

Zur Theorie der Spektren der zweiatomigen Moleküle.

Von L. Landau in Leningrad.

(Eingegangen am 13. November 1926.)

Es wird das Modell des zweiatomigen Moleküls, als eines Rotators mit innerem Impuls, nach der neuen Quantenmechanik durchgerechnet. Für die Frequenzen ergibt sich die bekannte Bandentheorie. Alle Intensitäten sind berechnet. Auch das Verhalten des Moleküls im elektrischen und magnetischen Felde (Stark- und Zeemaneffekt der Banden) ist untersucht worden.

Die Hamiltonsche Funktion eines zweiatomigen Moleküls ist:

$$H = U + \frac{1}{2m} \sum p^2 + \frac{1}{2M_1} \mathfrak{P}_1^2 + \frac{1}{2M_2} \mathfrak{P}_2^2, \quad (1)$$

wobei die kleinen Buchstaben sich auf Elektronen und die großen auf die Kerne beziehen; U bezeichnet die potentielle Energie.

Um die Translation des Moleküls als Ganzes abzusondern, führen wir folgende Koordinatentransformation aus:

$$\bar{r} = r - \frac{M_1 \mathfrak{R}_1 + M_2 \mathfrak{R}_2}{M_1 + M_2}, \quad \mathfrak{R} = \mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1, \quad \mathfrak{C} = \frac{m \sum r + M_1 \mathfrak{R}_1 + M_2 \mathfrak{R}_2}{\sum m + M_1 + M_2}; \quad (2)$$

für neue Elektronenkoordinaten bestimmen wir ihre Entfernungen (vektoriell genommen) vom Inertionszentrum der Kerne, \mathfrak{R} bezeichnet die Entfernung der Kerne voneinander, \mathfrak{C} den Radiusvektor des Inertionszentrums des Moleküls. Nach der Transformation erhält die Hamiltonsche Funktion folgende Form:

$$H = U + \frac{1}{2m} \sum \bar{p}^2 + \frac{1}{2(M_1 + M_2)} (\sum \bar{p})^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \mathfrak{P}^2 + \frac{1}{2(\sum m + M_1 + M_2)} \gamma^2 \quad (3)$$

(γ bezeichnet das der Koordinate \mathfrak{C} entsprechende Moment). Wie ersichtlich, bezieht sich nur das letzte Glied der Gleichung (3) auf die Translation; daher hat es für uns kein weiteres Interesse, und wir sehen ganz davon ab. Auch die Striche über den \bar{r} , \bar{p} lassen wir fort. Der Drehimpuls gestaltet sich dann wie folgt:

$$\mathfrak{M} = \sum [r \bar{p}] + [\mathfrak{R} \mathfrak{P}]. \quad (4)$$

¹⁾ Alle hervortretenden Koordinaten und Momente werden als Matrizen aufgefaßt.

Wenn wir endlich für \mathfrak{R} polare Koordinaten R, θ, φ einführen, so ergibt sich:

$$H = U + \frac{1}{2m} \sum \mathfrak{p}^2 + \frac{1}{2(M_1 + M_2)} (\sum \mathfrak{p})^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) p_R^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \frac{1}{R^2} \left\{ p_\theta^2 - \frac{\hbar^2}{4} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(p_\varphi^2 - \frac{\hbar^2}{4} \right) \right\}^2. \quad (5)$$

$$\left. \begin{aligned} M_x &= -\sin \varphi p_\theta - \frac{1}{2} \operatorname{ctg} \theta (\cos \varphi p_\varphi + p_\varphi \cos \varphi) + D_x, \\ M_y &= \cos \varphi p_\theta - \frac{1}{2} \operatorname{ctg} \theta (\sin \varphi p_\varphi + p_\varphi \sin \varphi) + D_y, \\ M_z &= p_\varphi + D_z, \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

wobei D_x, D_y, D_z die Komponenten des Elektronendrehimpulses $\mathfrak{D} = \sum [\mathfrak{r} \mathfrak{p}]$ bezeichnen.

θ und φ treten in (5) auch in der potentiellen Energie explizit auf; um sie daraus zu isolieren bedürfen wir abermals einer Koordinatentransformation. Die neue z' -Achse habe nun die Richtung des Vektors \mathfrak{R} , die x' -Achse sei den z - und z' -Achsen normal. Dann ergibt die Transformation:

$$\left. \begin{aligned} H &= H_0 + H_1, \\ H_0 &= U + \frac{1}{2m} \sum \mathfrak{p}'^2 + \frac{1}{2(M_1 + M_2)} (\sum \mathfrak{p}')^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) p_R'^2, \\ H_1 &= \frac{1}{2J} \left\{ (p'_\theta + D_x)^2 - \frac{\hbar^2}{4} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left[(p'_\varphi + \sin \theta D_y + \cos \theta D_z)^2 - \frac{\hbar^2}{4} \right] \right\}, \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

wo

$$\frac{1}{J} = \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \frac{1}{R^2},$$

$$D_{x'} = \sum (y' p_{z'} - z' p_{y'}) \text{ usw.}$$

Die Komponenten des Drehimpulses nach den alten Koordinatenachsen bekommen die Form:

$$\left. \begin{aligned} M_x &= -\sin \varphi p'_\theta - \frac{1}{2} \operatorname{ctg} \theta (\cos \varphi p'_\varphi + p'_\varphi \cos \varphi) + \frac{\cos \varphi}{\sin \theta} D_{z'}, \\ M_y &= \cos \varphi p'_\theta - \frac{1}{2} \operatorname{ctg} \theta (\sin \varphi p'_\varphi + p'_\varphi \sin \varphi) + \frac{\sin \varphi}{\sin \theta} D_{z'}, \\ M_z &= p'_\varphi. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Da H_1 klein gegen H_0 ist (wegen der relativen Größe von J), so können wir zuerst das H_0 -Problem allein behandeln. Es entspricht der

¹⁾ \hbar bezeichnet die durch 2π dividierte Plancksche Konstante.

Bewegung des Moleküls, wenn zugleich die Kerne auf der z' -Achse festgehalten werden. Wie leicht zu ersehen ist, bleibt dabei die z' -Komponente des Elektronendrehimpulses konstant. $D_{z'}$ ist also eine Diagonalmatrix. Wie Born, Heisenberg und Jordan¹⁾ gezeigt haben, ist in diesem Falle:

$$\left. \begin{aligned} D_{z'n} &= kh, \\ z'_{n_1} &= R_{n_1}^n = p_{Rn_1}^n \quad 0 \text{ wenn } k \neq k_1, \\ x'_{n_1} &= y'_{n_1} = D_{x'n_1}^n = D_{y'n_1}^n = 0 \text{ wenn } k \neq k_1 \pm 1, \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

wobei n die Gesamtheit der Quantenzahlen und k eine von ihnen bezeichnet.

H_1 führt wegen der neuen Freiheitsgrade noch zwei Quantenzahlen ein. In bezug auf diese ist das H_0 -Problem entartet. Daher bedürfen wir vielleicht noch einer kanonischen Transformation. Für die Transformationsmatrix S soll dabei gelten²⁾:

$$S_{n_1, l_1}^{n, l} = 0 \text{ wenn } n \neq n_1 \quad (10)$$

(l bezeichnet die genannten neueingeführten Quantenzahlen). In Anbetracht dessen, daß die schon gefundene Lösung für jede Größe A sich in der Form

$$A_{(0)n_1, l_1}^{n, l} = A_{n_1}^n \delta_{l_1}^l$$

darstellen läßt, können wir schreiben:

$$A = S A_0 S^{-1}, \quad A_{n_1, l_1}^{n, l} = A_{n_1}^n [S_n S_{n_1}^{-1}]_{l_1}^l = A_{n_1}^n s_{n_1, l_1}^{n, l}, \quad (S_{(n)l_1}^n = S_{n, l_1}^n), \quad (11)$$

wobei s von der Natur der Größe A nicht abhängt. Wenn $n = n_1$, so ist

$$s_{n, l_1}^{n, l} = \delta_{l_1}^l, \quad A_{n, l}^{n, l} = A_n^n. \quad (12)$$

Für jede Funktion von $\theta, \varphi, p_\theta, p_\varphi$ allein gilt wegen der Kleinheit von H_1 in erster Annäherung

$$\frac{dB}{dt} = 0,$$

woraus man ohne Schwierigkeiten schließen kann

$$B_{n_1, l_1}^{n, l} = 0, \text{ wenn } n \neq n_1. \quad (13)$$

¹⁾ M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ZS. f. Phys. **35**, 595, 1926.

²⁾ l. c.

Unter Berücksichtigung alles Vorangehenden können wir schreiben:

$$\begin{aligned}
 E_{(1) n, l} &= H_{(1) n, l} = \left[\frac{1}{2J} \left(p_0'^2 - \frac{l^2}{4} + \frac{p_\varphi'^2 - 2 \cos \theta p_\varphi' D_{z'} + D_{z'}^2}{\sin^2 \theta} - \frac{l^2}{4} \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + D_{x'}^2 + D_{y'} - D_{z'}^2 \right) \right]_{n, l}^{n, l} \\
 &= \left[\frac{1}{2J} (M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 + D_{x'}^2 + D_{y'}^2 - D_{z'}^2) \right]_{n, l}^{n, l}, \quad (14)
 \end{aligned}$$

da nach (9) $D_{x'}^n = D_{y'}^n = 0$.

Born, Heisenberg und Jordan haben bewiesen, daß

$$M_{n, l}^2 = (M_x^2 + M_y^2 + M_z^2)_{n, l} = l^2 j(j+1) \quad (15)$$

ist; j sei die eine der zwei l -Quantenzahlen. Aus (14) und (15) folgt unter Berücksichtigung von (12)

$$E_{(1) n, l} = a_n j(j+1) + b_n$$

oder

$$E_{n, l} = E_{(0) n, l} + E_{(1) n, l} = A_n + a_n j(j+1) \quad (16)$$

wo A_n und a_n nur von n und nicht von l abhängen. Die bekannte Formel (16) ergibt wegen der j -Auswahlregel¹⁾ folgende Frequenzen:

$$\left. \begin{aligned}
 v_{n', j}^{n, j} &= v_{n'}^n + \beta_{n'}^n j(j+1), \\
 v_{n', j-1}^{n, j} &= v_{n'}^n + j(\alpha_{n'}^n + \beta_{n'}^n j), \\
 v_{n', j}^{n, j-1} &= v_{n'}^n + j(-\alpha_{n'}^n + \beta_{n'}^n j),
 \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

$\alpha_{n'}^n$ und $\beta_{n'}^n$ sind für das n -Bandensystem charakteristische Konstanten.

Nun wollen wir zur Berechnung der Intensitäten übergehen. Nach Born, Heisenberg und Jordan ist¹⁾:

$$\left. \begin{aligned}
 (\xi + i\eta)_{j, m-1}^{j, m} &= f_j^j \sqrt{(j+m)(j-m+1)}, & (\xi - i\eta)_{j, m}^{j, m-1} &= (\xi + i\eta)_{j, m-1}^{j, m}, \\
 & \zeta_{j, m}^{j, m} &= f_j^j m, \\
 (\xi + i\eta)_{j-1, m-1}^{j, m} &= -f_{j-1}^j \sqrt{(j+m)(j+m-1)}, & (\xi - i\eta)_{j-1, m-1}^{j, m-1} &= f_{j-1}^j \sqrt{(j-m)(j-m+1)}, \\
 & \zeta_{j-1, m}^{j, m} &= f_{j-1}^j \sqrt{(j+m)(j-m)}. \\
 (\xi + i\eta)_{j, m-1}^{j-1, m} &= (\xi - i\eta)_{j-1, m}^{j, m-1}, & (\xi - i\eta)_{j, m-1}^{j-1, m-1} &= (\xi + i\eta)_{j-1, m-1}^{j, m}. \\
 & \zeta_{j, m}^{j-1, m} &= \zeta_{j-1, m}^{j, m}.
 \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

¹⁾ l. c.

wo ξ, η, ζ einander entsprechende Kombinationen von x und X, y und Y, z und Z bezeichnen, und die f von m nicht abhängen. Wie leicht zu ersehen ist, gelten analoge Formeln auch für die Projektionen des Einheitsvektors in der Richtung von \mathfrak{N} , also für $\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta$. Aber aus (8) folgt durch Elimination von p_σ und p_φ

$$\sin \theta \cos \varphi M_x + \sin \theta \sin \varphi M_y + \cos \theta M_z = D_z, \quad (19)$$

oder

$$\frac{1}{2} \sin \theta e^{i\varphi} (M_x - i M_y) + \frac{1}{2} \sin \theta e^{-i\varphi} (M_x + i M_y) + \cos \theta M_z = D_z. \quad (20)$$

Die Diagonalterme von (20) ergeben

$$u_{k,j}^{k,j} = \frac{k}{j(j+1)} \quad (21)$$

($u_{k,j}^j$ ist der Wert von $f_{k,j}^j$ für $\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta$), da

$$\left. \begin{aligned} (M_x + i M_y)_{j,m-1}^{j,m} &= (M_x - i M_y)_{j,m}^{j,m-1} = h \sqrt{(j+m)(j-m+1)}, \\ M_z_{j,m}^{j,m} &= h m^2. \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Aus den Relationen

$$\sin \theta e^{i\varphi} \cdot \cos \theta - \cos \theta \cdot \sin \theta e^{i\varphi} = 0,$$

$$\sin \theta e^{i\varphi} \cdot \sin \theta e^{-i\varphi} + \cos^2 \theta = 1$$

erhalten wir endlich

$$u_{k,j-1}^{k,j} = u_{k,j}^{k,j-1} = \frac{1}{j} \sqrt{\frac{(j+k)(j-k)}{(2j+1)(2j-1)}}. \quad (23)$$

Die Formel (23) zeigt, daß

$$j \geq |k| \quad (24)$$

sein muß. Erinnern wir uns nun, daß [Gleichung (9)] die k -Terme von x' und y' gleich Null sind, so können wir schreiben:

$$x_k^k = z_k^k \sin \theta \cos \varphi, \quad y_k^k = z_k^k \sin \theta \sin \varphi, \quad z_k^k = z_k^k \cos \theta.$$

Da auch für die Kernkoordinaten

$$X_k^k = R_k^k \sin \theta \cos \varphi \quad \text{usw.},$$

so darf man schließen, daß analoge Relationen auch für alle möglichen ξ, η, ζ gelten. Daraus folgt:

$$f_{k,j}^{k,j} = f_k^k \frac{k}{j(j+1)} f_{k,j-1}^{k,j} = f_{k,j-1}^{k,j-1} = f_k^k \frac{1}{j} \sqrt{\frac{(j+k)(j-k)}{(2j+1)(2j-1)}}, \quad (25)$$

wobei f_k^k von j nicht abhängt. Um die f_{k-1}^k zu berechnen, benutzen wir die $\frac{k}{k-1}$ -Terme der Vertauschungsrelation

$$z \cos \theta - \cos \theta z = 0.$$

1) l. c.

Dabei ergibt sich

$$\left. \begin{aligned} f_{k-1, j}^{k, j} &= f_{k-1}^k \frac{\sqrt{(j+k)(j-k+1)}}{j(j+1)}, \\ f_{k-1, j-1}^{k, j} &= -f_{k-1}^k \frac{1}{j} \sqrt{\frac{(j+k)(j+k-1)}{(2j+1)(2j-1)}}, \quad f_{k-1, j}^{k, j-1} = f_{k-1}^k \frac{1}{j} \sqrt{\frac{(j-k)(j-k+1)}{(2j+1)(2j-1)}}. \end{aligned} \right\} (26)$$

Analoge Formeln bekommen wir auch für die f_k^{k-1} .

Da ν_n^k, ν_l^j wegen der Kleinheit von E_1 annähernd gleich ν_n^k ist, und daher (in erster Annäherung) von j und m nicht abhängt, so können wir die Formeln (25), (26) auch für Zeitquotienten beliebiger Ordnung von ξ, η, ζ gebrauchen. Sie geben also auch Strahlungsamplituden.

Im feldfreien Falle ist das System in bezug auf m entartet. Wie leicht zu ersehen ist, gilt dabei für die Intensität der (nicht polarisierten) Strahlung:

$$J = 3 \sum_{m=-j}^{m=j} (A_m)^2, \quad (27)$$

wo A_m die Amplitude der in der Richtung der z -Achse (im nicht entarteten System) polarisierten Strahlung darstellt. Einsetzen von A_m aus (18) ergibt

$$J_j^j = (f_j^j)^2 j(j+1)(2j+1), \quad J_{j-1}^j = (f_{j-1}^j)^2 j(2j-1)(2j+1), \quad J_j^{j-1} = J_{j-1}^j \quad (28)$$

oder:

$$\left. \begin{aligned} J_{k, j}^{k, j} &= J_k^k \left(\frac{1}{j} + \frac{1}{j+1} \right) k^2, & J_{k, j-1}^{k, j} &= J_k^k \frac{(j+k)(j-k)}{j}, \\ J_{k, j}^{k, j-1} &= J_{k, j-1}^j, & & \\ J_{k-1, j}^{k, j} &= J_{k-1}^k \left(\frac{1}{j} + \frac{1}{j+1} \right) (j+k)(j-k+1), & J_{k-1, j-1}^{k, j} &= J_{k-1}^k \frac{(j+k)(j+k-1)}{j}, \\ & & J_{k-1, j}^{k, j-1} &= J_{k-1}^k \frac{(j-k)(j-k+1)}{j}, \\ J_{k-1, j}^{k-1, j} &= J_{k-1, j}^k, & J_{k-1, j-1}^{k-1, j} &= J_{k-1, j}^k, & J_{k-1, j}^{k-1, j-1} &= J_{k-1, j-1}^k. \end{aligned} \right\} (29)$$

Ein längs der z -Achse gerichtetes Magnetfeld bewirkt in erster Annäherung folgenden Zusatz zur Hamiltonschen Funktion:

$$\Delta H = \frac{e |\mathfrak{H}|}{2 \mu c} D_z^{-1}. \quad (30)$$

Es folgt:

$$\Delta E = \frac{e |\mathfrak{H}|}{2 \mu c} D_z^{-1} \cos \theta^2 = \frac{e h}{2 \mu c} |\mathfrak{H}| \frac{k^2 m}{j(j+1)}. \quad (31)$$

¹⁾ Hier und weiter wollen wir die Elektronenmasse durch μ bezeichnen um sie mit der Quantenzahl m nicht zu vertauschen.

²⁾ $(D_x)_n^n = (D_y)_n^n = 0$ wegen (9).

Somit haben wir den Zeemaneffekt der Banden untersucht; die Aufspaltung ergibt sich aus (31), die Intensitäten und Polarisierungen aus (18) und (25), (26). Ein $\frac{n}{n'}$ -Bandensystem, für welches $k = k' = 0$ ist, zeigt nach (31) in erster Annäherung keine Aufspaltung. Für genügend starke Felder müssen wir einerseits die Annäherung an (7) einen Grad weiter treiben und andererseits die quadratischen Glieder der Feldstörung berücksichtigen. Die etwas komplizierte Rechnung ergibt:

$$(\Delta E)_{k=0} = |\mathfrak{D}| \gamma_n m + |\mathfrak{D}|^2 \alpha_n \frac{j(j+1) + (m-1)(m+1)}{(2j-1)(2j+3)}; \quad (32)$$

γ_n ist von der Größenordnung $\frac{1}{M}$ (M Kernmassen).

Ganz ähnlich gestaltet sich die Lösung im Falle eines elektrischen Feldes. Es ist nämlich

$$\Delta H = |\mathfrak{E}| C_z \quad (33)$$

(C_z bezeichnet die z -Komponente des Polarisationsvektors), und wegen (18) und (25)

$$\Delta E = |\mathfrak{E}| \varepsilon_n k \frac{m}{j(j+1)}. \quad (34)$$

Ist $k = 0$, so müssen wir unterscheiden, ob das Molekül aus gleichen Atomen besteht oder nicht. Im ersten Falle gilt auch für den Starkeffekt eine ähnliche Formel wie Gleichung (32). Ist aber das Molekül polar, so muß an Stelle des zweiten Gliedes der genannten Gleichung folgender Ausdruck geschrieben werden:

$$|\mathfrak{E}|^2 \lambda_n \frac{3m^2 - j(j+1)}{j(j+1)(2j-1)(2j+3)}, \quad (35)$$

wobei λ_n von der Größenordnung M ist.