die ergänzende Betrachtung des Grenzprozesses (6) im Bilde der halbklassischen Theorie von BOHR-SOMMERFELD ist noch anschaulicher. Die diskreten Energiewerte und Bahnkurven lauten für das Potential (5):

$$E = - \frac{\mu(a \cdot B)^2}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{(\sqrt{\gamma^2 + n_\varphi^2} + n_r)^2} \quad (12)$$

(n_r radiale Quantenzahl, n_φ azimuthale Quantenzahl),

$$r = \frac{\tilde{b}^2}{\tilde{a} + \tilde{e} \cdot \cos(\tilde{c} \cdot \varphi)} \quad (13)$$

(r, φ ebene Polarkoordinaten, $\tilde{e}^2 = \tilde{a}^2 - \tilde{b}^2$)

mit

$$\begin{aligned} \tilde{a} &= \frac{\hbar^2}{(aB) \cdot \mu} (\sqrt{\gamma^2 + n_\varphi^2} + n_r)^2, \\ \tilde{b} &= \frac{\hbar^2}{(aB) \cdot \mu} \cdot \sqrt{\gamma^2 + n_\varphi^2} \cdot (\sqrt{\gamma^2 + n_\varphi^2} + n_r), \\ \tilde{c} &= \frac{\sqrt{\gamma^2 + n_\varphi^2}}{n_\varphi}. \end{aligned} \quad (14)$$

Für $\tilde{c} > 1$ beschreibt (13) die Überlagerung einer Schwingungs- und einer Rotationsbewegung ungleicher Frequenz (Frequenzverhältnis = \tilde{c}). Beim Grenzprozeß (6) gehen die Gl. (12), (13), (14) gegen die entsprechenden Gleichungen des

Wasserstoffatoms bzw. der analogen Ionen. Insbesondere geht dabei $\tilde{c} \rightarrow 1$, der Umlauf auf den Sommerfeld-Ellipsen erscheint als Überlagerung von Rotation und Schwingung gleicher Frequenz.

Folgerungen

1. Das System Proton-Elektron (Wasserstoffatom) ist ein Spezialfall des Systems „rotierender Oszillator“, bei dem einander entsprechende Rotations- und Schwingungsquanten gleich groß [zufällige Entartung, siehe (9)]. Man kann folgende Klassifizierung der niedrigsten Zustände des Wasserstoffatoms vornehmen:

Zustand	angeregte Quanten	
	Rotation	Schwingung
1s	0	0
2s	0	1
2p	1	0
3s	0	2
3p	1	1
3d	2	0

Die Eliminierung der radialen Quantenzahl $n_r = \nu$ zugunsten der Hauptquantenzahl n , ohne auf ihre Bedeutung als Schwingungsquantenzahl hinzuweisen, verhindert ein einheitliches Verständnis der Modelle Keplerproblem — rotierender Oszillator.

2. Die „quantenmechanischen Bilder“ der in der Tabelle angegebenen Schwingungszustände erkennt man in den üblichen Diagrammen der radialen Dichten der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten wieder, z. B.

3d	0 angeregte Schwingungsquanten	1 Maximum
3p	1 angeregtes Schwingungsquant	2 Maxima
3s	2 angeregte Schwingungsquanten	3 Maxima .

3. Als Folge der unter 1. geschilderten Auffassung kann man die Gesamtheit der Linien des Wasserstoffatomspektrums als eigenartig strukturiertes Rotations-Schwingungs-Bandensystem interpretieren (siehe Abb. 2). Diese Interpretation ist für die praktische Spektroskopie unzweckmäßig, da „benachbarte“ Linien einer solchen Bande in verschiedenen Serien des Wasserstoffatomspektrums liegen.

4. Für $\gamma \geq 1$ steht γ mit den spektroskopischen Konstanten ω_e und B_e in der Beziehung $\gamma \approx \frac{\omega_e}{2B_e}$ [siehe (11)]. Definiert man den Ausdruck

$$\frac{2B_e}{\omega_e} \approx \gamma^{-1} \quad (15)$$

als quantitatives Maß für die „Atomähnlichkeit“ eines Rotations-Schwingungs-Termschemas, so ergibt sich für das Termschema des Wasserstoffatoms ($\gamma \rightarrow 0$) die „Atomähnlichkeit“ ∞ . Für das Wasserstoffmolekül, dessen Spektrum als atomähnliches Viellinienspektrum bekannt ist [8], sind die Ausdrücke (15) in sämtli-

chen Elektronenzuständen groß, verglichen mit anderen zweiatomigen Molekülen. Man erkennt so den lockeren Zusammenhang der Begriffsbildung (15) mit dem Phänomen der Viellinienspektren.

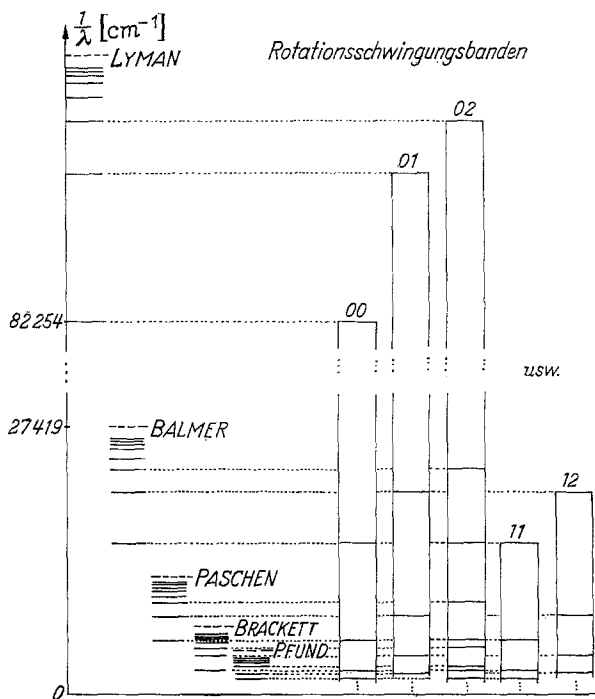


Abb. 2. Spektrum des atomaren Wasserstoffs als „Bandenspektrum“

Die für die Teilchenzahl $N = 2$ diskutierte Analogie zwischen Elektronen- und Rotations-Schwingungs-Termen wird für $N > 2$ wesentlich verwickelter. Für die entsprechenden Modelle gibt es keine Lösungen in geschlossener Form, in denen man Grenzübergänge in ähnlich übersichtlicher Weise wie oben durchführen könnte. Der Fall $N = 3$ unter Beschränkung auf coulombsche Wechselwirkung wurde von KOLOS, ROOTHAAN und SACK [4] behandelt. Sie betrachteten die Grundzustände der Systeme H_2^+ und He unter Einbeziehung der analogen Systeme, in denen Elektronen durch μ^- -Mesonen, Protonen durch Positronen ersetzt wurden, unter einheitlichen Gesichtspunkten.

Literatur

- [1] FUES, E.: Ann. Physik **80**, 367 (1926).
- [2] HUND, F.: In Handbuch der Physik, Bd. 36, S. 27. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956.
- [3] KADURA, P.: Dissertation, Jena 1963.
- [4] KOLOS, W., C. C. J. ROOTHAAN, and R. A. SACK: Rev. mod. Physics **32**, 178 (1960).
- [5] KRATZER, A.: Z. Physik **3**, 289 (1920).
- [6] MORSE, P. M.: Physic. Rev. **34**, 57 (1929).

- [7] NIELSEN, H. H.: In Handbuch der Physik, Bd. 37/1, S. 174f. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1959.
- [8] RICHARDSON, O. W.: Molecular hydrogen and its spectrum. Yale: University Press 1934.
- [9] SCHAEFER, C.: Einführung in die theoretische Physik, 2. Auflage, Bd. III/2, S. 304. Berlin: De Gruyter 1951.
- [10] SCHRÖDINGER, E.: Ann. Physik **79**, 361 (1926).
- [11] SOMMERFELD, A.: Atombau und Spektrallinien, Bd. 1, 7. Aufl., S. 600f. Braunschweig: Vieweg 1951.
- [12] VARSHNI, Y. P.: Rev. mod. Physics **29**, 664 (1957).

Dr. P. KADURA
Institut f. physikal. Chemie der Universität
× 69 Jena, Lessingstraße 10