

250. Eigenwerte, Eigenfunktionen und thermodynamische Funktionen des linearen Oszillators 6^{ter} Potenz¹⁾

von E. Heilbronner, H. Rutishauser und F. Gerson

(17. VII. 59)

In der 1. Mitteilung dieser Reihe²⁾³⁾ wurde ein Verfahren beschrieben, welches die Berechnung von Näherungswerten E_j für die Eigenwerte ε_j eines Systems erlaubt, das aus einer Partikel (Elektron, Proton usw.) besteht, die sich in einem durch den Ansatz (1) definierten Potential $V(\xi)$ bewegt.

$$V(\xi) = \sum_{l=1}^k v_l'' \cdot \xi^l = \frac{\hbar\omega_0}{2} \sum_{l=1}^k v_l \cdot \xi^l \quad (1)$$

Die Ermittlung der Näherungswerte E_j geschieht über eine Variationsrechnung, die sich auf eine Linearkombination $\Phi(\xi)$ von N HERMITE'schen Orthogonalfunktionen $u_n(\xi)$ (d. h. den Eigenfunktionen eines linearen harmonischen Oszillators) stützt.

$$\Phi(\xi) = \sum_{n=0}^{N-1} c_n u_n(\xi) \quad (2)$$

Die Güte der Näherung E_j hängt dann nur vom Umfang N der Linearkombination (2) ab, und die zu E_j gehörige Funktion $\Phi_j(\xi)$ (3) stellt ihrerseits eine Näherung für die wahre zu ε_j gehörige Eigenfunktion dar.

$$\Phi_j(\xi) = \sum_{n=0}^{N-1} c_{jn} u_n(\xi) \quad (3)$$

Das Verfahren eignet sich in ganz besonderem Masse zur programmgesteuerten Berechnung von E_j , da sich

1. die Matrixelemente H_{nm} , welche die zum Ansatz (2) gehörende Säkulardeterminante definieren, in geschlossener Form anfallen¹⁾, und
2. weil die Matrix (H_{nm}) zum Typus der Bandmatrizen⁴⁾ gehört, deren Eigenwerte

¹⁾ 3. Mitteilung über Linearkombinationen HERMITE'scher Orthogonalfunktionen.

²⁾ 1. Mitteilung: E. HEILBRONNER, Hs. H. GÜNTARD & R. GERDIL, *Helv.* **39**, 1171 (1956). Der in der Tab. I dieser 1. Mitteilung angegebene Koeffizient $a_l^{(3)}$ ($\nu = 3, l = 6$) ist mit einem Fehler behaftet: statt $1/8 (20n^3 + 30n^2 + 32n + 15)$ muss es heissen: $1/8 (20n^3 + 30n^2 + 40n + 15)$. Dementsprechend sind auch die Matrixelemente H_{nm} , welche sich auf den Koeffizienten v_6 von ξ^6 beziehen, zu korrigieren. In der Tab. II der 1. Mitteilung ist im letzten Term der ersten Zeile ($r = 0$) die gleiche Korrektur wie in der Tab. I vorzunehmen, und in den numerischen Angaben der letzten Kolonne der Tab. III sind zu den dort aufgeführten Zahlen jeweils die Beträge $2n$ zu addieren:

n =	0	1	2	3	4	5	
statt:	3,75	24,25	89,75	230,25	475,75	856,25	...
setze:	3,75	26,25	93,75	236,25	483,75	866,25	...

³⁾ 2. Mitteilung: E. HEILBRONNER, H. RUTISHAUSER & F. GERSON, *Helv.* **42**, 2285 (1959).

⁴⁾ Als Bandmatrix wird eine Matrix bezeichnet, deren Elemente H_{nm} für $|n - m| > r$ sämtlich Null sind. r ist die Bandbreite dieser Matrix.

sich nach einer anderenorts eingehend beschriebenen Methode⁵⁾, der sogenannten LR-Transformation, berechnen lassen, die sich für das programmgesteuerte Rechnen als besonders günstig erweist.

Diese Anwendung wurde in der 2. Mitteilung eingehend beschrieben, in der auch, neben dem Hinweis auf die Verwendung der Linearkombinationen (3) zu Störungsrechnungen und zur Bestimmung der Übergangintegrale Q'_{ij} , die Eigenwerte E_j des linearen Oszillators 4^{ter} Potenz ($V(\xi) = \xi^4$) im Sinne eines numerischen Experimentes für variable Werte von N berechnet wurden⁶⁾⁷⁾. Dabei zeigte sich, dass bereits für relativ niedrige N , d. h. $N \approx 10$, die Approximationen E_j für die untersten Eigenwerte ϵ_j für praktische Zwecke vollauf genügend sind. Für einen solchen Umfang der Linearkombination (2) lassen sich auch bei symmetrischem Potential (1) ($V(-\xi) = V(\xi)$) die entsprechenden Eigenwerte E_j noch bequem von Hand rechnen.

In der vorliegenden Mitteilung sollen nun die folgenden Punkte beschrieben werden:

A) Die Berechnung der Eigenwerte E_j sowie der thermodynamischen Funktionen C_p/R , $(H^0 - E_0^0)/RT$, $-(G^0 - E_0^0)/RT$ und S^0/R für den linearen Oszillator der 6^{ten} Potenz.

B) Die Berechnung und der Vergleich der Eigenfunktionen $\Psi_j(\xi)$ der jeweils untersten sechs Eigenwerte der Oszillatoren 4^{ter} und 6^{ter} Potenz sowie der Übergangintegrale zwischen diesen Niveaus.

C) Der Vergleich der Eigenwerte der Oszillatoren der 2^{ten}, 4^{ten}, 6^{ten} Potenz und der Bewegung einer Partikel der Masse m unter dem Einfluss des Kastenpotentials $V(\xi) = |\xi|^\infty$ (= linearer Oszillator der Potenz ∞).

Eine solche detailliertere Untersuchung des linearen Oszillators 6^{ter} Potenz ist deshalb von Interesse, da das Potential $V(\xi) = \xi^6$ den Ausgangspunkt für eine Untersuchung über Doppelminimum-Probleme, insbesondere dasjenige unsymmetrischer Doppelminima bildet, deren Potential (1) zunächst keinen Term von höherer als 6^{ter} Potenz enthält. (Als illustrierendes Beispiel sei am Ende dieser Mitteilung das Resultat für ein symmetrisches Doppelminimum angegeben.)

A) Der lineare Oszillator der 6^{ten} Potenz

1. *Eigenwerte.* Wie in der 2. Mitteilung³⁾ für den linearen Oszillator der 4^{ten} Potenz beschrieben, sind zunächst die untersten 13 Eigenwerte E_j ($j = 0, 1, 2, \dots, 12$) des linearen Oszillators der 6^{ten} Potenz $V(\xi) = \xi^6$ (vgl. Fig. 3) für Linearkombinationen $\Phi(\xi)$ (2) des variablen Umfangs N ($N = 8, 12, 16, 40, 64$ und 88) berechnet worden. Ausserdem wurden zur besseren Einsicht in die Art der Konvergenz der Eigenwerte E_j in Funktion von N zum wahren Eigenwert ϵ_j noch die 7 untersten Eigenwerte der symmetrischen Linearkombinationen $\Phi(-\xi) = \Phi(\xi)$ mit $N = 28, 52$ und 76 mit in die Untersuchung einbezogen, so dass die Eigenwerte E_j der in bezug auf N äquidistanten, symmetrischen Linearkombinationen $\Phi(\xi)$ von $N = 16, 28, 40, 52, 64, 76$ und 88 zu Vergleichszwecken vorliegen. Alle diese Grössen sind in der Tab. I zusammengefasst.

⁵⁾ H. RUTISHAUSER, Nat. Bur. Standards, Appl. Math. Series **49**, 47 (1958). Vgl. auch 2. Mitteilung³⁾.

⁶⁾ R. P. BELL, Proc. Roy. Soc. [A] **183**, 328 (1945).

⁷⁾ J. E. KILPATRICK & MYRA F. KILPATRICK, J. chem. Physics **16**, 781 (1948).

Tabelle I. Eigenwerte E_j der Näherungen $N = 8, 12, 16, 28, 40, 52, 64, 76$ und 88 für den linearen Oszillator der δ ten Potenz. Einheit: hc_0^4

$j \backslash N$	8	12	16	28	40	52	64	76	88
0	2,364637	2,311090	2,292476	2,289717	2,289618	2,289606	2,289605	2,289605	2,289605
1	8,855907	8,792183	8,711959	8,677300	8,677300	8,677300	8,677198	8,677198	8,677197
2	24,92213	18,65206	18,29329	18,15131	18,14652	18,14623	18,14617	18,14617	18,14617
3	58,76406	34,28402	30,30798	43,61114	29,87360	43,42928	29,87035	43,42834	29,87034
4	229,1579	83,93428	52,42771	43,61114	43,43501	58,59950	43,42847	58,59930	43,42833
5	448,4888	161,8928	90,19201	79,54919	58,63613	75,23497	58,59950	75,22638	58,59930
6	1766,555	454,0734	206,1187	79,54919	75,43489	93,19806	75,22861	93,19806	93,19057
7	2804,891	765,4004	349,4295	183,5286	93,45568	112,6340	112,4141	112,4039	112,3988
8		2052,722	800,3103	486,2572	115,9915	158,5261	132,8815	154,2933	132,7762
9		3049,835	1227,318	1222,897	148,1104	212,9656	154,5246	177,2996	154,2634
10		8426,808	2682,560		212,9656	293,2848	455,0295	200,6108	176,7955
11		11365,30	3775,778		293,2848	8128,524			
12			8128,524		455,0295				

Tabelle II. Differenzen ΔE_j zwischen den Eigenwerten E_j zweier, bezüglich N äquidistanter Näherungen (siehe Formel (4))

Paare der Näherungen	ΔE_0	ΔE_2	ΔE_4	ΔE_6	ΔE_8	ΔE_{10}	ΔE_{12}
16-28	0,002759	0,14198	8,81657	126,56951	616,7871	2196,3028	6905,6207
28-40	0,000099	0,00479	0,17613	4,11430	67,5371	273,2961	767,8675
40-52	0,000012	0,00029	0,00573	0,19992	3,3575	54,4395	195,1925
52-64	0,000001	0,00006	0,00081	0,00636	0,2199	4,0015	53,2119
64-76	0,000000	0,00000	0,00013	0,00223	0,0102	0,2313	6,0143
76-88	0,000000	0,00000	0,00001	0,00019	0,0051	0,0299	0,1940

Bildet man die Differenzen ΔE_j (4) zwischen den einander entsprechenden Eigenwerten E_j von Paaren, bezüglich N äquidistanter Näherungen (hier Schrittweite

$$\Delta E_j = E_j (\text{Näherung } N+12) - E_j (\text{Näherung } N) . \tag{4}$$

$\Delta N = 12$), so zeigt sich auch hier wieder, dass die Eigenwerte E_j mit wachsendem N zwar schnell zu einem den wahren Eigenwert repräsentierenden Grenzwert ϵ_j konvergieren, dass aber die Art der Konvergenz nicht regelmässig ist (siehe Tab. II für die ΔE_j -Werte).

2. *Thermodynamische Funktionen.* Aus den Eigenwerten E_j des linearen Oszillators der 6^{ten} Potenz, die in der Tab. I enthalten sind, lässt sich die Näherung Z' der ihr entsprechenden Zustandssumme Z berechnen (5).

$$Z = \sum_{j=0}^{\infty} e^{-(\epsilon_j/kT)}; \quad Z' = \sum_{j=0}^N e^{-(E_j/kT)} . \tag{5}$$

Z' unterscheidet sich von Z dadurch, dass die Summation sich nur über endlich viele Glieder erstreckt, und dass die wahren Eigenwerte ϵ_j des Oszillators durch die aus dem Variationsverfahren stammenden Näherungswerte E_j ersetzt wurden. Die Zustandssumme Z bzw. Z' definiert die interessierenden vibratorischen Anteile der thermodynamischen Funktionen C_P/R , $(H^0 - E_0^0)/RT$, $-(G^0 - E_0^0)/RT$ und S^0/R wie folgt:

$$\ln Z = -(G^0 - E_0^0)/RT \approx \ln Z', \quad \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = (H_0^0 - E_0^0)/RT^2 \approx \frac{\partial \ln Z'}{\partial T} , \tag{6}$$

$$S^0/R = (H^0 - E_0^0)/RT - (G^0 - E_0^0)/RT, \quad C_P/R = \frac{\partial}{\partial T} (H^0 - E_0^0)/R .$$

Für die Berechnung ist es günstig, in (5) den Exponenten E_j/kT wie folgt zu substituieren:

$$E_j/kT = (h\nu_0/kT) \frac{E_j - E_0}{E_1 - E_0} = w_0 a_j, \tag{7}$$

worin ν_0 die dem Übergang $E_0 \rightarrow E_1$ entsprechende Frequenz

$$h\nu_0 = E_1 - E_0 \tag{8}$$

und w_0 bzw. a_j die Abkürzungen (9) bedeuten.

$$w_0 = (h\nu_0/kT), \quad a_j = \frac{E_j - E_0}{E_1 - E_0} . \tag{9}$$

Für die numerischen Berechnungen erhält man somit die Formeln (10).

$$(H^0 - E_0^0)/RT = (w_0/Z') \sum_{j=0}^N a_j e^{-a_j w_0}; \tag{10}$$

$$C_P/R = (w_0/Z')^2 \left[Z' \left(\sum_{j=0}^N a_j^2 e^{-a_j w_0} \right) - \left(\sum_{j=0}^N a_j e^{-a_j w_0} \right)^2 \right] .$$

Die Resultate der Berechnungen sind in der Tab. III zusammengefasst. Während für die zu $w_0 = 0,5$ gehörigen Grössen die untersten 14 Eigenwerte E_j berücksichtigt werden mussten ($e^{-a_{14} \cdot 0,5} \approx 10^{-9}$) gehen für die Werte von $w_0 > 0,5$ entsprechend weniger Eigenwerte in die Rechnung ein. Bereits für $w_0 = 2,0$ tragen nur die untersten 6 Eigenwerte zu den tabellierten thermodynamischen Funktionen bei ($e^{-a_6 \cdot 2,0} \approx 10^{-10}$).

Tabelle III. *Thermodynamische Funktionen des linearen Oszillators der 6^{ten} Potenz*

w_0	$\frac{-(G^0 - E_0^0)}{RT}$	$\frac{(H^0 - E_0^0)}{RT}$	$\frac{S^0}{R}$	$\frac{C_P}{R}$
0,5	0,72634	0,54188	1,26822	0,65128
1,0	0,38288	0,43950	0,82238	0,63226
1,5	0,22225	0,34848	0,57073	0,60534
2,0	0,13321	0,26861	0,40182	0,56422
2,5	0,08077	0,20104	0,28181	0,50670
3,0	0,04914	0,14636	0,19550	0,43634
3,5	0,02991	0,10400	0,13391	0,36060
4,0	0,01820	0,07242	0,09062	0,28724
4,5	0,01106	0,04960	0,06066	0,22176
5,0	0,00672	0,03351	0,04023	0,16682
5,5	0,00408	0,02240	0,02648	0,12284
6,0	0,00248	0,01484	0,01732	0,08887
6,5	0,00150	0,00976	0,01126	0,06335
7,0	0,00091	0,00638	0,00729	0,04461
7,5	0,00055	0,00415	0,00470	0,03108
8,0	0,00033	0,00268	0,00301	0,02146
8,5	0,00020	0,00173	0,00193	0,01470
9,0	0,00012	0,00111	0,00123	0,00999
9,5	0,00007	0,00071	0,00078	0,00675
10,0	0,00004	0,00045	0,00049	0,00454

Eine entsprechende Kontrollrechnung für die thermodynamischen Funktionen des Oszillators der 4^{ten} Potenz, gestützt auf die in der vorhergehenden Mitteilung³⁾ berechneten Eigenwerte E_j , bestätigte die von J. E. KILPATRICK & M. F. KILPATRICK⁷⁾ veröffentlichten Werte.

B) *Die Eigenfunktionen der linearen Oszillatoren der 4^{ten} und 6^{ten} Potenz*

Die Eigenfunktionen $\Psi_j(\xi)$ der linearen Oszillatoren der 4^{ten} und 6^{ten} Potenz wurden unter Verwendung der in der Tab. II der 2. Mitteilung³⁾ und in der Tab. I enthaltenen besten Eigenwerte E_j für die jeweils 6 tiefsten Eigenwerte ($j = 0, 1, 2, 3, 4, 5$) durch numerische Integration nach RUNGE-KUTTA⁸⁾ der Gleichung (11) und nachfolgende Normalisierung der erhaltenen Funktionen bestimmt.

$$\frac{d^2 \Psi_j(\xi)}{d\xi^2} + \left(\frac{E_j}{2} - \xi^k \right) \Psi_j(\xi) = 0 \quad (k = 4 \text{ bzw. } 6). \quad (11)$$

Die Eigenfunktionen $\Phi_j(\xi)$ genügen somit der Bedingung (12)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_j^2(\xi) d\xi = 1. \quad (12)$$

Die $\Psi_j(\xi)$ sind in den Tab. IV und V für positive Werte von ξ zwischen 0,0 und 3,2 tabelliert und in den Fig. 1 und 2 graphisch dargestellt.

⁸⁾ Vgl. z. B. R. ZURMÜHL, *Praktische Mathematik für Ingenieure und Physiker*, Darmstadt 1957.

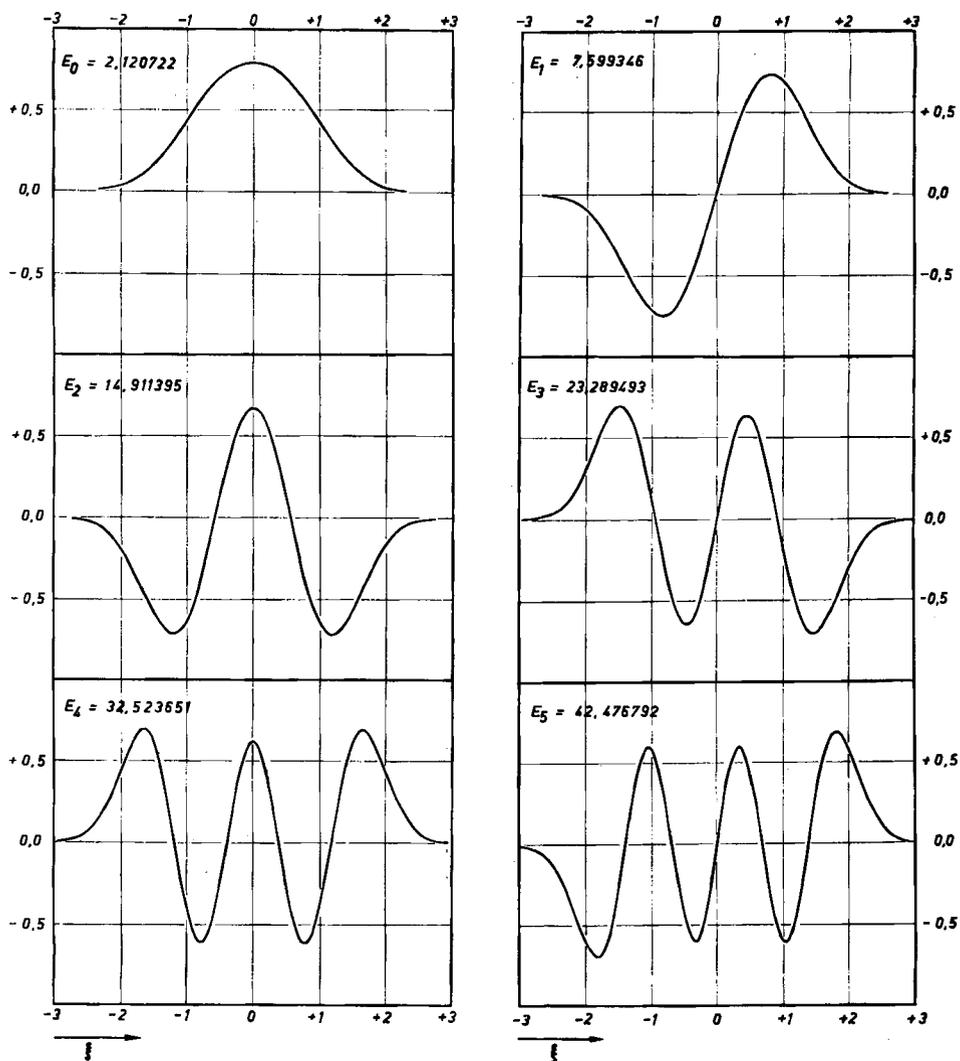


Fig. 1. Eigenfunktionen des $\Psi_j(\xi)$ linearen Oszillators der 4^{ten} Potenz

Die in den Tab. IV und V angegebenen Eigenfunktionen erlauben die direkte Berechnung der Übergangintegrale Q_{ij} ⁹⁾ (13) durch numerische Integration.

$$Q_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_i(\xi) \cdot \xi \cdot \Psi_j(\xi) d\xi . \tag{13}$$

Das Resultat einer solchen Berechnung ist für die Übergangintegrale Q_{ij} zwischen den untersten 6 Niveaus für die beiden linearen Oszillatoren der 4^{ten} und 6^{ten} Potenz in Tab. VI angegeben.

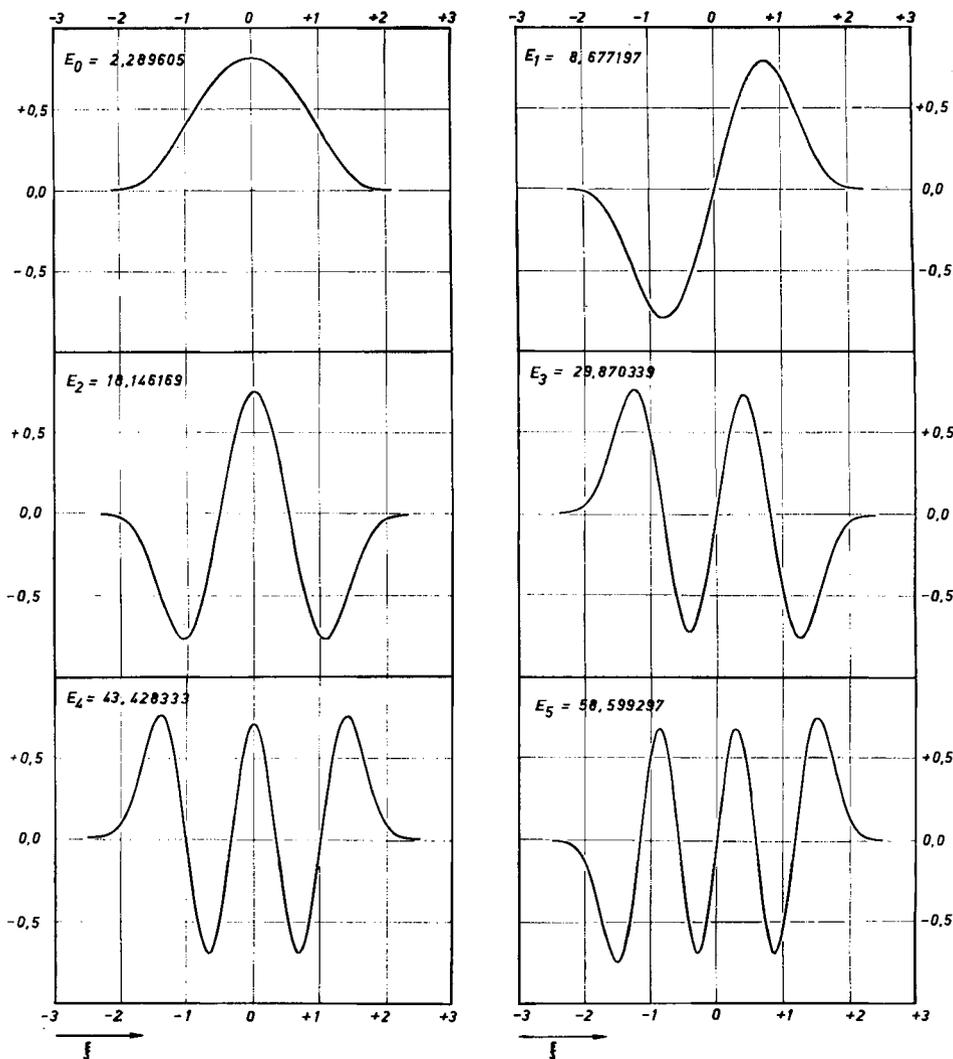


Fig. 2. Eigenfunktionen $\Psi_j(\xi)$ des linearen Oszillators der 6^{ten} Potenz

C) Vergleich der Eigenwerte der linearen Oszillatoren 2^{ter}, 4^{ter}, 6^{ter} und ∞ ^{er} Potenz

Zum Abschluss seien noch die Eigenwerte der linearen Oszillatoren der 2^{ten}, 4^{ten}, 6^{ten} Potenz und des Kastenpotentials (Potenz $k = \infty$) (vgl. Fig. 3) miteinander verglichen. Für die Eigenwerte des Kastenpotentials erhält man¹⁰⁾:

$$E_j = (\pi^2/4) \cdot (\hbar \omega_0/4) (1+j)^2. \quad (14)$$

Die Werte sind in der Tab. VII vereinigt. Wie ersichtlich wachsen die Eigenwerte E_j

⁹⁾ L. PAULING & E. B. WILSON JR., Introduction to Quantum Mechanics, New York 1935 Seite 302.

¹⁰⁾ ibid. Seite 95.

Tabelle IV. *Eigenfunktionen $\Psi_j(\xi)$ des Oszillators der 4ten Potenz*
 Tabellarische Grösse: Funktionswert $\Psi(\xi)$ an der Stelle ξ

j	0	1	2	3	4	5
E_j	2,120724	7,599346	14,91140	23,28949	32,52365	42,47679
0,0	+0,7929	0,0000	+0,6786	0,0000	+0,6160	0,0000
0,1	+0,7887	+0,1422	+0,6535	+0,2148	+0,5666	+0,2649
0,2	+0,7762	+0,2791	+0,5799	+0,4048	+0,4263	+0,4746
0,3	+0,7554	+0,4054	+0,4634	+0,5481	+0,2176	+0,5853
0,4	+0,7267	+0,5164	+0,3126	+0,6283	-0,0260	+0,5739
0,5	+0,6905	+0,6079	+0,1387	+0,6362	-0,2654	+0,4429
0,6	+0,6474	+0,6769	-0,0454	+0,5711	-0,4624	+0,2197
0,7	+0,5984	+0,7211	-0,2262	+0,4409	-0,5859	-0,0490
0,8	+0,5444	+0,7397	-0,3909	+0,2609	-0,6168	-0,3077
0,9	+0,4869	+0,7334	-0,5282	+0,0518	-0,5512	-0,5035
1,0	+0,4275	+0,7042	-0,6299	-0,1631	-0,4007	-0,5976
1,1	+0,3678	+0,6553	-0,6913	-0,3609	-0,1898	-0,5728
1,2	+0,3095	+0,5912	-0,7116	-0,5224	+0,0491	-0,4366
1,3	+0,2544	+0,5169	-0,6939	-0,6346	+0,2814	-0,2179
1,4	+0,2039	+0,4377	-0,6445	-0,6917	+0,4767	+0,0406
1,5	+0,1589	+0,3586	-0,5718	-0,6953	+0,6138	+0,2926
1,6	+0,1203	+0,2839	-0,4854	-0,6535	+0,6832	+0,4984
1,7	+0,0883	+0,2170	-0,3945	-0,5786	+0,6871	+0,6326
1,8	+0,0627	+0,1599	-0,3070	-0,4846	+0,6371	+0,6866
1,9	+0,0429	+0,1133	-0,2286	-0,3848	+0,5504	+0,6678
2,0	+0,0284	+0,0772	-0,1628	-0,2900	+0,4459	+0,5946
2,1	+0,0180	+0,0504	-0,1108	-0,2075	+0,3397	+0,4901
2,2	+0,0110	+0,0315	-0,0719	-0,1410	+0,2439	+0,3763
2,3	+0,0064	+0,0189	-0,0445	-0,0909	+0,1652	+0,2703
2,4	+0,0036	+0,0108	-0,0262	-0,0556	+0,1055	+0,1819
2,5	+0,0019	+0,0058	-0,0146	-0,0322	+0,0636	+0,1148
2,6	+0,0010	+0,0030	-0,0078	-0,0176	+0,0361	+0,0680
2,7	+0,0005	+0,0015	-0,0039	-0,0091	+0,0193	+0,0378
2,8	+0,0002	+0,0007	-0,0019	-0,0044	+0,0097	+0,0197
2,9	+0,0001	+0,0003	-0,0008	-0,0020	+0,0046	+0,0096
3,0		+0,0001	-0,0004	-0,0009	+0,0020	+0,0042
3,1			-0,0002	-0,0003	+0,0009	+0,0015
3,2			-0,0001	-0,0001	+0,0004	+0,0008

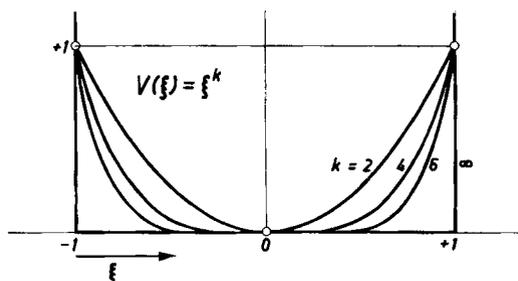


Fig. 3. Potentiale $V(\xi) = \xi^k$ für $k = 2, 4, 6$ und ∞

Tabelle V. *Eigenfunktionen $\Psi_j(\xi)$ des Oszillators der 6^{ten} Potenz*
 Tabellierte Grösse: Funktionswert $\Psi_j(\xi)$ an der Stelle ξ

j	0	1	2	3	4	5
E_j	2,289605	8,677197	18,14617	29,87034	43,42833	58,59930
0,0	+0,8173	0,0000	+0,7518	0,0000	+0,7012	0,0000
0,1	+0,8126	+0,1627	+0,7179	+0,2724	+0,6264	+0,3525
0,2	+0,7986	+0,3184	+0,6194	+0,5047	+0,4181	+0,6043
0,3	+0,7755	+0,4602	+0,4652	+0,6625	+0,1206	+0,6832
0,4	+0,7435	+0,5823	+0,2690	+0,7226	-0,2026	+0,5669
0,5	+0,7031	+0,6791	+0,0486	+0,6762	-0,4826	+0,2884
0,6	+0,6548	+0,7467	-0,1761	+0,5301	-0,6598	-0,0724
0,7	+0,5992	+0,7825	-0,3851	+0,3060	-0,6966	-0,4126
0,8	+0,5376	+0,7853	-0,5599	+0,0372	-0,5857	-0,6354
0,9	+0,4712	+0,7563	-0,6859	-0,2371	-0,3514	-0,6782
1,0	+0,4020	+0,6988	-0,7538	-0,4779	-0,0438	-0,5306
1,1	+0,3323	+0,6180	-0,7616	-0,6532	+0,2730	-0,2362
1,2	+0,2646	+0,5215	-0,7143	-0,7438	+0,5368	+0,1221
1,3	+0,2018	+0,4180	-0,6239	-0,7470	+0,7025	+0,4500
1,4	+0,1464	+0,3164	-0,5071	-0,6757	+0,7520	+0,6713
1,5	+0,1002	+0,2248	-0,3825	-0,5548	+0,6969	+0,7505
1,6	+0,0642	+0,1487	-0,2662	-0,4139	+0,5705	+0,6983
1,7	+0,0382	+0,0909	-0,1699	-0,2799	+0,4155	+0,5597
1,8	+0,0208	+0,0508	-0,0986	-0,1706	+0,2693	+0,3911
1,9	+0,0103	+0,0258	-0,0516	-0,0931	+0,1547	+0,2390
2,0	+0,0046	+0,0117	-0,0241	-0,0451	+0,0783	+0,1273
2,1	+0,0018	+0,0047	-0,0100	-0,0192	+0,0347	+0,0589
2,2	+0,0006	+0,0017	-0,0036	-0,0071	+0,0133	+0,0234
2,3	+0,0002	+0,0005	-0,0011	-0,0023	+0,0043	+0,0079
2,4	+0,0001	+0,0001	-0,0003	-0,0006	+0,0011	+0,0022
2,5			-0,0001	-0,0001	+0,0003	+0,0005
2,6					+0,0002	+0,0003

für ein vorgegebenes j mit wachsendem k des Potentialansatzes $V(\xi) = \xi^k$ (k gerade) an, um dem durch $k = \infty$ festgelegten Grenzwert zuzustreben.

Schliesslich sei noch an einem Beispiel gezeigt, wie der lineare Oszillator 6^{ter} Potenz als Basis für ein symmetrisches Doppelminimum-Problem dienen kann. In der Fig. 4 ist das Potential (15) graphisch dargestellt worden.

$$V(\xi) = \xi^6 - 10 \xi^2. \quad (15)$$

(Es sei erwähnt, dass die Einheit, in der die Potentialansätze (1) und somit auch (15) ausgedrückt sind, $\hbar\omega_0/2$ beträgt, während die Ordinate der Fig. 4 in $\hbar\omega_0/4$ Einheiten markiert ist.)

Die für (15) mittels Linearkombinationen vom Umfang $N = 40, 58, 82$ und 114 gefundenen untersten 10 Eigenwerte E_j sind in der Tab. VIII angegeben und auch in der Fig. 4 als Energieniveaus ($N = 114, j = 0, 1 \dots 7$) eingetragen worden. Die Berechnung erfolgte nach einem modifizierten Rechenprogramm, das, beginnend mit einer Linearkombination vorgegebenen Umfangs N_0 , diesen schrittweise so lange erhöht (d. h. sukzessive $N = N_0, N = N_1, N = N_2, \dots$ mit $N_0 < N_1 < N_2 \dots$), bis

Tabelle VI. *Übergangintegrale Q_{ij} zwischen den untersten 6 Eigenwerten der linearen Oszillatoren der 4^{ten} ($k = 4$) und der 6^{ten} ($k = 6$) Potenz*

Übergang	$k = 4$	$k = 6$
0 → 1	0,6008	0,5535
0 → 3	0,0324	0,0386
0 → 5	0,0015	0,0056
1 → 2	0,7343	0,6400
1 → 4	0,0371	0,0467
2 → 3	0,8389	0,7016
2 → 5	0,0412	0,0506
3 → 4	0,9226	0,7524
4 → 5	0,9934	0,7950

Tabelle VII. *Vergleich der Eigenwerte E_j der linearen Oszillatoren der 2^{ten}, 4^{ten} und 6^{ten} Potenz mit jenen des Kastenpotentials (linearer Oszillator der ∞ ^{en} Potenz). $k =$ Exponent des Potentials. Alle Eigenwerte in Einheiten von $\hbar\omega_0/4$*

$j \backslash k$	2	4	6		∞
0	2,0000	2,1207	2,2896	...	2,4674
1	6,0000	7,5993	8,6772	...	9,8696
2	10,0000	14,911	18,146	...	22,2066
3	14,0000	23,289	29,870	...	39,478
4	18,000	32,524	43,428	...	61,685
5	22,000	42,477	58,599	...	88,826
6	26,000	53,057	75,226	...	120,90
7	30,000	64,197	93,190	...	157,91
8	34,000	75,85	112,5	...	199,86
9	38,000	87,98	132,8	...	246,74
10	42,000	100,5	154	...	298,56
11	46,000	113,6	177	...	355,31

Tabelle VIII. *Eigenwerte E_j der Näherungen $N = 40, 58, 82$ und 114 für das Potential $V(\xi) = \xi^6 - 10 \xi^2$. Einheit: $\hbar\omega_0/4$*

$j \backslash N$	40	58	82	114
0	-12,99262	-12,99830	-12,99853	-12,99854
1	-12,71802	-12,72008	-12,72017	-12,72017
2	1,41157	1,39949	1,39900	1,39900
3	7,46437	7,44707	7,44617	7,44615
4	18,53404	18,46134	18,45827	18,45824
5	31,22675	31,04281	31,03256	31,03234
6	45,66343	45,38056	45,36577	45,36529
7	62,50242	61,30034	61,22010	61,21886
8	80,76346	78,62049	78,46489	78,45758
9	100,65827	97,28116	96,98613	96,97830

die untersten ϕ Eigenwerte E_j mit einer zu Beginn der Berechnung spezifizierbaren Genauigkeit vorliegen. Über Einzelheiten dieses modifizierten Programms und dessen Anwendung zur Berechnung symmetrischer und asymmetrischer Doppelminima soll demnächst berichtet werden.

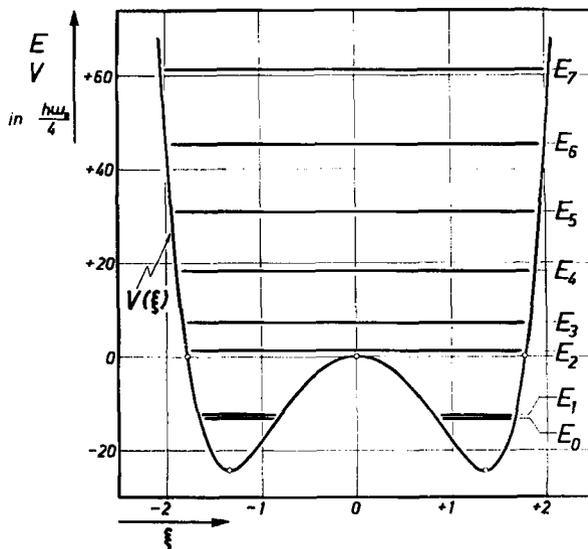


Fig. 4. Eigenwerte E_j für das Potential $V(\xi) = \xi^6 - 10\xi^2$

Die numerischen Berechnungen wurden auf dem Rechenautomaten ERMETH des Instituts für angewandte Mathematik an der Eidg. Technischen Hochschule (Leitung Prof. Dr. E. STIEFEL) ausgeführt.

E. HEILBRONNER und F. GERSON danken der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT in Basel für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

SUMMARY

A previously described method for the automatic calculation of the eigenvalues of a particle moving in a potential expressible as $V(\xi) = v_1\xi + v_2\xi^2 + \dots + v_k\xi^k$ (k even) has been applied to calculate the eigenvalues for the linear sixth power oscillator. The thermodynamic functions of this oscillator have been obtained and its wave function and transition integrals have been compared with those of the linear fourth power oscillator. An example has been given of the use of the sixth power potential as the base potential in double minima problems.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich
und

Institut für angewandte Mathematik
an der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich