

Bemerkungen zur Quantenmechanik des anharmonischen Oszillators.

Von **G. Pöschl** und **E. Teller** in Göttingen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 19. April 1933.)

Es wird untersucht, inwieweit man bei einem anharmonischen Oszillator nach der klassischen Theorie und nach der Quantenmechanik aus dem Spektrum auf den Potentialverlauf schließen kann. Als Beispiele werden Potentialansätze angegeben, für die die Schrödingergleichung exakt integrierbar ist. Bei Scharen wesentlich verschiedener Potentialkurven, die man aus einem Ansatz erhält, sind die Energieniveaus und damit auch die in dem Spektrum auftretenden Frequenzen dieselben.

Es soll ein Beitrag zu der Frage gegeben werden, inwieweit aus dem Spektrum eines eindimensionalen, anharmonischen Oszillators auf den Potentialverlauf Rückschlüsse gezogen werden können. (Das bekannteste Beispiel für dieses Problem ist die Schwingung eines zweiatomigen Moleküls.) Aus dem Spektrum kann man zunächst die Energieniveaus und die Übergangswahrscheinlichkeiten entnehmen. Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind aber zur Bestimmung des Potentialverlaufs praktisch nicht verwertbar. Man könnte zwar zunächst versuchen, aus der Intensität der Obertöne die Anharmonizität zu berechnen; dies ist aber im allgemeinen nicht zulässig. In den meisten praktischen Fällen (Molekülschwingungen, Gitterschwingungen) hängt nämlich das elektrische Moment nicht streng linear von der Verrückung des Oszillators ab, und es können folglich Obertöne schon bei rein harmonischer Schwingung auftreten.

Aus der Lage der Terme, d. h. den Werten der Frequenzen, gewinnt man zwar Aussagen über den Potentialverlauf, aber er wird durch sie noch nicht eindeutig festgelegt.

Schon bei der klassischen Beschreibung eines anharmonischen Oszillators ist es unmöglich, aus den Frequenzen allein das Potential vollständig zu berechnen. Es ist nämlich die Schwingungsdauer als Funktion der Schwingungsenergie schon dann eindeutig bestimmt, wenn man nur die Amplitude, d. h. den Abstand der beiden Umkehrpunkte als Funktion der Energie kennt. Folglich muß man zur klassischen Berechnung der Schwingungsfrequenz nicht den Verlauf der *beiden* Äste der Potentialkurve für sich kennen, sondern nur die Breite (Abstand der beiden Äste) als Funktion der Höhe (potentielle Energie). Es wird also etwa bei beiden in Fig. 1 gezeichneten Potentialkurven die Schwingungsdauer in derselben Weise

von der Energie abhängen, da in beiden der Abstand von je zwei Punkten mit gleichem Potentialwert (s. die horizontalen Linien in der Figur) dieselbe Funktion des Potentials ist. Diese Funktion wollen wir im folgenden mit $\Delta r(V)$ bezeichnen.

In einem Verfahren, das O. Klein¹⁾ zur Bestimmung des Potentialverlaufs vorschlug, spielte nun diese Funktion auch eine ausschlaggebende Rolle. Er bestimmt sie nämlich näherungsweise aus der Bedingung der älteren Quantentheorie (oder, was hier praktisch dasselbe ist, des Kramers-Wentzel-Brillouin-Verfahrens), daß für die gequantelten Energiewerte das Integral

$$\oint p \, dq = \left(n + \frac{1}{2}\right)h \quad (1)$$

sein muß; dieses hängt aber nur von $\Delta r(V)$ ab²⁾.

Es ist dabei allerdings zu bemerken, daß, wenn man ein Potential mit nur endlich vielen Energieniveaus sucht, Gl. (1) nur endlich viele

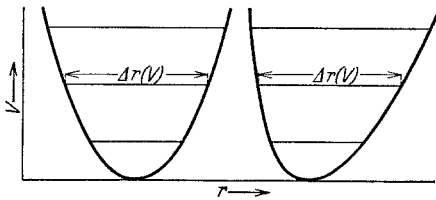


Fig. 1.

Bedingungen für den ganzen Kurvenverlauf liefert. Selbst von der Funktion $\Delta r(V)$ sind nur einzelne Punkte festgelegt; wenn man von vornherein annehmen kann, daß sie eine glatte Funktion ist (was bei allen praktischen An-

wendungen der Fall sein wird), so wird man die übrigen Punkte durch Interpolation gewinnen können. Es ist aber zu betonen, daß (1) im Prinzip nicht einmal zur vollständigen Bestimmung von $\Delta r(V)$ ausreicht. Umgekehrt ist, wie schon erwähnt wurde, die Lage der Terme in der Kleinschen Näherung durch Angabe der Funktion $\Delta r(V)$ eindeutig festgelegt.

Im folgenden möchten wir an Hand einiger einfacher (glatter) Potentialkurven untersuchen, inwieweit bei exakt wellenmechanischer Rechnung noch ein ähnlicher Zusammenhang zwischen den Frequenzen und $\Delta r(V)$ besteht wie in der klassischen Theorie oder bei O. Klein. Es wird sich zeigen, daß im allgemeinen dieser Zusammenhang nur mehr näherungsweise vorhanden ist.

¹⁾ O. Klein, ZS. f. Phys. **76**, 226, 1932.

²⁾ Zur möglichst vollständigen Bestimmung des Potentialverlaufs bei zweiatomigen Molekülen verwendet Klein außerdem die Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation, die eine Abschätzung der Asymmetrie der Potentialkurve gestattet.

Als einfachstes Beispiel sei die Kurvenschar¹⁾ $V = \frac{a}{r^2} + br^2$ mit konstantem b , aber variablem a erwähnt. Bei allen diesen Kurven ist $\Delta r(V)$ dieselbe Funktion, und auch nach der Quantenmechanik bekommt man von a unabhängige, äquidistante Energiewerte mit dem Abstand $\frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{b}{2m}}$.

Wir wollen hier zwei weitere Potentialansätze ausführlicher diskutieren. In beiden kann man durch Variation eines gewissen Parameters die Form der Kurven verändern, ohne daß sich die Energieniveaus verschieben, wohl aber wird die Funktion $\Delta r(V)$ ein wenig abgeändert. Bei dem einen Potentialansatz gibt es nur ein diskretes Energiespektrum, während bei dem anderen sich an endlich viele diskrete Energierterme ein Kontinuum anschließt.

Das Potential, das wir zunächst behandeln wollen, lautet

$$V_1 = \frac{h^2 \alpha^2}{8 \pi^2 m} \left[\frac{\nu(\nu-1)}{\sin^2 \alpha (r-r_0)} + \frac{\mu(\mu-1)}{\cos^2 \alpha (r-r_0)} \right], \quad \left(0 \leq \alpha (r-r_0) \leq \frac{\pi}{2} \right); \quad (2a)$$

dabei ist m die Masse des Oszillators, α eine reziproke Länge, μ und ν schließlich zwei (nicht notwendig ganze) Zahlen größer als Eins. Wir zeigen, daß mit der Randbedingung $\psi = 0$ in den singulären Punkten $\alpha (r-r_0) = 0$ und $\alpha (r-r_0) = \pi/2$ für dieses Potential die Schrödingergleichung

$$\frac{\partial \psi^2}{\partial r^2} + \frac{8 \pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (3)$$

in geschlossener Form integrierbar ist. Man schreibt die Eigenfunktionen zweckmäßig in der Form

$$\psi = \sin^\nu \alpha (r-r_0) \cdot \cos^\mu \alpha (r-r_0) \cdot z, \quad (4a)$$

wobei z , wie man zeigen kann, in den Randpunkten endlich bleibt und von Null verschieden ist. Wir führen ferner als unabhängige Variable

$$y = \sin \alpha (r-r_0) \quad (5)$$

ein und setzen z in der Form

$$z = \sum_k a_k y^k \quad (6)$$

an. Aus (3), (4a), (5), (6) erhält man für die Koeffizienten die zweigliedrige Rekursionsformel

$$a_{k+2} [(k+\nu+2)(k+\nu+1) - \nu(\nu-1)] + a_k \left[-(\mu+\nu+k)^2 + \frac{8 \pi^2 m}{\alpha^2 h^2} E \right] = 0. \quad (7)$$

¹⁾ Sie wurde in ähnlichem Zusammenhang schon von P. M. Davidson, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 439, 1932 besprochen.

Da z für $y = 0$ von Null verschieden sein soll, ist $\alpha_0 \neq 0$. Man kann daher für z nur dann polynomiale Lösungen erhalten, wenn für eine ganze, nicht negative Zahl n (die wir als Quantenzahl bezeichnen können) der Energieparameter E die Bedingung

$$E_n = \frac{\alpha^2 \hbar^2}{8\pi^2 m} (\mu + \nu + 2n)^2 \quad (8a)$$

erfüllt. Es ist sofort ersichtlich, daß für diese Energiewerte der Ansatz (4a), (6), (7) eine Lösung der Differentialgleichung (2) liefert, die den Rand-

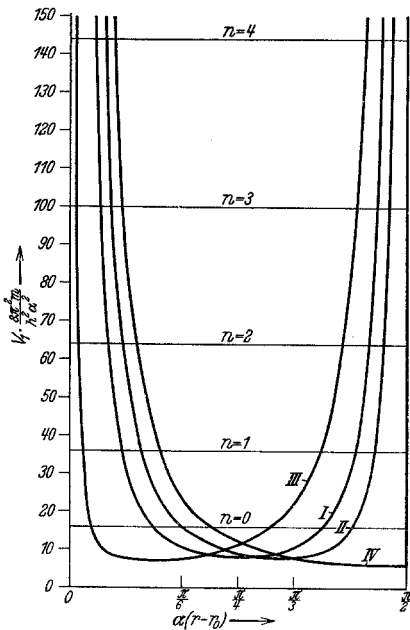


Fig. 2. Potentialkurven nach Ansatz (2a) in Einheiten $\frac{\hbar^2 \alpha^2}{8\pi^2 m}$ als Funktion von $\alpha(r-r_0)$

$$\text{für } \mu + \nu = 4 \begin{cases} I & \mu = 2, \quad r = 2, \\ II & \mu = 1,5, \quad r = 2,5, \\ III & \mu = 2,9, \quad r = 1,1, \\ IV & \mu = 1, \quad r = 3. \end{cases}$$

bedingungen genügt¹⁾. Das eben behandelte Potential enthält außer den Konstanten r_0 und α , die im wesentlichen nur Anfangspunkt und Maßstab von r festlegen, die Parameter μ und ν . Für $r-r_0 = 0$ und $r-r_0 = \pi/2\alpha$ wird das Potential unendlich, dazwischen hat es ein um so flacheres Minimum, je kleiner $\mu + \nu$ ist. Die Energieniveaus hängen nicht von μ und ν einzeln, sondern nur von $\mu + \nu$ ab. Im Falle $\mu + \nu \rightarrow 2$ geht das Potential gegen ein Kastenpotential, und die Energieniveaus werden proportional zu $(n+1)^2$. Für großes $\mu + \nu$ und kleines n bekommt man annähernd äquidistante Energieniveaus. Die Unterschiede zwischen diesen nehmen hier, ähnlich wie bei dem Kastenpotential, mit wachsender Energie zu, was zu erwarten war,

da das Potential stärker ansteigt als r^2 und deshalb die Frequenz mit der Energie zunimmt. Vertauschen von μ und ν entspricht eine Spiegelung der

¹⁾ Da (6) eine gerade Funktion $2n$ -ten Grades ($n=0, 1, 2, \dots$) ist, die in dem für unsern Fall in Frage kommenden Bereich ($y \geq 0$) höchstens n Nullstellen haben kann, so folgt, weil zwei Eigenfunktionen nicht dieselbe Anzahl von Knoten haben dürfen, daß (6) genau n Nullstellen hat, und daß es keine weiteren Lösungen der Differentialgleichung (3) gibt.

Potentialkurve an der Geraden $r - r_0 = \pi/4 \alpha$. Ist $\mu = \nu$, so wird sie zu dieser Geraden symmetrisch. Ändert man μ und ν bei konstant gehaltenem $\mu + \nu$, so werden die Kurven asymmetrisch, aber die Energieniveaus bleiben unverändert. In Fig. 2 sind Kurven für

$$\mu + \nu = 4$$

gezeichnet.

Bei diesen Kurven bleibt aber im Gegensatz zu der Schar $V = \frac{a}{r^2} + b r^2$ die Funktion $\Delta r(V)$ nicht ungeändert; allerdings variiert sie nur wenig, wie aus der Fig. 3 hervorgeht, in der $\Delta r(V)$ als Funktion von V aufgetragen ist.

Das eben behandelte Potential könnte vielleicht bei Rechnungen über höher angeregte Normalschwingungen mehratomiger Moleküle verwendbar sein (z. B. bei der antisymmetrischen Schwingung des CO_2 $\leftarrow \begin{smallmatrix} 0 \\ c \\ 0 \end{smallmatrix} \rightarrow$ $\leftarrow \begin{smallmatrix} 0 \\ c \\ 0 \end{smallmatrix} \rightarrow$)¹⁾.

Das zweite Potential, das hier betrachtet werden soll, ist (2a) analog gebaut und kann auch analog behandelt werden. Der wesentliche Unterschied ist, daß darin statt Kreisfunktionen hyperbolische Funktionen vorkommen, und daß dadurch eine Kurvenschar zustande kommt, die zur Beschreibung des Potentialverlaufs bei zweiatomigen Molekülen geeignet erscheint. Sie wird gegeben durch

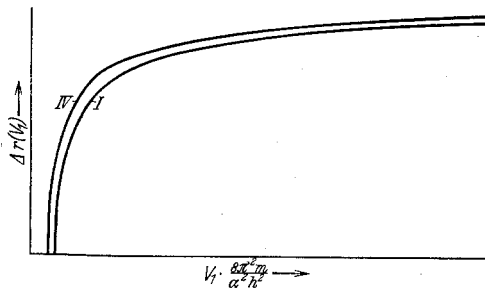


Fig. 3. $\Delta r(V_1)$ für $\begin{cases} I & r=2, \mu=2, \\ IV & r=3, \mu=1. \end{cases}$

$$V_2 = \frac{h^2 \alpha^2}{8 \pi^2 m} \left[\frac{\nu(\nu - 1)}{\text{Sin}^2 \alpha (r - r_0)} - \frac{\mu(\mu + 1)}{\text{Cos}^2 \alpha (r - r_0)} \right], \quad (2b)$$

wobei wir wieder $\nu > 1$, $\mu > 1$ voraussetzen wollen. Es gilt diesmal $\alpha(r - r_0) \geq 0$; in diesem Bereich müssen die Eigenfunktionen endlich bleiben. Wenn man

$$\psi = \text{Sin}^\nu \alpha (r - r_0) \cdot \text{Cos}^{-\mu} \alpha (r - r_0) \cdot z \quad (4b)$$

¹⁾ Allerdings kann man im allgemeinen in derselben Näherung, in der man die Abweichung der Energieniveaus einer Normalschwingung von der Äquidistanz berücksichtigt, auch die Kopplung mit den übrigen Normalschwingungen nicht vernachlässigen.

setzt und z nach Potenzen von $\text{Sin } \alpha (r - r_0)$ entwickelt, so wird die Bedingung dafür, daß diese Potenzreihe abbricht,

$$E_n = -\alpha^2 (-\mu + \nu + 2n)^2. \quad (8b)$$

Für

$$-\mu + \nu + 2n < 0 \quad (9)$$

nimmt E_n mit wachsendem n zu. Nur die E_n , für die die Ungleichung (9) erfüllt ist, sind diskrete Energiewerte im Potential (2b). Ist (9) nicht mehr erfüllt, so hat man zwar noch polynomiale Lösungen, die aber mit wachsendem $r - r_0$ unendlich werden¹⁾.

Das Potential wird für $r = r_0$ wieder unendlich, für $r - r_0 \rightarrow \infty$ geht es gegen Null. Die Kurve besitzt dazwischen ein Minimum, falls $\mu - \nu > -1$ ist. Die Anzahl der diskreten Energieniveaus ist die größte ganze Zahl, die kleiner als $\frac{\mu - \nu}{2} + 1$ ist. Für $\nu \geq \mu$ gibt es überhaupt kein diskretes Energieniveau.

Die Niveaus hängen wieder nicht von μ und ν einzeln ab, sondern nur von $\mu - \nu$. Für große $\mu - \nu$ und kleines n werden die Terme nahezu äquidistant. Die Termdifferenzen nehmen aber hier mit wachsender Energie ab.

Wenn man bei konstantem $\mu - \nu$ μ und ν gegen unendlich (und gleichzeitig r_0 gegen minus unendlich) gehen läßt, erhält man den Morseschen²⁾ Potentialansatz

$$V = D (e^{-2a(r-r^*)} - 2e^{-a(r-r^*)}); \quad (10)$$

(dabei ist $a = 2\alpha$, D die Dissoziationsarbeit und r^* der Gleichgewichtsabstand).

Bei $r \rightarrow 1$ geht die Kurve (2b) für $r > r_0$ in

$$V_2 = \frac{\alpha^2}{8\pi^2 m} \frac{\mu(\mu+1)}{\text{Cos}^2 \alpha (r - r_0)} \quad (11)$$

über, während sie für $r = r_0$ unendlich wird. Die zugehörigen Eigenfunktionen werden dieselben sein wie die antisymmetrischen Eigenfunktionen in einem Potential, das überall, d. h. auch für $r - r_0 < 0$ durch (11) dar-

¹⁾ Der Beweis, daß in diesem Fall durch (8b) und (9) sämtliche diskreten Energieniveaus gegeben sind, ist hier deshalb ein wenig komplizierter, weil man noch getrennt beweisen muß, daß über dem höchsten Energieniveau (8b) kein weiterer Eigenwert liegt. Der Beweis ist unschwer zu erbringen, soll aber hier unterbleiben.

²⁾ P. M. Morse, Phys. Rev. **34**, 57, 1929; um den Potentialansatz in der von Morse gegebenen Form zu erhalten, muß man nur Sin und Cos durch die e -Potenzen ausdrücken, nach $e^{-2a(r-r^*)}$ entwickeln und dann den Grenzübergang durchführen.

gestellt wird. Dieses letzte Potential bildet einen Spezialfall einer von Rosen und Morse¹⁾ behandelten Kurvenschar.

In der Fig. 4 geben wir eine Kurvenschar mit $\mu - \nu = 15$, die Energieniveaus sind wieder für alle Kurven dieselben. In Fig. 5 ist $\Delta r(V)$ für diese Funktionen eingetragen.

Da unser Potentialansatz (2 b) einen Parameter mehr enthält als der Morsesche, könnte man daran denken, ihn zur genaueren Darstellung des Potentialverlaufs bei zweiatomigen Molekülen zu verwenden. Man erhält zwar dieselben Energieniveaus wie bei Morse, aber es ergibt

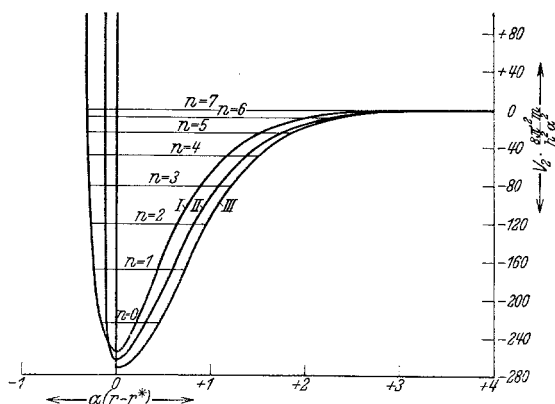


Fig. 4. Potentialkurven nach Ansatz (2 b) in Einheiten $\frac{\hbar^2 \alpha^2}{8 \pi^2 m}$ als Funktion von $\alpha(r - r^*)$
 (r^* ist der Gleichgewichtsabstand) für $\mu - \nu = 15$ $\begin{cases} I \text{ Morsescher Grenzfall,} \\ II \mu = 16,1, \quad r = 1,1, \\ III \mu = 16, \quad r = 1. \end{cases}$

sich ein Unterschied bei der Berechnung der Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation. Nun zeigt sich, daß man fast bei allen Molekültermen nach Morse für diese Wechselwirkung einen zu großen Wert bekommt²⁾, was daher rührt, daß die dritte Ableitung der Potential-

¹⁾ N. Rosen u. Ph. M. Morse, Phys. Rev. **42**, 210, 1932.

²⁾ Es sei bemerkt, daß der von Morse, i. e., angegebene Ausdruck für die Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation unrichtig ist. Er berechnet ihn nämlich, indem er in seinem Potentialansatz (9) D und r^* so variiert, daß die dadurch hervorgerufene Änderung des Potentialverlaufs in der Nähe der Gleichgewichtslage dem durch die Rotation verursachten Zentrifugalglied $\frac{\hbar^2 j(j+1)}{8 \pi^2 m r^2}$ möglichst genau gleich wird. Dabei variiert er aber a nicht mit, was unberechtigt erscheint.

Für nicht zu große Rotationsgeschwindigkeit kann man die Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation berechnen, indem man das

kurve in der Nähe der Gleichgewichtslage im Potentialansatz größer ist als bei den empirischen Kurven. Dieser Übelstand wird in unserer Kurvenschar nur noch vergrößert, d. h., der mit der Morseschen Potentialkurve übereinstimmende Grenzfall gibt den wahren Potentialverlauf bei zweiatomigen Molekülen noch am besten wieder.

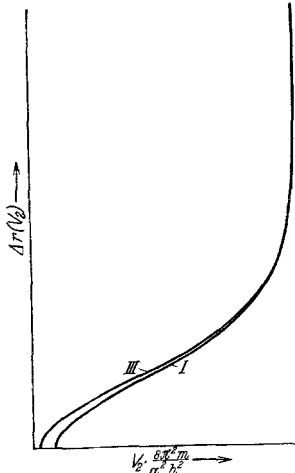


Fig. 5.

$\Delta r(V_2)$ für $\begin{cases} I & \text{Morsescher} \\ & \text{Grenzfall,} \\ III & \mu = 16, r = 1. \end{cases}$

Wie die Fig. 3 und 5 zeigen, ist bei unseren Beispielen $\Delta r(V)$ für die verschiedenen Kurven einer Kurvenschar mit gleichen Energieniveaus verschieden; allerdings sind die Differenzen nicht groß, trotzdem in den Fig. 3 und 5 die Funktionen $\Delta r(V)$ für die Grenzkurven gezeichnet sind, für die die Unterschiede die größten Werte erreichen. Man wird also im allgemeinen erwarten können, daß bei einem glatten Kurvenverlauf man für $\Delta r(V)$ nach dem Kleinschen Verfahren befriedigende Werte erhält.

Zentrifugalglied über die ungestörte Bewegung mittelt. Hierbei kann man bei kleinen Amplituden noch $\frac{\hbar^2 j(j+1)}{8\pi^2 m r^2}$ angenähert durch $\frac{\hbar^2 j(j+1)}{8\pi^2 m r^{*2}}$ — $2(r-r^*) \frac{\hbar^2 j(j+1)}{8\pi^2 m r^{*3}}$ ersetzen. Wenn man außerdem im Potential nur die in $(r-r^*)$ quadratischen und kubischen Glieder berücksichtigt, so erhält man für den Faktor von $j(j+1)$ im Oszillationszustand n , den wir mit B_n bezeichnen wollen, den Ausdruck

$$B_n = B_0 \left(1 - n \sqrt{2} B_0 \frac{V'''}{(V'')^{3/2}} \right), \quad (12)$$

wobei V'' und V''' die zweite und dritte Ableitung des Potentials im Punkte r^* sind. Im Falle des Morseschen Potentials wird

$$B_n = B_0 \left(1 - 3n \sqrt{\frac{B_0}{D}} \right), \quad (12a)$$

während man die von Morse (l. c.) angegebene Formel in der Form

$$B_n = B_0 \left(1 - n \frac{\hbar \omega_0}{2D} \right) \quad (12b)$$

schreiben kann, wobei ω_0 die Frequenz des Oszillators für unendlich kleine Amplituden bedeutet. Die Abhängigkeit B_n von n ist aber bei den allermeisten zweiatomigen Molekülen kleiner als sich nach (12) ergibt.

Zum Schluß soll noch erwähnt werden, daß in der Quantenmechanik nicht nur bei gleichen Energieniveaus $\Delta r(V)$ verschieden sein kann, sondern auch zu Potentialen mit gleichem $\Delta r(V)$ verschiedene Energieniveaus gehören können. Bei den beiden Potentialansätzen

$$V = \infty \text{ für } r < -1 \text{ und } r > 1, \quad V = 0 \text{ für } -1 < r < -\frac{1}{2}, \quad \frac{1}{2} < r < 1,$$

und

$$V = -1 \text{ für } -\frac{1}{2} < r < \frac{1}{2} \quad (10a)$$

$$V = \infty \text{ für } r < -1 \text{ und } r > 1, \quad V = 0 \text{ für } -1 < r < 0,$$

$$V = -1 \text{ für } 0 < r < 1 \quad (10b)$$

ist $\Delta r(V)$ gleich; man rechnet aber leicht nach, daß die Energieniveaus verschieden sind.

Man sieht also, daß nach der Wellenmechanik bei strenger Behandlung keine so einfachen Zusammenhänge zwischen Potentialverlauf und Spektrum bestehen wie etwa bei dem Kleinschen Verfahren; bei glattem Potentialverlauf kann man aber trotzdem aus dem Spektrum in guter Näherung auf das Potential schließen.

Göttingen, im April 1933, Institut für Theoretische Physik und Institut für Physikalische Chemie.
