Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

**Band:** 4 (1931)

Heft: V

Artikel: Lösung des Eigenwertproblems eines Potentialfeldes mit zwei Minima

Autor: Morse, Philip M. / Stückelber, E.C.G.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-110044

#### Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

#### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

#### Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

**Download PDF:** 02.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

# Lösung des Eigenwertproblems eines Potentialfeldes mit zwei Minima

von Philip M. Morse, Massachussets Institute of Technology und E. C. G. Stückelberg, Princeton University, z. Zt. in Cambridge. (15. VIII. 31.)

## 1. Einleitung.

Die Analysis der Schwingungsspektren mehratomiger Moleküle wie NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub> zeigt, dass das schwere Atom zwei Gleichgewichtslagen hat. Die drei leichten Atome liegen in einer Ebene, deren Mittelsenkrechte wir die Symmetrieachse nennen wollen. Die beiden Minima der potentiellen Energie liegen dann auf dieser Achse und symmetrisch zur definierten Ebene. Die Elongation q des schweren Atoms in Richtung der Symmetrieachse ist annäherungsweise eine Normalkoordinate des Systems. Man ist daher berechtigt, die Schwingungen in dieser Koordinate unabhängig von den andern Freiheitsgraden des Moleküls zu behandeln<sup>2</sup>). Die potentielle Energie V\*, welche diese Schwingungen veranlasst, ist eine um den Schnittpunkt (q = 0) von Achse und Ebene symmetrische Funktion von q. Die Minima liegen bei  $q=\pm\,q_{\scriptscriptstyle 0}$ .  $V^*(q_{\scriptscriptstyle 0})$  sei gleich Null. Die beiden Täler bei  $q=\pm q_0$  sind durch einen Berg potentieller Energie von der Höhe  $V_m^*$  getrennt. Analytisch beschreiben wir diese Eigenschaften von  $V^*$  durch

$$V^*(0) = V_m^*; \quad V^*(-q) = V^*(q); \quad V^*(\pm q_0) = 0; \quad V^{*\prime}(\pm q_0) = 0 \quad (1)$$

(siehe Fig. 1). Herr Professor Dennison hat dieses Problem mit Annäherungsmethoden behandelt und auf das Ammonium-Spektrum angewendet<sup>3</sup>). Die nachfolgenden Rechnungen sind eine exakte Lösung eines speziellen Kraftfeldes, das die in (1) gestellten Bedingungen erfüllt, und im zweiten Teile ein Vergleich der so

<sup>1)</sup> U.S. National Research Fellows.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) D. M. Dennison, Rev. Mod. Phys. **3**, 280 (1931).

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) D. M. Dennison, erscheint demnächst in Rev. Mod. Phys. Die vorliegenden Rechnungen sind eine ausführlichere Behandlung einiger Überlegungen, die in der Arbeit von Dennison gestreift werden.

erhaltenen Resultate mit Dennisons Störungstheorie. Auf diese Weise erhält man interessante Aufschlüsse über die Gültigkeit der Störungsrechnung in ähnlichen Fällen. Die Verfasser sind Herrn Dennison für die Anregung zu diesen Rechnungen zu Dank verpflichtet.

### 2. Die exakte Lösung.

Die Frequenz harmonischer Schwingungen kleiner Amplitüden um die Minima bei  $q=\pm q_0$  sei  $\nu$ . Dann ist die Entwicklung von V um  $q_0$ :

$$V^* = 2 \pi^2 M v^2 (q - q_0)^2 + \delta^* (q - q_0)^3 + \cdots$$

Hier bezeichnet M die reduzierte Masse für die betrachtete Nor-

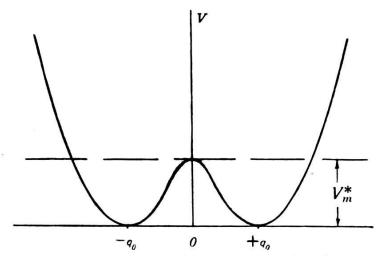


Fig. 1. Potentialfeld eines Moleküls mit zwei Gleichgewichtslagen.

malkoordinate. Wir schreiben jetzt als unabhängige Veränderliche x, wo:

$$q = \sqrt{\frac{h}{4 \pi^2 M \nu}} \cdot x \tag{2}$$

ist. Die Energie in erg sei  $h \nu E/2$ . Dann wird die Wellengleichung:

$$\frac{d^{2}\Psi}{dx^{2}} + \left\{E - V(x)\right\}\psi = 0; \quad V^{*} = \frac{h\nu}{2} \cdot V. \tag{3}$$

Diese Gleichung versuchen wir jetzt exakt und näherungsweise zu lösen. Die Entwicklung von V nach x um  $x_0$  ist dann:

$$V = (x - x_0)^2 + \delta(x - x_0)^3 + \cdots$$

Eine Funktion V, die exakte Behandlung zulässt und (1) genügt, ist:

$$V(x) = \frac{x^6}{12 x_0^4} - \frac{x^2}{4} + \frac{x_0^2}{6} . \tag{4}$$

Ihre Entwicklung um  $\pm x_0$  ist

$$V(x) = (\pm x - x_0)^2 + \frac{5}{3x_0} (\pm x - x_0)^3 + \frac{5}{4x_0^2} (\pm x - x_0)^4 + \frac{1}{2x_0^3} (\pm x - x_0)^5 + \frac{1}{12x_0^4} (\pm x - x_0)^6.$$
 (5)

Setzen wir

$$x = (12)^{\frac{1}{8}} x_0^{\frac{1}{2}} z; E = \frac{a}{(12)^{\frac{1}{4}} x_0} + \frac{x_0^2}{6}; b = \frac{\sqrt{3}}{2} x_0^2$$

so wird (3)

$$\Psi^{\prime\prime} + (a + bz^2 - z^6) \psi = 0$$
 (3a)

Gleichung (3a) ist eine lineare Differentialgleichung, die einen irregulären Punkt im Unendlichen hat. Diesen ziehen wir in der üblichen Weise durch die Substitution von

$$\Psi = e^{-\frac{z^4}{4}} \cdot f$$

in Betracht und erhalten eine Differentialgleichung für f:

$$f'' - 2 z^3 f' + \{a + (b - 3) z^2\} f = 0.$$
 (5)

Die Lösung versuchen wir durch die Potenzreihe:

$$f = \sum_{k} c_k z^k. \tag{6}$$

Der Gleichung (5) wird Genüge geleistet, wenn

$$2 c_2 + a c_0 = 0$$

$$12 c_4 + a c_2 + (b - 3) c_0 = 0$$
(7)

$$(2\ k\ +\ 2)\ (2\ k\ +\ 1)\ c_{2\,k+2} +\ a\ c_{\,2\,k} +\ (b\ +\ 1\ -\ 4\ k)\ c_{\,2\,k\, -\ 2} \, =\ 0$$

oder

$$\begin{array}{l} 6 \ c_{3} + a c_{1} = 0 \\ 20 \ c_{5} + a c_{3} + (b - 5) c_{0} = 0 \end{array} \tag{8}$$

$$(2\ k\ +\ 3)\,(2\ k\ +\ 2)\,c_{2\,k\, +\ 3}\, +\ a\ c_{2\,k\, +\ 1}\, +\ (b\, -\ 1\, -\ 4\ k)\,c_{2\,k\, -\ 1}\, =\, 0$$

gelten. Die ersten Gleichungen in (7) und (8) bewirken das Verschwinden der Koeffizienten für negative Potenzen von x. Die

Lösungen sind dann für x = 0 endlich. Die Reihe (6) stellt die Funktion f dar, wenn sie für alle reellen Werte von x konvergiert. Eine quantenmechanische Lösung ist sie aber nur dann, wenn  $e^{-\frac{z^4}{4}} \cdot f$  im ganzen reellen Gebiete endlich bleibt. Das wird nur für diskrete Werte des Parameters a der Fall sein. Diese Werte sind die gesuchten Eigenwerte des Problems.

Für (7) und (8) ist das Verhältnis aufeinanderfolgender Koeffizienten  $\gamma_k = c_k/c_{k-2}$ :

$$\gamma_k = \frac{2k - b - 1}{a + (k+1)(k+2) \cdot \gamma_{k+2}}.$$
 (9)

Man sieht, dass für grosse Werte von k die Annahme  $\gamma_k = \sqrt{\frac{2}{k}}$  sich rechtfertigt. Gehen wir nämlich zu grossen Werten von k, so dass a gegen  $(k+1)(k+2)\gamma_{k+2}$  vernachlässigt werden kann, so erhalten wir:

$$\gamma_{k\infty} \gamma_{k+2\infty} = rac{2 k - b - 1}{(k+1) (k+2)}$$
.

Die Lösung dieser Gleichung ist:

$$\gamma_{k_{\infty}} = \pm \frac{\Gamma\left(\frac{k+2}{4}\right)\Gamma\left(\frac{k+1}{4}\right)\Gamma\left(\frac{2k-b+3}{8}\right)}{\Gamma\left(\frac{k+4}{4}\right)\Gamma\left(\frac{k+3}{4}\right)\Gamma\left(\frac{2k-b-1}{8}\right)} \simeq \pm \sqrt{\frac{2}{k}}. 1) \quad (10)$$

Für positive Werte von (10) wird die Reihe stärker unendlich als  $e^{\frac{z^4}{4}}$ . Dieselbe stellt daher keine Lösung unseres Eigenwert-problems dar. Nehmen wir aber in (10) das negative Zeichen, so bleibt die Funktion  $e^{-\frac{z^4}{4}} \cdot f$  für alle reellen Werte von x endlich. Aus (9) erhält man dann durch sukzessives Einsetzen:

$$\gamma_{n} = \frac{(2 n - b - 1)}{a + \frac{(n+1)(n+2)(2 n - b + 3)}{a + \frac{(n+3)(n+4)(2 n - b + 7)}{a + \dots + (k+1)(k+2)\gamma_{k+2}}}.$$
(11)

$$\gamma_k \gamma_{k+2} = \frac{2 k - b - 1}{(k+1) (k+2)} \left( 1 - \frac{a}{(k+1) (k+2) \gamma_{k+2}} + \ldots \right)$$
(9a)

oder statt (10)

$$\gamma_k \simeq \gamma_{k\infty} \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{a}{k(k+1)\gamma_{k+1}} + \ldots \right)$$
(10a)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Für die folgenden numerischen Rechnungen können wir nicht immer bis zu so grossen k-Werten gehen, dass (9) richtig ist. Ist  $k^{3/2}$  nicht sehr gross gegen a, so haben wir

Der unendliche Kettenbruch (11) konvergiert allerdings nicht. Gehen wir aber zu k-Werten, für welche (10) richtig wird, so können wir abbrechen und erhalten ein in der Näherung (10) richtiges Resultat. Der unendliche Kettenbruch hat Analogie zu gewissen asymptotischen Darstellungen, die, wenn alle unendlich vielen Glieder berücksichtigt werden, nicht konvergieren, die jedoch eine genügende Annäherung ergeben, wenn man in der Entwicklung nur bis zu einer endlichen Anzahl von Termen geht (Semikonvergente Reihen). Auf diese Weise haben wir eine konvergente Reihe für f erhalten, die überall endliche Werte annimmt, wenn wir verlangen können, dass keine negativen Potenzen von z auftreten. Das wird erreicht durch Gleichsetzen der Werte  $\gamma_2 = \frac{c_2}{c_0}$  aus (7) und  $\gamma_3 = \frac{c_3}{c_1}$  aus (8) mit den entsprechenden Ausdrücken (11). So erhalten wir

rücken (11). So erhalten wir 
$$\gamma_2 = -\frac{a}{2} = \frac{(3-b)}{a + \frac{12}{a + \frac{30}{a + \dots + (2k+1)}}}$$
$$a + \frac{30}{a + \dots + (2k+1)} (2k+2) \gamma_{2k+2}$$
 (12a)

und

$$\gamma_{3} = -\frac{a}{6} = \frac{(5-b)}{a + \frac{20 (9-b)}{a + \dots + 2 k (2 k + 1) \gamma_{2 k + 1}}}.$$
(12b)

Die unendlich vielen Lösungen (Wurzeln) von (12a) und (12b) sind die Eigenwerte von a. Insbesondere entsprechen den Lösungen von (12a) die geraden Eigenfunktionen und denjenigen von (12b) die ungeraden Eigenfunktionen. Wir nennen die niedrigste Energiestufe, d. h. die algebraisch kleinste Wurzel von (12a):  $a_0^+$  und die zugehörige Eigenfunktion:  $\Psi_0^+$ . Von (12b) ist dann die algebraisch kleinste Lösung:  $a_0^-$  und  $\Psi_0^-$ . Die nächst kleinern Lösungen und zugehörigen Funktionen seien:  $a_1^+$ ,  $\Psi_1^+$  und  $a_1^-$ ,  $\Psi_1^-$  usw.

Die ersten sechs Eigenwerte haben wir für Werte von b zwischen 0 und 25 berechnet. Bei bestimmten Werten [b=3,7,11... in (12a) und b=5,9,13... in (12b)] brechen die Kettenbrüche

ab und gestatten so eine wesentliche Vereinfachung der Rechnung. Für andere Werte von b wurde von (10a) Gebrauch gemacht. Fig. 2. zeigt die Werte der  $a_n^k$  als Funktion von b. Die Koeffizienten und damit auch die Wellenfunktionen können daher für alle Werte von b und alle Eigenwerte  $a_n^k$  gefunden werden. Der Kettenbruch wird abgebrochen durch Einsetzen des negativen Wertes von  $\gamma_{k+2}$  aus (10) oder (10a). In Grössen unseres

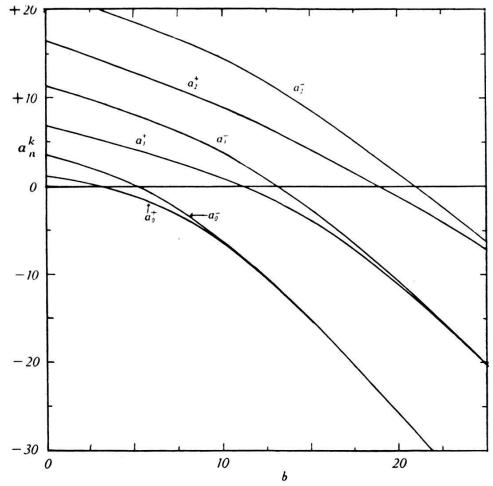


Fig. 2. Eigenwerte der Gleichung (3a) als Funktion des Parameters b.

Molekülmodelles x und  $x_0$  schreiben sich dann die normalisierten Wellenfunktionen  $(N_n^k$  Normalisierungsfaktor):

$$\mathcal{\Psi}_{n}^{\pm} = N_{n}^{\pm} \cdot e^{-\frac{x^{4}}{8\sqrt{3}x_{0}^{2}}} \cdot \sum_{k} d_{k} \cdot x^{k} \text{ wo: } d_{k} = (12 x_{0}^{4})^{-\frac{k}{8}} \cdot c_{k}$$

$$N_{n}^{\pm} = \left[ (12)^{\frac{1}{8}} \sqrt{x_{0}} \cdot \sum_{lm} c_{l} c_{m} \cdot 2^{\frac{l+m-3}{4}} \cdot \Gamma\left(\frac{l+m+1}{4}\right) \right]^{-\frac{1}{2}} . \quad (13)^{\frac{1}{8}} \cdot c_{k}$$

Die Orthogonalität dieser Eigenfunktionen ergibt sich aus der Differentialgleichung (3), der sie ja genügen müssen. In Fig. 3 ist  $\Psi_0^+$  und  $\Psi_1^+$  für den Fall  $x_0 = 4.17$  dargestellt. Zum Vergleich

sind auch die später zu verwendenden angenäherten Funktionen gestrichelt eingezeichnet. Ferner zeigt Fig. 3 auch das Potentialfeld und die beiden Eigenwerte  $a_0^+$  und  $a_0^-$  für diesen Fall. Aus den Beziehungen zwischen x,E und  $x_0$  einerseits und z,a und b

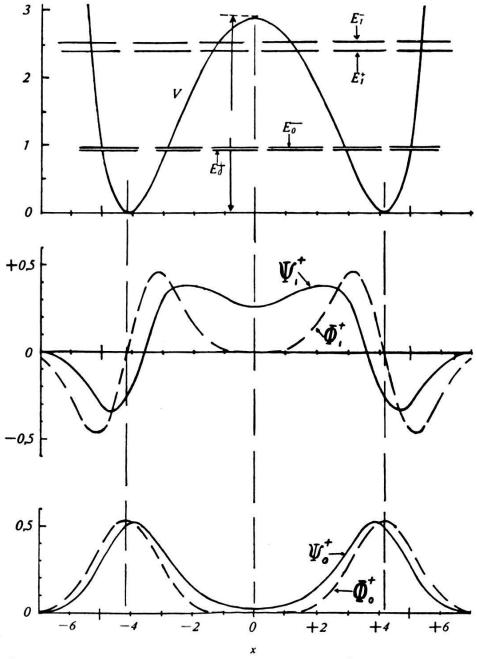


Fig. 3. Potentialfeld (V), die ersten vier Eigenwerte  $(E_n^k)$  und zwei exakte  $(\Psi_n^k)$  und angenäherte  $(\Phi_n^k)$  Wellenfunktionen für Gleichung (4).

andererseits können die Eigenwerte  $E_n^k$  der Gleichung (3) als Funktion von  $x_0$  berechnet werden. Diese Beziehungen sind in Fig. 4 dargestellt. Die mit  $V_m$  bezeichnete Linie stellt die Höhe des die beiden Minima trennenden Potentialbetrages dar. Die gestrichelten Horizontalen sind die Eigenwerte eines harmonischen Oszillators derselben Frequenz  $\nu$ . Bemerkenswert ist die annähernd gleich-

mässige Verteilung der Energieniveaus, solange der Potentialberg kleiner als die betrachteten Eigenwerte ist, und das starke Zusammenrücken des "geraden" (+) und nächst höher gelegenen "ungeraden" (-) Termes, sobald die Potentialschwelle über die

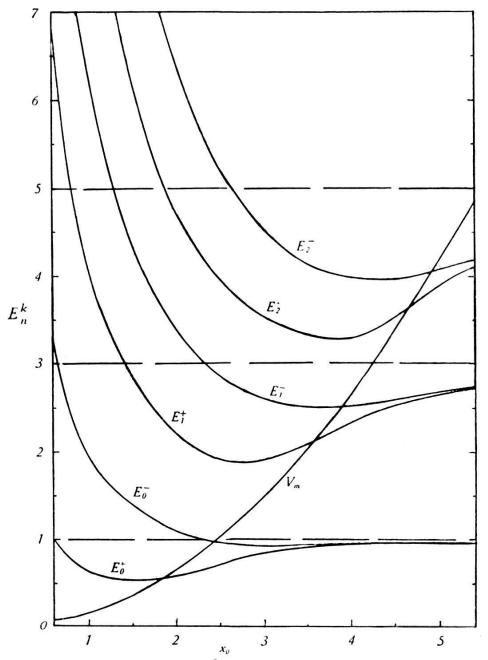


Fig. 4. Lage der Energieniveaus  $(E_n^k)$  und Höhe des Potentialberges  $(V_m)$  als Funktion des halben Abstandes  $(x_0)$  der beiden Minima.

betreffenden Niveaus wächst. Die Paare streben dann dem zugehörigen Eigenwert des harmonischen Oszillators zu. Die Übergangswahrscheinlichkeiten lassen sich in der üblichen Weise berechnen. Man sieht sofort, dass die Übergänge zwischen dem geraden (+) und dem ungeraden (-) System optisch verboten sind.

Einen Ausdruck für die Trennung dieser Eigenwertpaare erhalten wir, wenn wir anstatt der unendlichen Kettenbrüche die entsprechenden unendlichen Determinanten der Koeffizienten von (7) und (8) betrachten. Die Gleichungen (7) können wir aber, gemäss unserer Betrachtung über das Abbrechen der unendlichen Kettenbrüche, mit  $((2k+1)(2k+2) \gamma_{2k+2} + a) c_{2k} + (b+1-4k) = 0$  abbrechen, wo k, wie in (12a), genügend gross, aber nicht  $\infty$  ist. Die endliche Determinante, welche für kleine a schon bei relativ kleinen k abgebrochen werden kann, lautet dann:

$$D_{(a)}^{+} = \begin{vmatrix} a & 2 & 0 & 0 & \cdot & 0 \\ b - 3 & a & 12 & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & b - 7 & a & 30 & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & a & 2 k(2 k - 1) \\ 0 & 0 & 0 & b + 1 - 4k & a + (2k + 2)(2k + 1)\gamma_{2k + 2} \end{vmatrix} = 0$$
(14)

Und in analoger Weise aus den Gleichungen (8):

$$D^{-}(a) = 0. (15)$$

Die Wurzeln von (14) sind gleich den Lösungen von (12a) und die von (15) gleich denen von (12b). Für grosse b sind die niedrigeren Eigenwerte  $a_n^+$  und  $a_n^-$  nahe beisammen. Kennen wir z. B.  $a_n^+$ , so lautet der Ausdruck für  $a_n^- - a_n^+ = \delta a_n$  näherungsweise:

$$\delta a_n = 2 \frac{D^-(a_n^+) - D^+(a_n^+)}{D^{-\prime}(a_n^+) + D^{+\prime}(a_n^+)} . \tag{16}$$

 $D'(a_n^+)$  bedeutet den Differentialkoeffizienten von D nach a am Orte  $a=a_n^+.$ 

Auf diese Weise haben wir eine exakte Lösung eines speziellen Potentialfeldes mit zwei Minima gefunden. Leider entspricht der Verlauf der potentiellen Energie (4) nicht besonders gut derjenigen von NH<sub>3</sub>, da (4) schon nahe den Minima stark von der parabolischen Form abzuweichen beginnt. Andere, der Wirklichkeit besser entsprechende Kraftfelder lassen aber keine einfache exakte Lösung zu. Diese müssen daher durch Näherungsmethoden (Störungsrechnung) behandelt werden. Wir wollen daher im zweiten Teile die Störungsrechnung für den betrachteten Fall durchführen und so ein Urteil über die in ähnlichen Fällen erhaltene Annäherung erreichen.

# 3. Die Störungsrechnung.

Die folgenden Rechnungen stellen eine vollständige Behandlung der von Dennison verwendeten Störungsmethode dar, und führen ihre Anwendung auf die spezielle Funktion (4) aus. Da sich alles um Schwingungen um Potentialminima handelt, entwickeln wir alle vorkommenden Funktionen nach normalisierten und orthogonalen Hermite'schen Funktionen:

$$\chi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n \cdot n! \sqrt{\pi}}} \cdot e^{-\frac{x^2}{2}} \cdot H_n(x)$$
 (17)

 $H_n(x)$  stellt das  $n^{te}$  Hermite'sche Polynom dar<sup>1</sup>). Wir definieren

$$K_{n}(x) = \frac{1}{\sqrt{2^{n} \cdot n! \sqrt{\pi}}} \cdot H_{n}(x)$$

und machen von zwei Eigenschaften der so definierten Funktionen Gebrauch:

$$x \cdot K_n(x) = \sqrt{\frac{n+1}{2}} K_{n+1}(x) + \sqrt{\frac{n}{2}} K_{n-1}(x)$$
 (18)

und:

$$\frac{d}{dx}K_n(x) = K'_n(x) = \sqrt{2n} \cdot K_{n-1}(x). \tag{19}$$

Die  $\chi_n(x-x_0)$  sowohl, als auch die  $\chi_n(-x-x_0)$  stellen je ein vollständiges System dar. Wir können daher mit gleichem Recht sowohl nach

$$U_n^+ = \chi_n(x - x_0)$$

als auch nach

$$U_n^- = \chi_n(-x - x_0)$$

entwickeln. Die in Betracht kommenden Funktionen sind alle entweder gerade oder ungerade in x. Daher wäre es von Vorteil, nach in x geraden oder ungeraden Funktionen entwickeln zu können. Solche stehen uns in

$$\Phi_n^+(x) = N_n^+(U_n^+(x) + U_n^-(x))$$

als gerade, und in

$$\Phi_n^-(x) = N_n^-(U_n^+(x) - U_n^-(x))$$

als ungerade zur Verfügung. Die  $N_n^k$  sind die Normalisierungsfaktoren [andere als im ersten Teil (13)]. Dass diese Funktionen

<sup>1)</sup> COURANT-HILBERT, Methoden der Math. Phys. I, 1. Aufl., p. 76.

recht gute Annäherungen für Energiewerte, welche stark unter  $V_m$  liegen, geben, sieht man unter anderm auch aus Fig. 3, wo dieselben gestrichelt eingetragen sind.  $\Phi_0^+$  ähnelt  $\Psi_0^+$  schon stark, während das dem  $V_m$  nahekommende  $E_1^+$  entsprechende  $\Phi_1^+$  stark von  $\Psi_1^+$  abweicht. Das System  $\Phi_n^k(n=0,1,2\ldots;k=+,-)$  ist zwar vollständig, aber nicht mehr orthogonal. Es ist daher eine gewisse Unbestimmtheit in der Entwicklung nach diesem System vorhanden, da es "übervollständig" ist. Durch folgende Überlegungen soll dieser Nachteil behoben werden:

Die Entwicklung einer in x geraden Funktion F(x) ist eindeutig, wenn nach dem System  $U_n^+$  entwickelt wird:

$$F = \sum_{n} \beta_n \ U_n^+ \tag{20a}$$

F habe nur in der Nähe von  $x=\pm x_0$  grosse Werte. Wesentlich in der Entwicklung sind dann die Terme niedriger Ordnung n, welche den Aufbau von F in der Umgebung von  $x=+x_0$  bewirken. Wir werden aber noch eine weitere Gruppe von nicht vernachlässigbaren Termen in den hohen Ordnungen (grosse n) finden, welche F um  $x=-x_0$  darstellen.

Die Entwicklungskoeffizienten  $\beta_n$  nach  $U_n^+$  einer in x geraden Funktion, welche klein ist für x=0 und gross für  $x=\pm x_0$ , zerfallen also in zwei wesentliche Gruppen, deren eine (niedrige Ordnungen) die rechte Hälfte darstellt und nur sehr wenig zum linken Teile beiträgt, und deren andere Gruppe (hohe Ordnungen) in entsprechender Weise die linke Hälfte aufbaut.

Genau die gleiche Betrachtung kann für die Entwicklung nach  $U_n^-$  durchgeführt werden:

$$F = \sum_{n} \beta_n \ U_n^- \,. \tag{20b}$$

Die  $\beta_n$  in (20 b) sind gleich den  $\beta_n$  in (20 a), da die Funktion gerade ist. Die  $\beta_n$  rechnen sich in gewohnter Weise aus

$$eta_n = \int dx \, F \, U_n^+ = \int dx \, F \, U_n^-.$$

Unser Ziel ist die Entwicklung von F nach dem übervollständigen System der  $\Phi_n^k$ . Addition von (20a) und (20b) gibt:

$$2F = \sum_{n} \alpha_n \, \Phi_n^+ \tag{20}$$

wo

$$\alpha_n = \frac{\beta_n}{N_n^+} = \frac{1}{2 N_n^{+2}} \cdot \int dx \cdot F \cdot \Phi_n^+ \simeq \int dx \cdot F \cdot \Phi_n^+,$$

wenn

$$\int U_n^+ U_n^- dx \ll 1.$$

Wie die  $\beta_n$ , so zerfallen auch die  $\alpha_n$  in die beiden wesentlichen Gruppen hoher und niedriger Ordnungen. Die Koeffizienten niedriger Ordnung allein bewirken durch den  $U_n^+$ -Anteil von  $\Phi_n^+$  den Aufbau von F um  $x = +x_0$  und durch den  $U_n^-$ -Anteil den Aufbau um  $x = -x_0$ . Die Terme niedriger Ordnung allein von (20) stellen also eine brauchbare Annäherung von F dar. Durch Hinzufügen der Terme hoher Ordnung von (20) addieren wir ein weiteres F und erhalten so das in (20) verlangte 2F. Die Summe über die niedrigen Terme von (20) ist daher eine Darstellung von F. Formell haben dann die Beziehungen zur Koeffizientenbestimmung und die Darstellung in  $\Phi_n^+$  dieselbe Form wie für ein vollständiges System

$$F = \sum_{n} \alpha_n \, \boldsymbol{\varPhi}_n^+; \, \, \alpha_n = \int d \, x \, F \cdot \boldsymbol{\varPhi}_n^+$$

nur dann, wenn wir die nicht vernachlässigbaren Terme hoher Ordnung vollständig weglassen.

Die Faktoren  $N_n^+$  und  $N_n^-$  sind

$$N_n^+ = rac{1}{\sqrt{2 + 2 \, arepsilon_{nn}}} \; ; \; \; N_n^- = rac{1}{\sqrt{2 - 2 \, arepsilon_{nn}}} \ arepsilon_{nm} = arepsilon_{mn} = \int U_n^+ \, U_m^- \, d \, x \simeq \int \Phi_n^+ \, \Phi_m^+ \, d \, x \simeq - \int \Phi_n^- \, \Phi_m^- \, d \, x \; .$$

Wir werden von den  $\varepsilon_{nm}$  Gebrauch machen müssen. Zur Berechnung nehmen wir n > m, was wegen der Symmetrie in n und m keine Spezialisierung bedeutet:

$$\varepsilon_{nm} = \int U_n^+ \ U_m^- \ dx = e^{-x_0^2} \cdot \int e^{-x^2} \cdot K_n(x-x_0) \cdot K_n \ (-x-x_0) \cdot dx \,.$$

Taylor's Entwicklung und Einsetzen der Abgeleiteten von  $K_n$  aus (19) führt auf:

$$K_n (x - x_0) = \sum_{r=0}^{r=n} \sqrt{\frac{2^r \cdot n!}{(n-r)!}} \frac{(-x_0)^r}{r!} K_{n-r} (x)$$

und

$$K_m (-x-x_0) = (-1)^m \cdot \sum_{s=0}^{s=m} \sqrt{\frac{2^s \cdot m!}{(m-s!)}} \cdot \frac{x_0^s}{s!} K_{m-s} (x) .$$

Einsetzen dieser Entwicklungen in den Ausdruck für  $\varepsilon_{nm}$  gibt eine Doppelsumme über r und s von Produkten von  $\chi_{n-r}(x)$  mit  $\chi_{m-r}(x)$ . Wegen der Orthogonalität der  $\chi_k$  führt die Integration

auf eine einfache Summe über alle Glieder mit n-r=m-s. Es wird

$$\varepsilon_{nm} = (-1)^m \cdot \sqrt{\frac{m!}{(n!)^3}} \cdot (2 x_0^2)^{\frac{n-m}{2}} \cdot e^{-x_0^2} \cdot L_n^{n-m} (2 x_0^2) . \tag{22}$$

 $L^a_\beta$  bedeutet ein Laguerre'sches Polynom<sup>1</sup>).

Auf die Störungsrechnung von zwei harmonischen Oszillatoren angewandt, sieht man leicht, dass

$$[\,V - (x - x_{\mathbf{0}})^{2}]\,U_{n}^{+}(x) = \lambda \cdot T(x)\,U_{n}^{+}(x)$$

eine kleine Grösse ist, wenn V in der Nähe von  $x = +x_0$  nur wenig von der parabolischen Form abweicht und wenn die  $U_n^+$  in der Gegend, wo das nicht der Fall ist, sehr klein sind.  $\lambda$  bezeichne hier wie im folgenden eine kleine Grösse. Symmetrie von V um x = 0 führt auf folgende zwei Gleichungen:

Die  $\Phi_n^+$  erfüllen daher die homogene Differentialgleichung (3) beinahe. Exakt aber erfüllen dieselben folgende inhomogene Gleichung:

$$\frac{d^2 \; \varPhi_n^+}{d \; x^2} + (2 \; n+1) \; \varPhi_n^+ - N_n^+ \; (x-x_0)^2 \; U_n^+ - N_n^- \; (-x-x_0)^2 \; U_n^- = 0 \; .$$

Die  $\Phi_n^-$  erfüllen eine analoge Form. Unter Verwendung von (23) schreiben wir die beiden in:

$$\frac{d^{2} \Phi_{n}^{k}}{d x^{2}} + \left[ (2 n + 1) - V \right] \Phi_{n}^{k} = -\lambda \Omega_{n}^{k} \left( x \right); \ k = +, - \qquad (24)$$

wenn

$$\Omega_{n}^{\pm}(x) = N_{n}^{\pm}(T(x) U_{n}^{+} \pm T(-x) U_{n}^{-}). \tag{25}$$

Da die  $\Phi_n^k$  also Gleichung (3) bis auf die kleine Grösse  $\lambda \Omega_n^k$  für den Eigenwert E=2 n+1 genügen, erwarten wir, dass die  $\Psi_n^k$  bis auf Terme der Ordnung  $\lambda$  einem der  $\Phi_n^k$  gleich sind und das zugehörige E ebenfalls bis auf Terme der Grösse  $\lambda$  gleich 2 n+1 wird. Daher setzen wir

$$E_n^k = 2 n + 1 + \sum_{\tau=1}^{\tau=\infty} \lambda^{\tau} E_{\tau n}^k; \quad \Psi_n^k = \sum_{\sigma=0}^{\sigma=\infty} \lambda^{\sigma} \Phi_{\sigma n}^k; \quad \Phi_{\sigma n}^k = \Phi_n^k.$$

Dann wird (3) zu

$$\sum_{\sigma} \lambda^{\sigma} \left[ \frac{d^{2} \Phi_{\sigma n}^{k}}{d x^{2}} + (2 n + 1 - V) \Phi_{\sigma n}^{k} + \sum_{\tau=1}^{\tau=\sigma} E_{\tau n}^{k} \Phi_{\sigma=\tau}^{k} \right] = 0. \quad (26)$$

<sup>1)</sup> Condon und Morse, Quantummechanics, p. 63.

Nehmen wir z. B. an, dass die erste Näherung (d. h. k=+) gerade sei, so müssen auch alle höhern Glieder  $\Phi_{\sigma n}^+$  und somit alle in (26) erscheinenden Summanden in x gerade sein, da ja voraussetzungsgemäss V in x gerade ist. Ist k=-, so müssen alle Summanden ungerade sein. Gemäss dem Vorangegangenen können die geraden  $\Phi_{\sigma n}^+$  durch

$$\Phi_{\sigma n}^+ = \sum_l A_{\sigma, nl}^+ \Phi_l^+$$

dargestellt werden, wenn wir nur die Terme kleiner Ordnungen l gebrauchen. Die  $A_{\sigma,nl}^k$  bestimmen sich aus (26), wenn man diese Gleichung in eine Reihe nach  $\Phi_l^k$  entwickelt und die Koeffizienten jeder Grösse  $\lambda^{\sigma} \Phi_l^k$  gleich Null setzt. Für gewisse Summanden von (26) können wir die ganze Entwicklung nach  $\Phi_l^k$  benutzen; so wird z. B. der letzte Ausdruck

$$\lambda^{\sigma} \sum_{\tau=1}^{\sigma} E_{n \sigma}^{+} \Phi_{\sigma-\tau, n}^{+} = \sum_{l} \left[ \sum_{\tau=1}^{\sigma} A_{\sigma-\tau, n l}^{+} E_{n \tau}^{+} \right] \lambda^{\sigma} \Phi_{l}^{+}$$

wo die Klammer auf der rechten Seite der exakte Entwicklungskoeffizient ist. Das ist nicht immer der Fall. Für den ersten Summanden erhalten wir aus (24):

$$\lambda^{\sigma} \cdot \frac{d^2 \Phi_{\sigma n}^+}{d x^2} = \lambda^{\sigma} \sum_{l} A_{\sigma, n \, l}^+ \frac{d^2 \Phi_{l}^+}{d x^2}$$

$$=\sum_{l}\left[-A_{\sigma,\,n\,l}^{+}\cdot(2\,l+1)\cdot\lambda^{\sigma}\,\boldsymbol{\varPhi}_{l}^{+}+\,A_{\sigma,\,n\,l}^{+}\,\boldsymbol{V}\cdot\lambda_{\sigma}\,\boldsymbol{\varPhi}_{l}^{+}-A_{\sigma,\,n\,l}^{+}\cdot\lambda^{\sigma+1}\boldsymbol{\varOmega}_{l}^{+}\left(\boldsymbol{x}\right)\right].$$

Für den zweiten entsprechend:

$$\lambda^{\sigma}(2 \ n+1-V) \cdot \boldsymbol{\varPhi}_{\sigma l}^{+} = \sum_{l} \left[ A_{\sigma, \, n \, l}^{+} \left( 2 \ n+1 
ight) \, \lambda^{\sigma} \, \boldsymbol{\varPhi}_{l}^{+} - A_{\sigma, \, n \, l}^{+} \, V \cdot \lambda^{\sigma} \, \boldsymbol{\varPhi}_{l}^{+} 
ight]$$

so dass mit V multiplizierte Terme sich herausheben. Die Entwicklung von

$$\sum_{m} A_{\sigma, nm}^{+} \lambda^{\sigma+1} \Omega_{m}^{+}$$

mit zu bestimmenden Koeffizienten  $\alpha_l^+$  nach  $\Phi_l^+$  fehlt nun noch. In (25) haben wir  $\Omega_m^+$  definiert, und finden daher für

$$\begin{split} \alpha_l^+ &= \lambda^{\sigma+1} {\sum_m} A_{\sigma,\; n\; m}^+ \int \varPhi_l^+ \; \varOmega_m^+ \; d\; x \\ &= \frac{\lambda^{\sigma+1}}{2\; N_l^+} {\sum_m} A_{\sigma,\; n\; m}^+ \; N_m^+ \cdot \int (U_l^+ + \; U_l^-) \; [\; T\; (x) \; U_m^+ + \; T\; (-x) \; U_m^-] \; d\; x \; . \end{split}$$

Es stelle  $W_{lm}$  den allgemeinen Entwicklungskoeffizienten der Funktion  $T(x)\cdot U_m^+$  nach dem System  $U_l^+$  dar, d. h.

$$W_{lm} = \int U_l^+ \cdot T(x) \ U_m^+ dx = \int U_l^- \cdot T(-x) \ U_m^- \cdot dx.$$

Dann erhält man für die Integrale

$$\int U_{l}^{+} \cdot T(-x) \ U_{m}^{-} dx = \int U_{l}^{-} \cdot T(x) \ U_{m}^{+} dx = \int U_{l}^{-} \cdot \sum_{p} W_{pm} \ U_{p}^{+} dx$$

$$= \sum_{p} \varepsilon_{l p} W_{pm}.$$

Der Entwicklungskoeffizient  $\alpha_l^k$  wird im geraden Falle

$$\alpha_{l}^{+} = \lambda^{\sigma+1} \sum_{m} A_{\sigma, n m}^{+} \frac{N_{m}^{+}}{N_{l}^{+}} \left( W_{n m} + \sum_{p} \varepsilon_{l p} W_{p m} \right). \tag{27}$$

Hier ist wieder zu beachten, dass in der Entwicklung nach l und in der Summe über p nicht vernachlässigbare hohe Terme weggelassen werden müssen. Im ungeraden Falle ist der Index + durch — zu ersetzen und die  $\Sigma$  negativ zu zählen. Der Koeffizient von  $\lambda^{\sigma}$  in (26) ist jetzt durch die Reihe in  $\Phi_l^k$ 

$$\sum_{l} \Phi_{l}^{\pm} \left[ A_{\sigma, nl}^{\pm} (2 n - 2 l) + \sum_{\tau=1}^{\sigma} A_{\sigma-\tau, nl}^{\pm} E_{\tau n}^{\pm} - \sum_{m} A_{\sigma-1, nm}^{\pm} (W_{lm} \pm \sum_{p} \varepsilon_{lp} W_{pm}) \right]$$

dargestellt.  $N_l^k$  ist gleich  $N_m^k$  gesetzt, was ja nach ihrer Definition mit genügender Annäherung meist der Fall ist. Nullsetzen des Koeffizienten von  $\lambda^{\sigma} \cdot \Phi_l^k$  gibt uns die zur Bestimmung von  $E_{\sigma n}^k$  und  $A_{\sigma,nl}^k$  notwendigen Gleichungen. Es ist ja definitionsgemäss  $A_{\sigma,nl}^k = \delta_{nl}$ , so dass die Gleichung für n = l lautet:

$$E_{\sigma n}^{\pm} = \sum_{m} A_{\sigma-1, nm}^{\pm} (W_{lm} \pm \sum_{p} \varepsilon_{lp} W_{pm}) - \sum_{\tau=1}^{\sigma-1} A_{\sigma-\tau, nn}^{\pm} E_{\tau n}^{\pm}$$
 (28)

und für  $n \neq l$ 

$$A_{\sigma, nl}^{\pm} = \frac{1}{2 n - 2 l} \left[ \sum_{m} A_{\sigma-1, nm}^{\pm}(W_{lm} \pm \sum_{p} \varepsilon_{lp} W_{pm}) - \sum_{\tau=1}^{\sigma-1} A_{\sigma-\tau, nl}^{\pm} E_{\tau n}^{\pm} \right] (29)$$

Normalisiert werden die Annäherungen durch

$$A_{\sigma, nn}^{k} = -\frac{1}{2} \sum_{l} \sum_{\tau=1}^{\sigma-1} A_{\tau, nl}^{k} A_{\sigma-\tau, nl}^{k}.$$

Dies, (28) und (29) bestimmen alle  $E_{\sigma n}^{k}$  und  $A_{\sigma,nl}^{k}$ . Ausser dem Auftreten der mit  $\varepsilon_{nm}$  versehenen Terme, welche von der Übervollständigkeit (Nichtorthogonalität) herrühren, stimmen die Gleichungen (28) und (29) mit denjenigen der üblichen Schrödingerschen Störungstheorie überein.

# 4. Vergleich der Resultate vom 2. und 3.

Auf den Fall des Potentiales (4) angewendet, ergeben sich die  $W_{nl}$  nach (18) zu:

$$\lambda W_{l,l} = \frac{5}{24 x_0^4} \left[ \left( 9 \, l^2 + 9 \, l + \frac{9}{4} \right) x_0^2 + \left( l^3 + \frac{3}{2} \, l^2 + 2 \, l + \frac{3}{4} \right) \right]$$

$$\lambda W_{l,l+1} = \frac{5 \sqrt{l+1}}{4 \sqrt{2} \cdot x_0^3} \left[ 2 \, (l+1) \, x_0^2 + \left( l^2 + 2 \, l + \frac{3}{2} \right) \right]$$

$$\lambda W_{l,l+2} = \frac{5 \sqrt{(l+1) \, (l+2)}}{32 \, x_0^4} \left[ 4 \, (2 \, l + 3) \, x_0^2 + (l^2 + 3 \, l + 3) \right]$$

$$\lambda W_{l,l+3} = \frac{5 \sqrt{(l+1) \, () \, (l+3)}}{8 \sqrt{2} \, x_0^3} \left[ \frac{4}{3} \, x_0^2 + (l+2) \right]$$

$$\lambda W_{l,l+4} = \frac{\sqrt{(l+1) \, () \, () \, (l+4)}}{16 \, x_0^4} \left[ 5 \, x_0^2 + \left( l + \frac{5}{2} \right) \right]$$

$$\lambda W_{l,l+5} = \frac{\sqrt{(l+1) \, () \, () \, (l+4)}}{8 \, \sqrt{2} \, x_0^3}$$

$$\lambda W_{l,l+6} = \frac{\sqrt{(l+1) \, () \, () \, (l+6)}}{96 \, x_0^4} ;$$

$$W_{n,l} = W_{ln}; \ W_{n,l} = 0 \ \text{für} \, / l - n / > 6.$$
Pariiskaiskiiskiisuussa kan arattas Patang yasa  $\lambda$  alkain (Stärunga arattas)

Berücksichtigung der ersten Potenz von  $\lambda$  allein (Störung erster Ordnung) gibt:

$$E_n^{\pm} = 2 n + 1 + \lambda W_{nn} \pm \sum \lambda \varepsilon_{nl} W_{ln}. \tag{31}$$

 $W_{nn}$  stellt also in dieser Näherung die Verschiebung des Schwerpunktes des um  $\sum_{l} 2 \lambda \varepsilon_{ni} W_{ln}$  aufgespaltenen Dubletts dar. Diese (erste) Näherung der Aufspaltung rührt nur vom Überlappen von  $U_n^+$  mit  $U_n^-$  her. Das entspricht der Erwartung, da dieses Überlappen ein Mass der Wechselwirkung der beiden Minima ist. Die Aufspaltung wird daher durch die Stelle x=0 bewirkt, wo die Wellenfunktionen schwach sind. Die Schwerpunktsverschiebung aber stammt von den Stellen  $x=\pm x_0$ , wo die Funktionen sehr stark sind. Da die erste Näherung die ungestörten Wellenfunktionen benutzt, wird der Fehler der Aufspaltung also auch viel kleiner sein als derjenige der Schwerpunktsverschiebung.

Aus (22) und (30) erhalten wir für die Aufspaltung:

$$\begin{split} E_0^- - E_0^+ &= \delta \, E_0 = e^{-x_0^2} \bigg( \frac{4}{3} \, \, x_0^2 + \frac{5}{4} - \frac{5}{32} \, x_0^{-4} \bigg) \\ E_1^- - E_1^+ &= \delta E_1 = e^{-x_0^2} \bigg( \frac{10}{3} \, \, x_0^4 + \frac{5}{6} \, x_0^2 + 15 - \frac{5}{8} \, x_0^{-2} + \frac{35}{16} \, x_0^{-4} \bigg) \, . \end{split} \tag{32}$$

Diese Grössen sind kleiner als die aus (16) errechneten. Sie geben aber für Terme, die stark unter  $V_m$  liegen, die richtige Grössenordnung. Wenn die  $E_n^k$  sich  $V_m$  annähern, so bricht unsere Näherungsmethode natürlich zusammen, da das Überlappen durch die nullte Näherung sehr schlecht wiedergegeben wird (siehe Fig. 3).

Betrachten wir aber die Schwerpunktsverschiebung, so sehen wir, dass deren erste Näherung sogar das falsche Vorzeichen hat. Die Verschiebung in Fig. 4 ist negativ, während alle  $W_{nl}$  positiv sind. Das gewählte Kraftfeld weicht also so stark von dem eines harmonischen Oszillators ab, dass höhere Näherungen notwendig werden. Berücksichtigung der zweiten Näherung führt auf:

$$\frac{1}{2} \left( \lambda E_{10}^{+} + \lambda E_{10}^{-} + \lambda^{2} E_{20}^{+} + \lambda^{2} E_{20}^{-} \right) = 
- \frac{145}{144} \frac{1}{x_{0}^{2}} - \frac{4055}{768} \frac{1}{x_{0}^{4}} - \dots$$
(33)

Höhere Ordnungen beeinflussen den  $1/x_0^2$ -Term nicht mehr, so dass wir jetzt eine vernünftige Näherung haben. Die Aufspaltung wird von weiteren Näherungen nur wenig und in richtigem Sinne beeinflusst. Die erste Ordnung gibt also in unserem Falle die richtige Aufspaltung und die zweite Näherung auch die richtige Verschiebung gegen den Wert 2n+1. In andern Fällen, wo die parabolische Annäherung in den Minima besser ist, dürfen wir also annehmen, dass die Aufspaltung schon in erster Ordnung richtig erhalten wird. Wegen des Faktors  $e^{-x_0^2}$  ist dieselbe für die niedrigeren Zustände stets klein.

Diese kleine Aufspaltung ist auch für das aus der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von  $NH_3$  u. a. ersichtliche permanente elektrische Moment verantwortlich. Die Quadrate der Wellenfunktionen eines jeden Zustandes sind zwar in x gerade, so dass man annehmen könnte, dass ein solches nicht vorhanden sei. Allein Van Vleck<sup>1</sup>) hat gezeigt, dass das tiefste  $\Psi_n^k$  nicht notwendigerweise unsymmetrisch sein muss, sondern

<sup>1)</sup> Van Vleck, Phys. Rev. 29, 727 (1927).

dass benachbarte Zustände genügen, deren Energiedifferenz klein gegen kT ist und deren Übergangsmoment von Null verschieden ist. Die "Dauer" des Überganges ist dann nämlich so lange, dass die hierbei auftretenden Momente als permanent angesehen werden müssen. Das Moment in der Langevin-Debye-Formel ist somit das in gewohnter Weise zu berechnende Übergangsmoment von  $\Psi_0^+$  nach  $\Psi_0^-$  und ist annähernd gleich dem Moment eines Moleküls mit nur einer der beiden Gleichgewichtslagen für das schwere Atom.

Herr Prof. Dennison hat die Störungstheorie für ein sich der Parabel bei  $x=\pm x_0$  besser anschmiegendes Feld entwickelt. Seine erste Näherung [entsprechend unserer (31)] gab befriedigende Übereinstimmung für eine Zuordnung zum Spektrum von NH<sub>3</sub>. Sein Feld erlaubt aber keine exakte Lösung, so dass die Gültigkeit von (31) auch für die ersten Dubletts nicht erwiesen war. Auch konnten die höhern Eigenwerte und Wellenfunktionen nicht erhalten werden.

Unsere Rechnung soll den Gültigkeitsbereich der Störungstheorie zeigen und den Gebrauch von (31) für die beiden ersten Dubletts rechtfertigen. Ferner erlauben die erhaltenen Resultate von 2. auch die Eigenwerte, Wellenfunktionen von höhern Schwingungsquanten solcher Moleküle zu berechnen, wenn ja auch das Feld (4) selbst keine sehr gute Annäherung ist.

Die Verfasser sind Herrn Dr. Dennison für die Anregung zu dieser Rechnung und viele sie fördernde Diskussionen sehr zu Dank verpflichtet. Der Universität Cambridge möchten sie ihren Dank sagen für die Erlaubnis zur Benutzung des physikalischen Laboratoriums und der Bibliothek.

Cavendish Laboratory, Cambridge, 1. August 1931.

## Erratum.

Helv. Phys. Acta **3/4**, Seite 141, Zeile 10 von oben, lies Meter Wassersäule anstatt Atmosphären.