

Bachelorarbeit

**Numerische Verfahren zur Lösung
der stationären Schrödingergleichung**

**Numerical methods for the solution of the time-independent
Schrödinger equation**

MATTHIAS KEMPER

29.05.2012

**Institut für Theoretische Physik
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster**

**Themensteller: Prof. Dr. GERNOT MÜNSTER
Zweitgutachter: Prof. Dr. ACHIM CLAUSING**

Diese Fassung der Arbeit unterscheidet sich nur geringfügig von der am 28. Mai 2012 dem Prüfungsamt vorgelegten Version.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	6
2 Grundlagen	7
2.1 Die stationäre Schrödinger-Gleichung	7
2.1.1 Die Radialgleichung	8
2.2 Merkmale der Eigenzustände und Energieeigenwerte	8
2.3 Die WKB-Näherung	9
3 Die numerische Lösung der Schrödinger-Gleichung	10
3.1 Allgemeines Vorgehen bei der numerischen Lösung	10
3.2 Das Numerov-Verfahren	11
3.3 Das renormalisierte Numerov-Verfahren	12
3.4 Anfangsbedingungen	13
3.4.1 Spezialfall symmetrisches Potential	13
3.4.2 Anfang im klassisch verbotenen Bereich	14
3.4.3 Koordinatentransformation	15
3.5 Fehlermaß für Schätzung des Eigenwerts	17
3.5.1 Schießverfahren	18
3.5.2 Matching-Verfahren	18
3.6 Annäherung an den Eigenwert	19
3.6.1 Sekantenverfahren	19
3.6.2 Variationsrechnung	20
3.7 Bestimmung der Wellenfunktionen	22
4 Implementierung	23
4.1 Schnittstelle	23
4.2 Interner Aufbau	25
4.3 Bedienung der graphischen Oberfläche	27
5 Evaluation	30
5.1 Beispieldatensätze	30
5.1.1 Der Potentialtopf	30
5.1.2 Der harmonische Oszillator	31
5.1.3 Das Pöschl-Teller-Potential	31
5.1.4 Das Morse-Potential	32
5.1.5 Das Coulomb-Potential	32

Inhaltsverzeichnis

5.2 Vergleich der verschiedenen Verfahren	35
5.2.1 Diskussion	38
5.2.2 Einfluss der Schrittweite	41
5.2.3 Die Wahl der maximalen Energie	42
6 Zusammenfassung und Ausblick	44

Symbolverzeichnis

\hbar	Das PLANCKSche Wirkungsquantum geteilt durch 2π , wird auf 1 gesetzt
ψ_i	Wert der Wellenfunktion an der Stelle x_i
E	Energie
E_n	n -ter Energieeigenwert
h	Schrittweite bei Lösung der Differentialgleichung, Abstand benachbarter Stützpunkte
m	Masse des betrachteten Teilchens, wird auf 1 gesetzt
n	Hauptquantenzahl (beginnend bei 0)
R_i	Renormalisierte Wellenfunktion an der Stelle x_i , $R_i = \frac{(1-T_{i+1})\psi_{i+1}}{(1-T_i)\psi_i}$
S_i	Kehrwert der renormalisierten Wellenfunktion zur Integration in Gegenrichtung, $S_i = R_{i-1}^{-1}$
T_i	Abkürzung für das Potential mit Vorfaktoren: $T_i = -\frac{h^2}{12} \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(x_i))$
$V(x)$	Potential
x_i	i -ter Stützpunkt bei Berechnung der Wellenfunktion, $x_i = x_{\min} + i \cdot h$

1 Einleitung

Die 1926 von ERWIN SCHRÖDINGER aufgestellte *Schrödingergleichung* beschreibt das Verhalten von quantenmechanischen Teilchen unter Einfluss von Kräften, die durch ein Potential V modelliert werden. Sie ist somit die entscheidende Grundlage zur Berechnung der Eigenschaften von Materie im Bereich der Größenordnung von Atomen. Allerdings ist ihre mathematische Lösung in den meisten Fällen sehr schwer, bis heute wurden nur wenige Potentiale gefunden, zu denen überhaupt eine Lösung der Schrödingergleichung auf rein analytischem Wege möglich ist. Daher ist man in praktischen Anwendungen meist auf *numerische Verfahren* angewiesen, die Zahlenwerte für die wichtigsten Kenngrößen des Problems liefern.

Das sogenannte NUMEROV-Verfahren wurde in der Bachelorarbeit von LUDWIG JENS PAPENFORT ([1]) zur Lösung der Schrödingergleichung für spiegelsymmetrische Potentiale benutzt. Ziel dieser Arbeit ist es, die dort erzielten Ergebnisse weiterzuentwickeln und das Verfahren auf beliebige Potentialformen zu verallgemeinern. Dazu werden unterschiedliche Ansätze besprochen und verglichen, die schließlich in die Entwicklung eines neuen robusten Programms mit benutzerfreundlicher Oberfläche zur Behandlung beliebiger eindimensionaler Potentiale einfließen. Speziell werden diese Verfahren auch auf radialsymmetrische Potentiale angewandt, im Fall der symmetrischen Potentiale wird ein weiterer Ansatz für die Anfangswerte getestet. Grundlegende Literatur für die allgemeinen Verfahren sind Arbeiten von J. M. BLATT und B. R. JOHNSON ([2], [3]).

2 Grundlagen

2.1 Die stationäre Schrödingergleichung

Ein zentrales Postulat der Quantenmechanik lautet, dass die zeitliche Entwicklung eines Zustandes $|\Psi\rangle$ eines quantenmechanischen Systems beschrieben wird durch die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = \hat{H} |\Psi\rangle \quad (2.1)$$

mit dem Hamiltonoperator \hat{H} . Hängt der Hamiltonoperator nun nicht explizit von der Zeit t ab, gibt es Zustände mit konstanter Energie E , die definiert wird durch Gültigkeit der Gleichung $E|\Psi\rangle = \hat{H}|\Psi\rangle$. Wendet man hierauf die Schrödingergleichung an, stellt man fest, dass sich diese *stationären* Zustände schreiben lassen als

$$|\Psi\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}E t} |\psi\rangle, \quad (2.2)$$

wobei $|\psi\rangle$ nun nicht mehr von der Zeit abhängt. Diese Zustände erhält man als Lösung der *stationären Schrödingergleichung*

$$E|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle. \quad (2.3)$$

Im Fall eines spinlosen Teilchens mit Masse m , dass sich in einem Potential V bewegt, lautet die Gleichung in der Ortsdarstellung:

$$E\psi(\vec{r}) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r}) \right\} \psi(\vec{r}) \quad (2.4)$$

mit dem Laplaceoperator $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$. Insbesondere treten hier auch keine komplexen Faktoren mehr auf, sodass sich die Lösung rein reellwertig wählen lässt.

Beschränkt man sich auf eine Raumdimension, erhält man mit wenigen Umformungen die stationäre Schrödingergleichung in ihrer einfachsten und zugänglichsten Form:

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = -\frac{2m}{\hbar^2} (E - V(x)) \psi(x). \quad (2.5)$$

Die Einschränkung auf eine Dimension sorgt nicht nur für die bessere mathematische und numerische Handhabbarkeit der Gleichung, sondern findet auch Anwendung in effektiv eindimensionalen Problemen oder allgemein, wenn sich das Potential in den drei Raumrichtungen separieren lässt, also als $V(\vec{r}) = V_x(x) + V_y(y) + V_z(z)$ geschrieben werden kann. Dann erhält man die Gesamtwellenfunktion als Produkt dreier Lösungen eindimensionaler Gleichungen.

2.1.1 Die Radialgleichung

Ein weiterer auf die eindimensionale Schrödinger-Gleichung zurückführbarer Fall ist der eines rotationssymmetrischen, also nur vom Betrag r des Ortsvektors abhängigen Potentials. Drückt man den Laplaceoperator in Kugelkoordinaten aus, erhält man aus (2.4) für den von r abhängigen Teil der Wellenfunktion $\psi(\vec{r}) = R(r)Y(\theta, \varphi)$:

$$ER(r) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right\} R(r) . \quad (2.6)$$

Dabei bezeichnet l die Bahndrehimpulsquantenzahl und kann nichtnegative ganzzählige Werte annehmen. Diese Gleichung vereinfacht sich mit der Substitution $u(r) := rR(r)$ zur *radialen Schrödinger-Gleichung*

$$Eu(r) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right\} u(r) . \quad (2.7)$$

Dies entspricht einfach der eindimensionalen Schrödinger-Gleichung (2.5) mit einem *effektiven Potential* $V_{\text{eff}} = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$, sodass sich alle dafür entwickelten Lösungsverfahren durch Ersetzung des Potentials direkt übertragen lassen.

2.2 Merkmale der Eigenzustände und Energieniveaus

Wir interessieren uns hier nur für die *gebundenen Zustände* zu einem gegebenen Potential, d. h. für quadratintegrale Wellenfunktionen ($\int |\psi(x)|^2 dx < \infty$). Man stellt fest, dass sich hier ein diskretes Spektrum ergibt, also nur diskrete Eigenenergien auftreten. Diese seien hier der Größe nach stets mit der Quantenzahl $n = 0, 1, 2, \dots$ durchnummierter (was zu Gunsten einer einheitlichen Benennung der Praxis widerspricht, bei manchen Potentialen die Zählung bei 1 zu beginnen), die zugehörigen Eigenenergien werden mit E_n bezeichnet, die entsprechenden Wellenfunktionen mit ψ_n . Im Folgenden einige Eigenschaften der Wellenfunktionen, die hier benötigt werden:

- Die Wellenfunktion ψ_n zu einer gegebenen Energie E_n ist bis auf einen konstanten Faktor eindeutig bestimmt.
- Die Wellenfunktion ψ_n besitzt genau n Nullstellen (*Knotensatz*)
- Die Position der Nullstellen der Wellenfunktion hängt stetig von der Energie ab – auch, wenn es sich nicht um Eigenenergien handelt. Der Fall einer normierbaren Wellenfunktion entspricht dabei einer »Nullstelle im Unendlichen«, in allen anderen Fällen divergiert die Wellenfunktion.

Beweise hierzu findet man in [1] und Lehrbüchern zur Quantenmechanik.

2.3 Die WKB-Näherung

Die Lösung ψ der stationären Schrödinger-Gleichung (2.5) lässt sich nach [4] ansetzen als

$$\psi(x) = A \cdot \exp \left(\frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x y(x') dx' \right). \quad (2.8)$$

Eingesetzt in (2.5) erhält man daraus die Differentialgleichung

$$-\frac{y^2(x)}{\hbar^2} + \frac{iy'(x)}{\hbar} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x)) = 0 \quad (2.9)$$

$$\Leftrightarrow i\hbar y'(x) + 2m(E - V(x)) = y^2(x). \quad (2.10)$$

Die sogenannte WKB-Näherung¹ erhält man nun im semiklassischen Grenzfall $\hbar \rightarrow 0$ dieser Gleichung, aus $y^2(x) \approx 2m(E - V(x))$ ergibt sich dann

$$\psi(x) \approx A \cdot \exp \left(\pm \frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x \sqrt{2m(E - V(x))} dx' \right) = A \cdot \exp \left(\pm i \int_{x_0}^x \sqrt{Q(x')} dx' \right). \quad (2.11)$$

Diese Formel wird später benutzt werden, um die Werte der Wellenfunktion in großer Entfernung vom klassisch erlaubten Bereich näherungsweise zu berechnen.

¹benannt nach G. WENTZEL, H. A. KRAMERS und L. BRILLOUIN

3 Die numerische Lösung der Schrödinger-Gleichung

Ziel von numerischen Lösungen der Schrödinger-Gleichung ist zunächst die Berechnung der Energieniveaus. Dazu wählt man zunächst einen Wert, erzeugt die zugehörige Wellenfunktion und überprüft dann, ob ihre Eigenschaften mit denen der gewünschten Eigenfunktion übereinstimmen. Auf diese Art und Weise erhält man dann immer bessere Schätzungen für die Eigenwerte.

3.1 Allgemeines Vorgehen bei der numerischen Lösung

Die betrachteten Verfahren folgen derselben grundlegenden Vorgehensweise:

1. Rate einen Wert für die Energie E .
2. Bestimme einen Startwert für die Wellenfunktion.
3. Bestimme zum Startwert eine Lösung der Schrödinger-Gleichung, zähle dabei die Knoten.
4. Korrigiere den Energiewert anhand der Knotenzahl und dem Grad der Übereinstimmung der erhaltenen mit der gewünschten Wellenfunktion.
5. Wurde der Energiewert noch nicht mit ausreichender Genauigkeit bestimmt, starte mit dem neuen Energiewert wieder bei 2.

Jeder dieser Punkte lässt allerdings noch Fragen offen, etwa die folgenden:

1. Welches Verfahren benutzt man zur numerischen Lösung der Differential-Gleichung?
2. Welche Randwerte sind durch die Problemstellung vorgegeben? Wie lassen sich diese numerisch umsetzen?
3. Wie lässt sich die Qualität einer Schätzung des Eigenwerts beurteilen? Wie erhält man daraus einen besseren Schätzwert?

In den folgenden Abschnitten sollen mögliche Antworten auf diese Fragen gegeben werden.

3.2 Das Numerov-Verfahren

Die eindimensionale stationäre Schrödingergleichung (2.5) kann geschrieben werden als

$$\psi''(x) = -Q(x)\psi(x) \quad \text{mit} \quad Q(x) = \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x)) . \quad (3.1)$$

Zunächst suchen wir ein Iterationsverfahren, mit dem bei gegebenen $Q(x)$ aus geeigneten Anfangsbedingungen die Werte $\psi_i = \psi(x_i)$ der Wellenfunktion an diskreten Punkten x_i bestimmt werden können. Anstatt auf allgemeine Methoden zur Lösung gewöhnlicher Differentialgleichungen wie das RUNGE-KUTTA-Verfahren zurückzugreifen, lässt sich die spezielle Form der Differentialgleichung ausnutzen, um eine genauere Rekursionsformel zu erhalten, auf der das NUMEROV-Verfahren basiert.

Dazu schreibt man die Taylorentwicklung der Wellenfunktion um einen Punkt x_i als

$$\psi_{i\pm 1} = \psi_i \pm h\psi'_i + \frac{h^2}{2}\psi''_i \pm \frac{h^3}{6}\psi'''_i + \frac{h^4}{24}\psi_i^{(iv)} \pm \frac{h^5}{120}\psi_i^{(v)} + \mathcal{O}(h^6) \quad (3.2)$$

mit der Schrittweite $h = x_{i+1} - x_i \quad \forall i \in \mathbb{Z}$. Durch Addition der Gleichungen für ψ_{i+1} und ψ_{i-1} heben sich die ungeraden Terme weg:

$$\psi_{i+1} + \psi_{i-1} = 2\psi_i + h^2\psi''_i + \frac{h^4}{12}\psi_i^{(iv)} + \mathcal{O}(h^6) . \quad (3.3)$$

Unter Vernachlässigung des Terms in $\mathcal{O}(h^4)$ erhält man daraus einen Ausdruck für die zweite Ableitung:

$$h^2\psi''_i = \psi_{i-1} - 2\psi_i + \psi_{i+1} + \mathcal{O}(h^4) . \quad (3.4)$$

Nun macht man sich die Form der Differentialgleichung

$$\psi''_i = -Q_i\psi_i \quad (3.5)$$

zunutze. Zweifaches Ableiten von (3.4) und anschließendes Einsetzen von (3.5) liefert

$$h^2\psi_i^{(iv)} = -Q_{i-1}\psi_{i-1} + 2Q_i\psi_i - Q_{i+1}\psi_{i+1} + \mathcal{O}(h^4) . \quad (3.6)$$

Setzt man nun (3.5) und (3.6) in (3.3) ein, erhält man die Rekursionsformel

$$\begin{aligned} \psi_{i+1} + \psi_{i-1} &= 2\psi_i - h^2Q_i\psi_i + \frac{h^2}{12}(-Q_{i-1}\psi_{i-1} + 2Q_i\psi_i - Q_{i+1}\psi_{i+1}) + \mathcal{O}(h^6) \\ \Leftrightarrow (1 - T_{i+1})\psi_{i+1} &= (2 + 10T_i)\psi_i - (1 - T_{i-1})\psi_{i-1} + \mathcal{O}(h^6) \end{aligned} \quad (3.7)$$

mit

$$T_i = -\frac{h^2}{12}Q_i .$$

3.3 Das renormalisierte Numerov-Verfahren

Als Rekursionsformel zweiter Ordnung setzt das NUMEROV-Verfahren die Kenntnis von zwei Anfangsbedingungen voraus. Bei beliebigen Potentialformen wählt man dazu näherungsweise $\psi_0 = 0$ an einer Stelle x_0 weit außerhalb des klassisch erlaubten Bereichs. Als zweite Vorgabe könnte man nun ψ_1 auf einen beliebigen Wert > 0 setzen, da die Normierung der Wellenfunktion frei wählbar ist. Damit besteht allerdings die Gefahr, dass es im Laufe der Iteration zu Werten von ψ_i kommt, die zu groß sind, um im Computer dargestellt zu werden – gerade, wenn man weit im klassisch verbotenen Bereich ($V > E$) beginnt, da die Amplitude der Wellenfunktion hier exponentiell abfällt.

Um dieses Problem zu umgehen, werden in [3] folgende Transformationen der Wellenfunktion vorgeschlagen: Zunächst substituiert man

$$F_i := (1 - T_i)\psi_i . \quad (3.8)$$

Damit vereinfacht sich die Rekursionsformel (3.7) zu

$$F_{i+1} = U_i F_i - F_{i-1} \quad \text{mit} \quad U_i := \frac{2 + 10T_i}{1 - T_i} . \quad (3.9)$$

Während diese Transformation nur zur Vereinfachung der Formeln dient und letztlich eine Multiplikation weniger erforderlich macht, ist die wesentliche Idee, das Verhältnis zweier aufeinanderfolgender Werte der Wellenfunktion zu betrachten. Dazu betrachtet man die Größe

$$R_i := \frac{F_{i+1}}{F_i} . \quad (3.10)$$

Dafür ergibt sich nun aus (3.9) die einschrittige Rekursionsformel

$$R_i = U_i - R_{i-1}^{-1} \quad \text{mit} \quad U_i = \frac{2 + 10T_i}{1 - T_i} . \quad (3.11)$$

Will man nun die Wellenfunktion von rechts nach links integrieren, erweist es sich mit Rücksicht auf die Implementierung als einfacher, die Größen

$$S_i := \frac{F_{i-1}}{F_i} \quad (3.12)$$

zu betrachten. Dafür lautet die Rekursionsformel

$$S_i = U_i - S_{i+1}^{-1} , \quad (3.13)$$

man erhält also den nächsten Wert von S aus i und dem vorhergehenden Wert mittels der gleichen Vorschrift, die in (3.11) für R angegeben ist.

3.4 Anfangsbedingungen

Um mit der Iteration irgendwo beginnen zu können, muss der Wert der Wellenfunktion an zumindest einer Stelle bekannt sein. Handelt es sich dabei nicht um eine Nullstelle, so muss noch die Steigung oder ein benachbarter Wert angegeben werden, um R_0 zu erhalten. Im Falle einer Nullstelle ist ein benachbarter, von Null verschiedener Wert aufgrund der beliebigen Normierung der Wellenfunktion frei wählbar, dies entspricht einem Wert von $R_0 = \infty$.

Für allgemeine Potentiale sind lediglich die für die Normierbarkeit erforderlichen Bedingungen $\psi(-\infty) = \psi(+\infty) = 0$ bekannt, doch die Iteration kann natürlich nicht im Unendlichen begonnen werden. Im Folgenden werden einige Methoden zur Behandlung dieses Problems vorgeschlagen.

Angegeben werden die Anfangsbedingungen für das Verhältnis $\tilde{R}_0 = \psi_1/\psi_0$ der Werte der Wellenfunktion an aufeinanderfolgenden Stützpunkten. Den Startwert für das renormalisierte NUMEROV-Verfahren erhält man daraus als $R_0 = (1 - T_1)/(1 - T_0) \cdot \tilde{R}_0$. Auch der Startwert bei Beginn der Iteration auf der anderen Seite folgt daraus mit entsprechenden Anpassungen als $S_N = (1 - T_{N-1})/(1 - T_N) \cdot \tilde{R}_{N-1}^{-1}$.

3.4.1 Spezialfall symmetrisches Potential

In der Vorgängerarbeit [1] wurde der Spezialfall eines symmetrischen Potentials und der dort zu wählenden Anfangsbedingungen ausführlich behandelt. Wesentliche Erkenntnis ist, dass die Wellenfunktionen zu geraden Quantenzahlen n gerade Funktionen (spiegelsymmetrisch zur y -Achse) sind, diejenigen zu ungeraden n sind ungerade Funktionen (punktsymmetrisch zum Ursprung). Da die ungeraden Wellenfunktionen im Ursprung verschwinden, aber unmittelbar daneben von 0 verschiedene Werte annehmen, beträgt der Startwert $\tilde{R}_{0,u} = \psi_1/\psi_0 = \infty$ an der Stelle $x_0 = 0$. Ein Startwert für die geraden Wellenfunktionen lässt sich nicht so leicht finden, aber durch eine Näherung mit Fehler in der Größenordnung $\mathcal{O}(h^6)$ wird in [1] die Beziehung $\tilde{R}_{0,g} = (1 + 5T_0)/(1 - T_1)$ hergeleitet.

Da die Ergebnisse für gerade Wellenfunktionen schlechter ausfallen, scheint sich diese Näherung negativ auszuwirken und man fragt sich, ob sich nicht ein exakter Startwert finden lässt. Das erreicht man, indem man den Startpunkt auf $x_0 = -h/2$ verschiebt. Damit ist $x_1 = +h/2$ und für gerade Wellenfunktionen gilt $\psi_0 = \psi(-h/2) = \psi(+h/2) = \psi_1$, also $\tilde{R}_{0,g} = \psi_1/\psi_0 = 1$. Möchte man für ungerade Wellenfunktionen den gleichen Startpunkt x_0 verwenden, erhält man ebenfalls ein einfaches Kriterium für den Startwert: $\psi_0 = \psi(-h/2) = -\psi(+h/2) = -\psi_1$, also $\tilde{R}_{0,u} = \psi_1/\psi_0 = -1$.

3.4.2 Anfang im klassisch verbotenen Bereich

Im klassisch verbotenen Bereich ($V > E$) nimmt die Amplitude der Wellenfunktion exponentiell ab. Dieses Wissen lässt sich ausnutzen, um eine erste Abschätzung für die Wellenfunktion in ausreichender Entfernung vom klassisch erlaubten Bereich zu gewinnen.

Dazu betrachte man einen Potentialabschnitt $V_0 = \text{const.} > E$ bei gegebener Energie E . Soll auf der linken Seite die Randbedingung $\psi(x) \xrightarrow{x \rightarrow -\infty} 0$ erfüllt werden, lautet die Lösung der stat. Schrödingergleichung (2.5)

$$\psi(x) = \psi(0) \cdot e^{qx} \quad \text{mit} \quad q = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)} , \quad (3.14)$$

wie man leicht durch Einsetzen verifiziert.

An der Stelle x_0 ergibt sich somit für den Wert von \tilde{R}_0 :

$$\tilde{R}_0 = \frac{\psi(x_1)}{\psi(x_0)} = \frac{e^{qx_1}}{e^{qx_0}} = e^{q(x_1 - x_0)} = e^{qh} . \quad (3.15)$$

WKB-Näherung

Einen besseren Schätzwert erhält man durch Anwenden der WKB-Näherung (2.11):

$$\begin{aligned} \tilde{R}_0 &\approx \exp \left(\pm i \int_{x_0}^{x_0+h} \sqrt{Q(x')} dx' \right) = \exp \left(\pm \int_{x_0}^{x_0+h} \sqrt{-Q(x')} dx' \right) \\ &= \exp \left(\pm \frac{1}{h} \int_{x_0}^{x_0+h} \sqrt{12T(x')} dx' \right) \end{aligned} \quad (3.16)$$

im klassisch verbotenen Bereich ($Q < 0$). Da der Wert des Integrals positiv ist, muss das positive Vorzeichen gewählt werden, um das asymptotisch korrekte Verhalten zu gewährleisten.

Nun gibt es verschiedene Möglichkeiten, das Integral numerisch auszuwerten. Die einfachste ist die *Trapezregel*, die man aus der Approximation der Funktion durch eine Konstante erhält:

$$\int_a^b f(x) dx \approx \frac{b-a}{2} (f(a) + f(b)) . \quad (3.17)$$

Damit lautet der Startwert

$$\tilde{R}_0 = \exp \left(\sqrt{3T_0} + \sqrt{3T_1} \right) . \quad (3.18)$$

Eine bessere Näherung erhält man durch die Approximation der Funktion mit einer Parabel (*Simpsonregel*), dazu braucht man allerdings eine weitere Stützstelle:

$$\int_a^b f(x) dx \approx \frac{b-a}{6} \left(f(a) + 4f\left(\frac{a+b}{2}\right) + f(b) \right). \quad (3.19)$$

Das liefert den Startwert

$$\tilde{R}_0 = \exp \left(\frac{1}{3} \left(\sqrt{3T_0} + 4\sqrt{3T(x_0 + h/2)} + \sqrt{3T_1} \right) \right). \quad (3.20)$$

3.4.3 Koordinatentransformation

Um die Nullstellen im Unendlichen auf einen endlichen Wert zu holen, kann man den Definitionsbereich der Wellenfunktion einer Koordinatentransformation unterwerfen. Statt der ursprünglichen Wellenfunktion

$$\psi : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}, x \mapsto \psi(x) \quad (3.21)$$

möchten wir eine Funktion

$$\chi := \psi \circ c : I \rightarrow \mathbb{R}, y \mapsto \psi(c(y)) \quad (3.22)$$

betrachten, wobei c eine streng monoton steigende glatte Funktion ist, die ein kompaktes Intervall I bijektiv auf $\mathbb{R} \cup \{\pm\infty\}$ abbildet. Damit lässt sich die Randbedingung $\psi(\pm\infty) = 0$ durch $\chi(\partial I) = 0$ auf dem Rand von I ersetzen.

Ausgehend von der Schrödinger-Gleichung in der Form (3.1) ist nun das Ziel, eine Differentialgleichung der gleichen Form für χ aufzustellen. Man erhält unter mehrfacher Anwendung der Kettenregel:

$$\begin{aligned} \chi''(y) &= \frac{d}{dy} [\psi'(c(y)) \cdot c'(y)] \\ &= \psi''(c(y)) \cdot c'^2(y) + \psi'(c(y)) \cdot c''(y) \\ &= -Q(c(y)) \cdot c'^2(y) \cdot \chi(y) + \frac{c''(y)}{c'(y)} \cdot \chi'(y) \\ &=: A(y)\chi(y) + B(y)\chi'(y). \end{aligned} \quad (3.23)$$

Leider lässt sich das NUMEROV-Verfahren auf diesen Ausdruck nicht unmittelbar anwenden, da explizit die erste Ableitung von χ auftaucht. Um diese zu beseitigen, führen wir eine weitere Transformation

$$\varphi(y) = C(y) \cdot \chi(y) \quad (3.24)$$

KAPITEL 3. DIE NUMERISCHE LÖSUNG DER SCHRÖDINGERGLEICHUNG

durch. Für φ ergibt sich:¹

$$\begin{aligned}\varphi'' &= C''\chi + 2C'\chi' + C\chi'' \\ &= C''\chi + 2C'\chi' + C(A\chi + B\chi') \\ &= \left(\frac{C''}{C} + A\right)\varphi + \underbrace{(2C' + BC)}_{\stackrel{!}{=} 0}\chi'.\end{aligned}\quad (3.25)$$

Aus der Bedingung zum Verschwinden des Terms mit der ersten Ableitung lässt sich nun eine Wahl für C bestimmen, dazu setzen wir B wieder ein:

$$\begin{aligned}2C' + \frac{c''}{c'}C &= 0 \\ \Leftrightarrow \quad \frac{C'}{C} &= -\frac{1}{2}\frac{c''}{c'} \\ \Leftrightarrow \quad (\ln C)' &= -\frac{1}{2}(\ln c')' \\ \Leftrightarrow \quad C &= \frac{C_0}{\sqrt{c'}}.\end{aligned}\quad (3.26)$$

Wegen der strengen Monotonie von c ist $c' > 0$ auf ganz I , sodass keine Fallunterscheidung erforderlich wird.

Mit der Wahl $C_0 = 1$ erhält man also für φ die Differentialgleichung

$$\varphi'' = \left(-\frac{c'''}{2c'} + \frac{3c''^2}{4c'^2} - \tilde{Q} \cdot c'^2\right)\varphi \quad (3.27)$$

mit $\tilde{Q} = Q \circ c$ in der gewünschten Form. Hat man φ berechnet, erhält man daraus die Werte von ψ mittels

$$\psi(x) = \chi(c^{-1}(x)) = \sqrt{c'(c^{-1}(x))}\varphi(c^{-1}(x)). \quad (3.28)$$

Beispiele für Transformationen

Da durch die Transformationen die effektive Schrittweite (und damit Ortsauflösung) mit größerer Entfernung vom Ursprung rapide abnimmt, sollte man durch einen Parameter in der Transformation dafür sorgen, dass der interessante, nämlich klassisch erlaubte Bereich des Potentials mit ausreichender Genauigkeit erfasst wird. Dazu wird hier ein Parameter a benutzt, der die Breite des klassisch erlaubten Bereichs (mit dem Ursprung im Zentrum) angibt. Da die im Folgenden verwendeten Transformationen im Intervall $[-1/2, 1/2]$ noch näherungsweise linear sind, ist es ausreichend, sie mit dem Faktor a zu strecken.

¹Die Abhängigkeiten von y werden der Übersichtlichkeit halber nicht mehr explizit notiert.

Eine mögliche Wahl für die Transformation ist $c = a \cdot \tan : (-\pi/2, \pi/2) \rightarrow \mathbb{R}$. Eingesetzt in (3.27) ergibt sich die Dgl.

$$\varphi''(y) = - \left(1 + \frac{a^2 \tilde{Q}(y)}{\cos^4 y} \right) \varphi(y) \quad (3.29)$$

und für die Wellenfunktion erhält man nach (3.28) mit

$$\psi(x) = \sqrt{a \left(1 + \left(\frac{x}{a} \right)^2 \right)} \cdot \varphi(\arctan(x/a)) . \quad (3.30)$$

Eine andere mögliche Wahl ist $c = a \cdot \operatorname{artanh} : (-1, 1) \rightarrow \mathbb{R}$. Damit lautet die Dgl.

$$\varphi''(y) = - \frac{1 + a^2 \tilde{Q}(y)}{(1 - y^2)^2} \cdot \varphi(y) \quad (3.31)$$

und die Wellenfunktion erhält man durch

$$\psi(x) = \sqrt{a} \cosh(x/a) \cdot \varphi(\tanh(x/a)) . \quad (3.32)$$

Ebenfalls verwendbar ist die auf $(-1, 1)$ definierte Funktion $c(y) = \frac{ay}{\sqrt{1-y^2}}$ mit Umkehrfunktion $c^{-1}(x) = \frac{x}{\sqrt{a^2+x^2}}$. Man erhält die Dgl.

$$\varphi''(y) = - \left[\frac{6 - 3y^2}{4(1 - y^2)^2} + \frac{a^2 \tilde{Q}(y)}{(1 - y^2)^3} \right] \cdot \varphi(y) \quad (3.33)$$

und die Wellenfunktion lautet

$$\psi(x) = \sqrt{a} \cdot (1 + x^2)^{3/4} \cdot \varphi \left(\frac{x}{\sqrt{a^2 + x^2}} \right) . \quad (3.34)$$

3.5 Fehlermaß für Schätzung des Eigenwerts

Integriert man die Schrödinger-Gleichung zu einem vorgegebenen, geratenen Energiewert, gibt es verschiedene Anhaltspunkte dafür, wie gut diese Schätzung für den n -ten Eigenwert war. Das einfachste Kriterium liefert die Zahl der Nullstellen der Wellenfunktion (vgl. Abschnitt 2.2). Wurden mehr als n gefunden, war der Energiewert zu hoch, falls weniger gefunden wurden, war er zu niedrig.

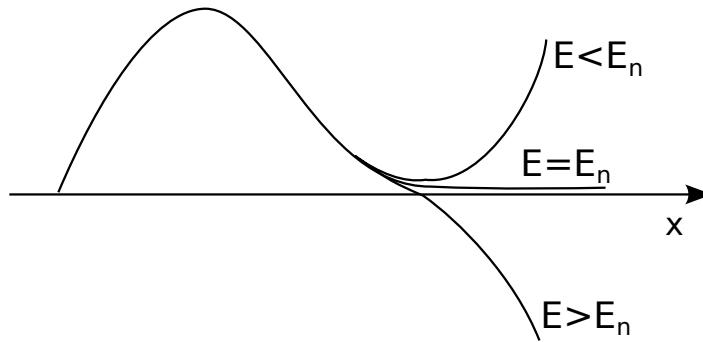


Abbildung 3.1: Verhalten der Wellenfunktion beim Schießverfahren für Energien größer bzw. kleiner als die Eigenenergie.

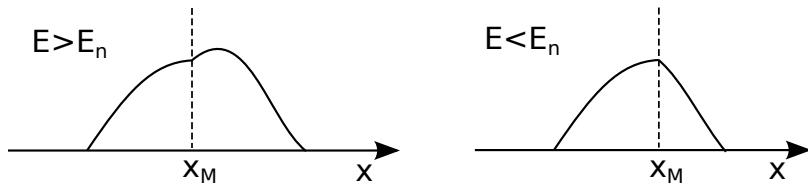


Abbildung 3.2: Vergleich der Steigungen der Wellenfunktionen im Treppunkt bei Energien höher (links) und niedriger (rechts) als die Eigenenergie.

3.5.1 Schießverfahren

Ein genaueres qualitatives Kriterium für die Güte einer Schätzung des Energieigenwerts erhält man mit dem *Schießverfahren*. Hier wird die Wellenfunktion, links beginnend, so lange erzeugt, bis entweder zu viele Knoten auftreten (dann war die Energie zu hoch) oder sie mit der passenden Knotenanzahl divergiert (dann war die Energie zu niedrig; vgl. Abb. 3.1). Nachteil dieses Verfahrens ist, dass zunächst nicht absehbar ist, wann die Wellenfunktion divergiert. Zudem kann es in großer Entfernung vom Startpunkt zu immer stärkeren Abweichungen der berechneten Wellenfunktion von der wahren kommen.

3.5.2 Matching-Verfahren

Um diesen Nachteilen zu begegnen, gibt es die Möglichkeit, die Iteration zur Erzeugung der Wellenfunktion von zwei Seiten zu beginnen. Als Treppunkt x_M wählt man nun die erste Extremstelle der Wellenfunktion auf einer Seite, um irreguläre Werte zu vermeiden.

Wenn man die Wellenfunktion an dieser Stelle auf denselben Wert normiert, sollten im Fall eines gefundenen Eigenwerts auch die Steigungen (Ableitungen)

übereinstimmen. Hält man nun die von links erzeugte Wellenfunktion fest und variiert die Energie (vgl. Abb. 3.2), folgt aus dem Satz über das Wandern von Knoten, dass die rechte Wellenfunktion bei höheren Energien weiter nach rechts »wandert«, was zu einer positiven Steigung im Treffpunkt führt. Bei niedrigeren Energien wird die Steigung entsprechend negativ. Somit lässt sich die Differenz der Steigungen im Treffpunkt als Maß für die Abweichung von der Eigenenergie verwenden.

Übertragen auf die Größen des renormalisierten NUMEROV-Verfahrens entspricht R_M etwa der Steigung der linken Wellenfunktion, S_M^{-1} der Steigung der rechten. Somit kann

$$D := S_M^{-1} - R_M \quad (3.35)$$

als Fehlermaß benutzt werden. Bei positivem Vorzeichen war die gewählte Energie zu groß, bei negativem zu klein.

3.6 Annäherung an den Eigenwert

Bei der Bestimmung des Eigenwertes benutzt man eine obere und eine untere Schranke, die am Anfang z. B. auf Potentialminimum und -maximum gesetzt werden können. Anhand einer Testenergie in der Mitte dieses Intervalls lässt sich nun mit den im vorherigen Abschnitt erwähnten Kriterien herausfinden, in welcher Hälfte des Intervalls der Eigenwert liegt. Dadurch kann eine der Schranken verbessert werden. Setzt man diese *Bisektion* fort, kann der Eigenwert immer besser eingeschachtelt werden.

Sobald der Bereich, in dem der Eigenwert liegt, etwa bekannt ist, möchte man ein schneller als die Bisektion konvergierendes Verfahren haben. Auf den ersten Blick erscheint diese schon ziemlich gut, da sich der Bereich, in dem der Eigenwert vermutet wird, in jedem Schritt halbiert – die Genauigkeit nimmt also exponentiell zu. Betrachtet man allerdings die Zahl der korrekten Ziffern in der Dezimaldarstellung, wächst diese nur linear mit der Zahl der Schritte (genauer: für jede Stelle werden $\log_2 10 \approx 3,32$ Schritte benötigt). Da bereits einfache Methoden zur Nullstellensuche wie das NEWTON-Verfahren ein quadratisches Konvergenzverhalten aufweisen, sollte sich dies noch verbessern lassen.

3.6.1 Sekantenverfahren

Auf hoher Abstraktionsebene lässt sich das Problem als Suche nach den Nullstellen einer Fehlerfunktion wie dem D aus Abschnitt 3.5.2 beschreiben. Der ungefähre Verlauf so einer Fehlerfunktion ist in Abb. 3.3 dargestellt. Durch die Zahl der Nullstellen der Wellenfunktion lässt sich die Suche auf einen Abschnitt einschränken, in dem die Fehlerfunktion monoton verläuft.

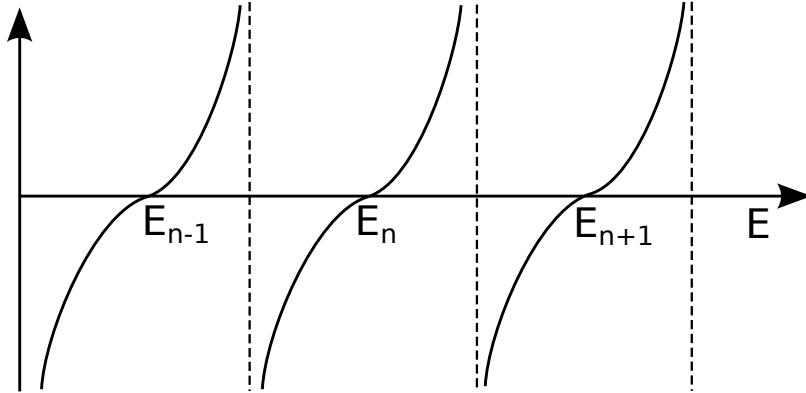


Abbildung 3.3: Schematischer Verlauf einer Fehlerfunktion für die Energiewerte. Die Nullstellen entsprechen den Energieigenwerten, in den durch gestrichelte Linien begrenzten Bereichen ist die Zahl der Nullstellen konstant.

Nun dauert die Berechnung eines einzelnen Wertes der Fehlerfunktion recht lange (immerhin muss dazu die gesamte Wellenfunktion zu einem Energiewert bestimmt werden), sodass eine numerische Bestimmung der Ableitung aufwändig wäre. Auch liegt kein analytischer Ausdruck zu deren Berechnung vor, sodass das NEWTON-Verfahren wenig erfolgsversprechend ist. Doch bietet sich eine viel einfachere Variante der zugrundeliegenden Idee an, das *Sekantenverfahren*. Dabei legt man durch zwei gegebene Punkte eine Gerade, deren Nullstelle dann ein Schätzer für die neue Testenergie liefert.

Sind also zwei Punkte E_1, E_2 sowie die zugehörigen Werte der Fehlerfunktion P_1, P_2 gegeben, erhält man als Gleichung der zugehörigen Geraden

$$\frac{E - E_1}{P - P_1} = \frac{E_2 - E_1}{P_2 - P_1}, \quad (3.36)$$

also für die Nullstelle

$$E = E_1 - \frac{E_2 - E_1}{P_2 - P_1} P_1. \quad (3.37)$$

3.6.2 Variationsrechnung

Als Grundlage für quantenmechanische Variationsverfahren benutzt man die bekannte Tatsache, dass für beliebige Wellenfunktionen ψ der Ausdruck

$$E \approx \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \psi(x) dx \right] \left[\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx \right]^{-1} \quad (3.38)$$

eine Näherung für die Eigenenergie liefert (für den Grundzustand z. B. in [5] bewiesen). Will man diese Beziehung – wie in [2] vorgeschlagen – nutzen, um eine bessere Schätzung für den Eigenwert zu erhalten, ist es allerdings nicht notwendig, diesen Ausdruck jedes Mal vollständig numerisch auszuwerten. Schließlich wurde ψ doch gerade so konstruiert, dass die Testenergie E_0 ein Eigenwert der Schrödinger-Gleichung ist.

Dies gilt allerdings bei der Iteration von zwei Seiten nur im linken und rechten Bereich getrennt, die Zusammenfügung an der Stelle x_m muss gesondert betrachtet werden. Die Stetigkeit von ψ an dieser Stelle kann durch Normierung der Wellenfunktionen mit der Wahl $\psi_{ml} = \psi_{mr} = 1$ erreichen, die Ableitung der Wellenfunktion bleibt an dieser Stelle jedoch unstetig. Nimmt man sie links und rechts von x_m als konstant an, kann man schreiben

$$\psi'(x) = (\psi'_{mr} - \psi'_{ml})\Theta(x - x_m) + \psi'_{ml} \quad (3.39)$$

mit der HEAVISIDESchen Sprungfunktion $\Theta(x)$. Daraus erhält man

$$\psi''(x) = (\psi'_{mr} - \psi'_{ml})\delta(x - x_m) \quad (3.40)$$

mit der DIRACschen Delta-Distribution $\delta(x)$.

Unter Ausnutzung dieser Beziehungen lässt sich das Integral nun auswerten:

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \psi(x) dx \\ &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left[E_0 \int_{-\infty}^{x_m - \epsilon} |\psi_l(x)|^2 dx + \int_{x_m - \epsilon}^{x_m + \epsilon} \psi(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(x) + V(x)\psi(x) \right) dx \right. \\ & \quad \left. + E_0 \int_{x_m + \epsilon}^{+\infty} |\psi_r(x)|^2 dx \right] \\ &= E_0 \langle \psi^2 \rangle - \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\hbar^2}{2m} \int_{x_m - \epsilon}^{x_m + \epsilon} (\psi'_{mr} - \psi'_{ml}) \delta(x - x_m) dx \\ &= E_0 \langle \psi^2 \rangle - \frac{\hbar^2}{2m} (\psi'_{mr} - \psi'_{ml}) \end{aligned} \quad (3.41)$$

Damit erhält man für die neue Testenergie:

$$E \approx E_0 - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\psi'_{mr} - \psi'_{ml}}{\langle \psi^2 \rangle} \quad (3.42)$$

3.7 Bestimmung der Wellenfunktionen

Nicht nur zur Anwendung des Variationsverfahrens, sondern auch zur Darstellung der Wellenfunktion muss man die eigentlich Wellenfunktion aus den Größen des renormalisierten NUMEROV-Verfahrens rekonstruieren. Dazu beginnt man am besten bei dem ersten Punkt, am dem $R \leq 1$ wird, da das auf ein Maximum oder Minimum der Wellenfunktion (und damit keine Nullstelle) hindeutet. Also kann man aufgrund der beliebigen Normierbarkeit an dieser Stelle den Wert der Wellenfunktion auf 1 setzen. Von dort ausgehend muss man nur noch die Gleichungen aus Abschnitt 3.3 umstellen, um die Rekursionsformel

$$\psi_i = \frac{1 - T_{i+1}}{1 - T_i} \frac{\psi_{i+1}}{R_i} \quad (3.43)$$

zu erhalten, analog ergibt sich für den Bereich rechts der Mitte

$$\psi_i = \frac{1 - T_{i-1}}{1 - T_i} \frac{\psi_{i-1}}{S_i} . \quad (3.44)$$

4 Implementierung

Die oben erläuterten Verfahren wurden in einem umfangreichen Softwaresystem umgesetzt. Die eigentliche Funktionalität findet sich in einer C++-Bibliothek mit Namen **tises**¹. Getrennt davon stehen zwei verschiedenen Benutzeroberflächen zur Verfügung, ein kompaktes Shell-Programm mit Bezeichnung **tisesSh** und eine auf Qt basierende graphische Benutzeroberfläche namens **tisesQt**. In diesem Kapitel soll vor allem der Aufbau der Bibliothekskomponente erläutert werden.

4.1 Schnittstelle

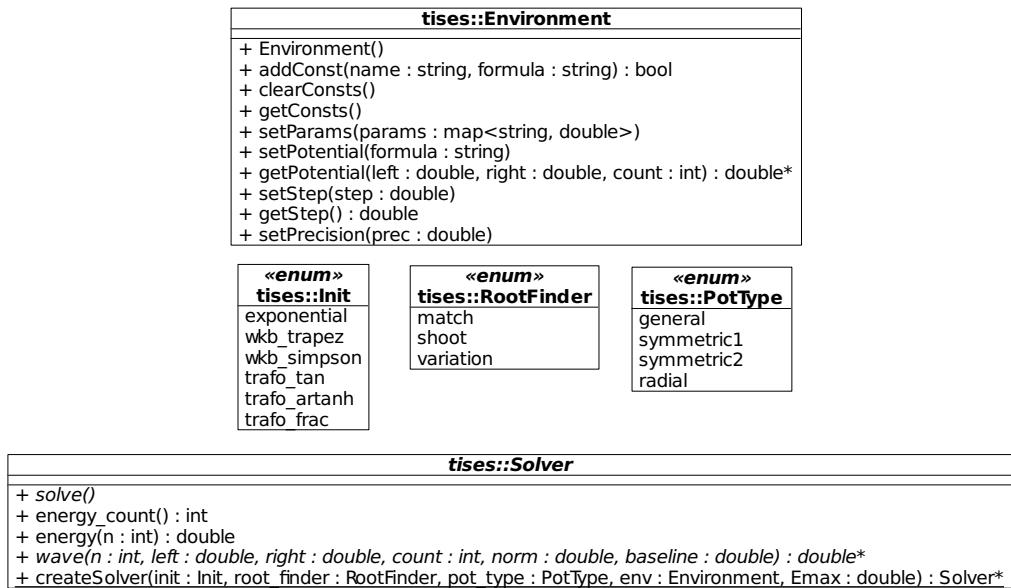


Abbildung 4.1: Übersicht über die Schnittstelle des **tises**-Pakets.

Die gesamte nach außen sichtbare Schnittstelle des **tises**-Pakets ist in Abb. 4.1 dargestellt. Beim Aufruf geht ein Benutzer wie folgt vor:

¹für »Time Independent Schrödinger Equation Solver«

1. Zunächst wird ein Objekt vom Typ `Environment` erzeugt und mit Informationen gefüllt. Dazu gehören
 - *Konstanten*, also Abkürzungen für feste Größen, die in der Potentialformel benutzt werden. Vordefiniert sind die Kreiszahl `_pi` und die EULERSche Zahl `_e`. In den Formelausdrücken für die Konstanten dürfen auch bereits vorhandene Konstanten benutzt werden.
 - Die aktuelle Belegung der im Potentialausdruck vorkommenden *Parameter* in Form eines assoziativen Datenfeldes (`map`), das der Parameterbezeichnung den Wert zuordnet. Die Idee hierbei ist, dass die im aufrufenden Programm verwalteten Parameter verschiedene Werte durchlaufen und die momentanen Belegungen über diese Schnittstelle vermittelt werden.
 - Der *Potentialausdruck* selbst. In der als Zeichenkette angegebenen Formel dürfen sämtliche vorher definierten Parameter und Konstanten benutzt werden, die Ortskoordinate wird über die Bezeichnung `x` angesprochen. Hat man beispielsweise den Parameter `omega` definiert, lässt sich ein Oszillatorpotential mit dem Ausdruck `0.5*omega^2*x^2` erzeugen.
 - Die *Schrittweite* `step` $\equiv h$.
 - Die gewünschte *relative Genauigkeit* (*precision*) der Energieeigenwerte. Die Schätzung eines Energieeigenwerts wird solange verbessert, bis abzüglich numerischer Fehler garantiert werden kann, dass die angegebene relative Abweichung nicht überschritten wird.

Die meisten dieser Werte können auch wieder abgefragt werden.

2. Nun muss eine Kombination der zu benutzenden Verfahren ausgewählt werden. Zur Wahl der Anfangsbedingungen stehen zur Verfügung:

exponential Anfang der Integration im klassisch verbotenen Bereich des Potentials unter Verwendung der exponentiellen Näherung, vgl. Abschnitt 3.4.2.

wkb_trapez, wkb_simpson Anfang im klassisch verbotenen Bereich unter Verwendung der WKB-Näherung mit verschiedenen Integrationsverfahren, s. Abschnitt 3.4.2.

trafo_tan, trafo_artanh, trafo_frac Transformation des Potentials auf einen endlichen Bereich mit den in Abschnitt 3.4.3 behandelten Funktionen.

Die möglichen Verfahren zur Beurteilung der Schätzungen des Energieeigenwerts sind:

match Die Wellenfunktion wird von rechts und links erzeugt, der Unterschied der Steigungen in der Mitte ist ein Maß für die Abweichung vom Eigenwert, wie in Abschnitt 3.5.2 erläutert. Der neue Energieschätzwert wird mit dem Sekantenverfahren (Abschnitt 3.6.1) bestimmt.

shoot Schießverfahren: Iteration nur von einer Seite, vgl. Abschnitt 3.5.1.

variation Benutzt ebenfalls das Matching-Verfahren, nur wird der nächste Energiewert mit Variationsrechnung bestimmt (Abschnitt 3.6.2).

Zudem hat man die Wahl zwischen vier Ansätzen für verschiedene Arten von Potentialen:

general Allgemeiner Potentialausdruck ohne weitere Einschränkungen.

symmetric1 Nur für zur y -Achse spiegelsymmetrische Potentiale, ignoriert die anderen Parameter und benutzt das Schießverfahren mit den in Abschnitt 3.4.1 genannten »alten« Startwerten.

symmetric2 Ebenfalls Schießverfahren für symmetrische Potentiale, benutzt aber die »neuen« Startwerte 1 bzw. -1 aus Abschnitt 3.4.1.

radial Der Potentialausdruck muss nur für $x > 0$ definiert sein, es werden die Randbedingungen der radialen Schrödinger-Gleichung benutzt (vgl. Abschnitt 2.1.1). Ausgegeben wird die Funktion $u(r) = rR(r)$. Die Potentialtransformationen können nicht in Kombination mit dieser Option verwendet werden.

Mit diesen Angaben, einem `Environment`-Objekt und einer oberen Schranke `Emax` für die Energiewerte (0, wenn nicht angegeben) wird nun die statische Klassenmethode `Solver::createSolver(...)` aufgerufen. Rückgabewert ist eine Instanz einer Unterklasse von `Solver`, den Aufrufer interessiert allerdings nur das `Solver`-Interface.

3. Nach Aufrufe der `solve()`-Methode können die Energieeigenwerte abgefragt werden, die Wellenfunktionen erhält man unter Angabe von Quantenzahl n , linker und rechter Grenze, Zahl der gewünschten Punkte, Normierungsfaktor (Vorgabewert 1) und wenn gewünscht einer zu addierenden Konstante, um beispielsweise die Wellenfunktion in der Höhe des zugehörigen Energieeigenwerts darzustellen.

4.2 Interner Aufbau

Die verschiedenen Kombinationen von Verfahren und Startbedingungen werden durch die Verwendung von Typparametern (*Templates*) und mehrstufiger Vererbung weitgehend redundanzfrei ermöglicht. Die Effizienz des Programms

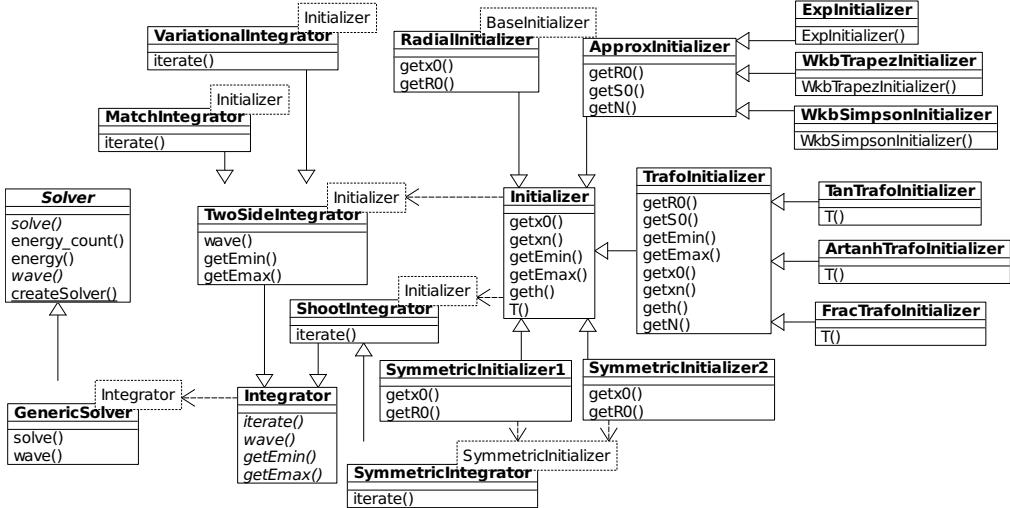


Abbildung 4.2: Klassen- und Templatehierarchien im `tises`-Paket.

hat unter diesen verzweigten Hierarchien allerdings nicht zu leiden, da für jeden Templateparameter eigener Maschinencode erzeugt wird und zeitkritische Methodenaufrufe durch *Inlining* abgekürzt werden können.

Die weit verzweigten Vererbungs- und Templatehierarchien sind in Abb. 4.2 vollständig dargestellt, die Funktionen sind dort ebenfalls angedeutet. Die wesentlichen Beziehungen und Inhalte sollen hier erläutert werden.

Hinter dem für den Benutzer sichtbaren `Solver`-Interface verbirgt sich ein Objekt vom Typ `GenericSolver`, dem über ein Templateparameter ein `Integrator` zugewiesen wird. Der `GenericSolver` führt nur Schritte auf hohem Abstraktionsniveau durch, die unabhängig von der Wahl des Verfahrens sind. So führt er beispielsweise Buch über die bereits gefundenen Eigenwerte und Eigenfunktionen. Die Energieeigenwerte ermittelt er, indem er vom `Integrator` die Integration der Schrödinger-Gleichung für einen Energiewert anfordert und dann entscheidet, ob die zurückgelieferte bessere Schätzung für den Eigenwert plausibel ist und mit der Zahl der Nullstellen in Einklang steht. Andernfalls wird der nächste Schätzwert mit einem Bisektionsverfahren bestimmt.

Die von `Integrator` abgeleiteten Klassen führen die eigentlichen Iterationsschritte nach dem renormalisierten NUMEROV-Algorithmus durch und erzeugen die Wellenfunktionen, für jedes auswählbare Verfahren gibt es hier eine Unterklasse. `TwoSideIntegrator` fasst die Erzeugung der Wellenfunktion für die Integration von zwei Seiten zusammen. Im Fall eines symmetrischen Potentials werden die speziellen, von `SymmetricInitializer1` und `2` vorgegebenen Anfangsbedingungen berücksichtigt.

In den anderen Fällen benutzen die `Integrator`-Objekte eine beliebige von

Initializer abgeleitete Klasse als Template-Parameter, die die Anfangsbedingungen vorgibt. **ApproxInitializer** und **TrafoInitializer** fassen einige Funktionen zusammen, die in den jeweiligen abgeleiteten Klassen identisch wären. Ein Spezialfall ist der **RadialInitializer**, der eine andere Initialisierungs-klasse als Templateparameter benötigt (für die Initialisierung auf der rechten Seite beim Matchingverfahren).

4.3 Bedienung der graphischen Oberfläche

Die Gestaltung der graphischen Benutzeroberfläche der Komponente **tisesQt** ist in Abb. 4.3 zu sehen. Auf der rechten Seite kann man die zu benutzenden Verfahren wählen und die Parameter einstellen. Die Größen **x_min** und **x_max** geben dabei nur die Größe des zu zeichnenden Bereichs an und haben keinen Einfluss auf die Berechnungen.

Unterhalb dieser Einstellung können die Konstanten angegeben oder entfernt werden, links unten kann man Parameter hinzufügen oder ihre aktuelle Belegung einstellen.

Rechts unten kann schließlich der Ausdruck für das Potential in Abhängigkeit von den Parametern, Konstanten und der Ortsvariablen **x** eingegeben werden. Dabei stehen die üblichen Rechenoperationen **+**, **-**, *****, **/** und **^**, aber auch Vergleichsoperatoren, eingebaute Funktionen wie **sin** und der Absolutbetrag **abs** und alle weiteren in arithmetischen Ausdrücken in C++-Syntax verwendbaren Operatoren zur Verfügung. Dazu gehört auch der ternäre Operator **? :**, der beispielsweise im Ausdruck **»abs(x)<L/2 ? 0 : V0«** zur Erzeugung eines Potentialtopfes der Höhe **V0** genutzt werden kann. Zur Auswertung dieses Ausdrucks wird die freie Bibliothek **muParser** benutzt.

Die im Evaluationskapitel verwendeten Beispieldaten können auch direkt ausgewählt werden. Zudem kann ein analytischer Ausdruck für die Energie in Abhängigkeit von der Quantenzahl **n** angegeben werden, um die Ergebnisse hiermit zu vergleichen.

Klickt man nun auf „Berechnen“, werden das Potential sowie die Wellenfunktionen auf Höhe der zugehörigen Eigenenergie im Feld links oben dargestellt. Mit dem benachbarten Regler lässt sich die Normierung der Wellenfunktionen variieren. Die erhaltenen Eigenwerte und Wellenfunktionen lassen sich mit dem Knopf rechts unten auch in Dateien schreiben, dabei enthält die Datei mit dem angegebenen Namen, z.B. »Morse«, die Quantenzahlen, Eigenwerte und ggf. die relativen Abweichungen von den analytischen ermittelten Werten. Für jeden Eigenwert wird zudem eine Datei angelegt, deren Name aus der gewählten Bezeichnung und der angehängten Quantenzahl besteht, z.B. »Morse_5«. Hier

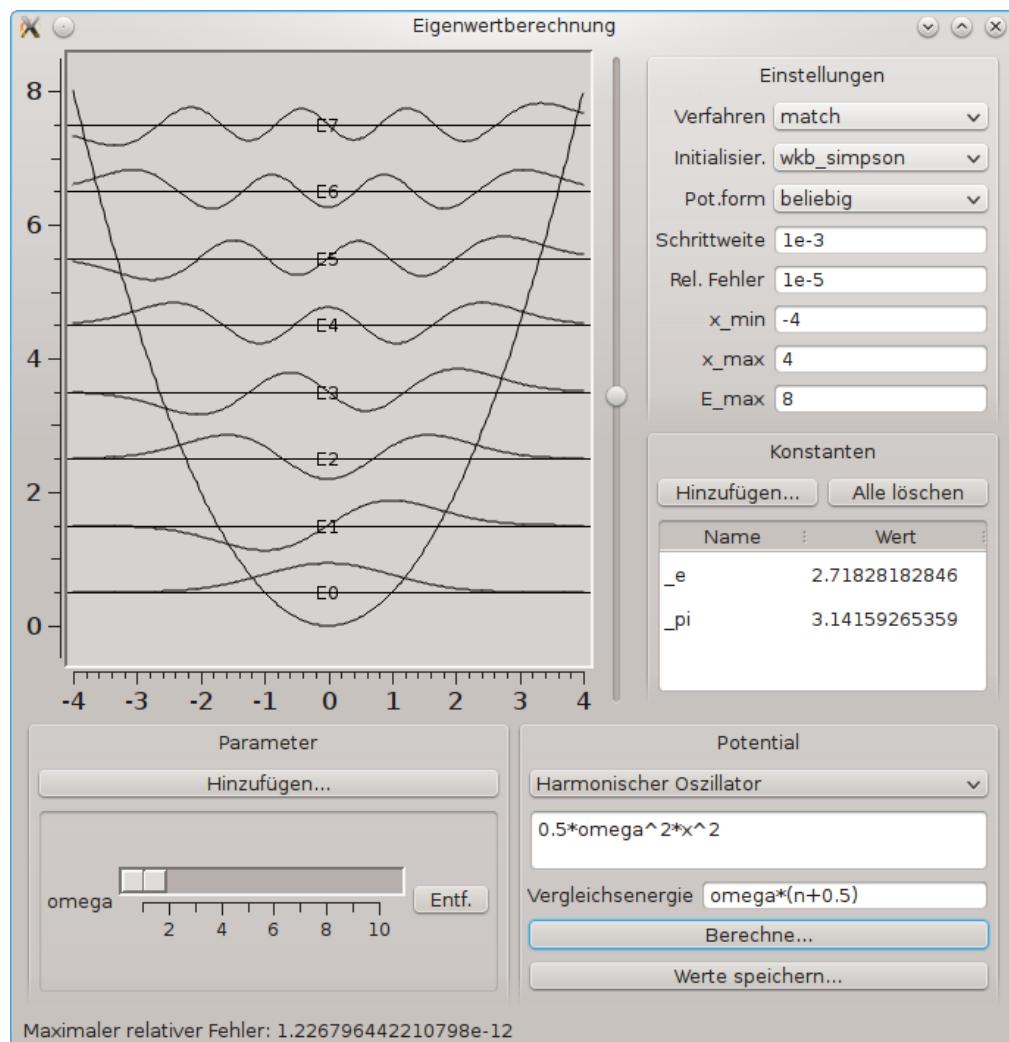


Abbildung 4.3: Bildschirmfoto der graphischen Oberfläche von `tisesQt`.

sind die Werte der Wellenfunktion an den Stützpunkten aufgelistet, um sie mit einem anderen Programm plotten oder weiterverarbeiten zu können.

5 Evaluation

In diesem Kapitel soll die Implementierung der verschiedenen Verfahren zur Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung getestet werden. Um die berechneten Energieniveaus einordnen zu können, werden einige der wenigen Potentiale benutzt, zu denen die analytische Lösung der Schrödinger-Gleichung bekannt ist. Dadurch können die numerisch ermittelten Werte mit den exakten verglichen werden.

5.1 Beispieldaten

An den folgenden Potentialen wird das Programm getestet. Sie unterscheiden sich im Wesentlichen durch ihr Konvergenzverhalten für betragsmäßig große x .

Die Herleitung der Eigenwerte und Eigenfunktionen der Potentiale ist nicht Gegenstand dieser Arbeit, sofern nicht anders angegeben, finden sich die Herleitungen in den Lehrbüchern zur Quantenmechanik, benutzt wurde vor allem [5]. Zu beachten ist, dass in dieser Darstellung die Einheiten $\hbar = m = 1$ verwendet werden.

5.1.1 Der Potentialtopf

Das wohl einfachste Beispiel für ein quantenmechanisches System ist der Potentialtopf:

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{falls } 0 < x < L \\ V_0, & \text{sonst} \end{cases}. \quad (5.1)$$

Dabei ist $V_0 > 0$ die Tiefe und $L > 0$ die Breite des Topfes. Einen analytischen Ausdruck für die Eigenwerte erhält man jedoch nur im Grenzwert $V_0 \rightarrow \infty$ eines unendlich hohen Potentials. Sie lauten dann:

$$E_n = \frac{\pi^2}{2L^2}(n+1)^2. \quad (5.2)$$

Auch die Wellenfunktionen lassen sich hier sehr einfach angeben, handelt es sich doch um Sinus-Funktionen, die gerade die Randbedingung des Verschwindens

am Rand des Topfes erfüllen:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{(n+1)\pi}{L}x\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots . \quad (5.3)$$

Um unendlichen Werten des Potentials begegnen zu können, ist eine Modifikation am Programm erforderlich, die sich auch sonst bei hohen Potentialwerten als hilfreich erweist. Im klassisch verbotenen Bereich ($V(x) > E$) wird die Größe T_i aus Abschnitt 3.2 positiv, doch wegen des sehr kleinen Faktors h^2 bleibt sie in der Regel deutlich kleiner als 1. Erst bei sehr großen Differenzen $V(x) - E$, wie sie natürlich im Fall $V(x) = \infty$ vorliegen, erreicht T_i den Wert 1. Doch in diesem Punkt hat die NUMEROV-Rekursionsformel einen Pol, für $T_i > 1$ ändert sich das Vorzeichen von U_i in Gleichung (3.11). Dieses Verhalten liefert keine korrekten Werte, es lässt sich allerdings beheben, indem U_i im Fall $T_i \geq 1$ auf ∞ gesetzt wird. Erzeugt man nun die Wellenfunktion aus dem klassisch erlaubten Bereich heraus, führt dies an der kritischen Stelle zu einem Verschwinden der Wellenfunktion, wie man es physikalisch erwarten würde (da die unendlich hohe Potentialbarriere nicht bewältigt werden kann).

5.1.2 Der harmonische Oszillatator

Ein noch analytisch lösbares aber zugleich in vielen Anwendungen als Näherung benutztes Potential ist der harmonische Oszillatator

$$V(x) = \frac{1}{2}\omega^2 x^2. \quad (5.4)$$

Wie beispielsweise in [5] hergeleitet, erhält man als Eigenwerte

$$E_n = \omega \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (5.5)$$

5.1.3 Das Pöschl-Teller-Potential

Von G. PÖSCHL und E. TELLER wurden in [6] eine Reihe von Potentialen vorgeschlagen, zu denen eine analytische Lösung der Schrödinger-Gleichung existiert. Hier wollen wir uns auf den bekanntesten Spezialfall beschränken, der auch in [7] vorgestellt wird. Das Potential lautet hier:

$$V(x) = -V_0 / \cosh^2 ax. \quad (5.6)$$

Der Verlauf ist auch in Abb. 5.1 zu sehen. Bemerkenswert ist, dass dieses Potential im Gegensatz zu den zuvor betrachteten beschränkt ist und so nur endlich viele Energieeigenwerte besitzt. Diese berechnen sich nach [7] zu

$$E_n = -\frac{a^2}{8} \left[-(1 + 2n) + \sqrt{1 + \frac{8V_0}{a^2}} \right]^2. \quad (5.7)$$

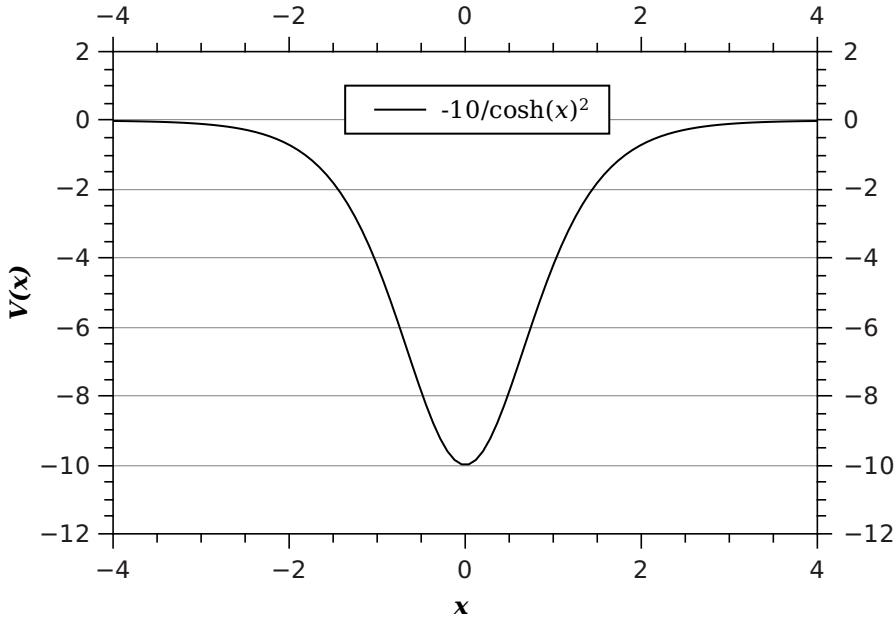


Abbildung 5.1: PÖSCHL-TELLER-Potential mit $V_0 = 10$ und $a = 1$.

5.1.4 Das Morse-Potential

Zur Beschreibung der Schwingung zweiatomiger Moleküle schlug PHILIP M. MORSE in [8] ein Potential vor, das sich später als ein Grenzfall der von PÖSCHL und TELLER behandelten Potentiale erwies. Es hat die Form

$$V(x) = -V_0(2 - e^{-ax})e^{-ax}. \quad (5.8)$$

An der Stelle $x = 0$ liegt ein Minimum der Tiefe $-V_0$ vor, in negative Richtung wächst das Potential exponentiell und für große positive x konvergiert es gegen 0 (vgl. Abb. 5.2). Als echt asymmetrisches Potential mit zwei grundverschiedenen asymptotischen Grenzwerten stellt das MORSE-Potential einen geeigneten Testfall dar.

Auch das MORSE-Potential ist analytisch lösbar. Für die Eigenwerte erhält man:

$$E_n = -V_0 + a\sqrt{2V_0}(n + 1/2) - \frac{a^2}{2}(n + 1/2)^2. \quad (5.9)$$

5.1.5 Das Coulomb-Potential

Als das typische Beispiel für ein Radialpotential betrachten wir das COULOMB-Potential, das bei der quantenmechanischen Beschreibung des Wasserstoffatoms

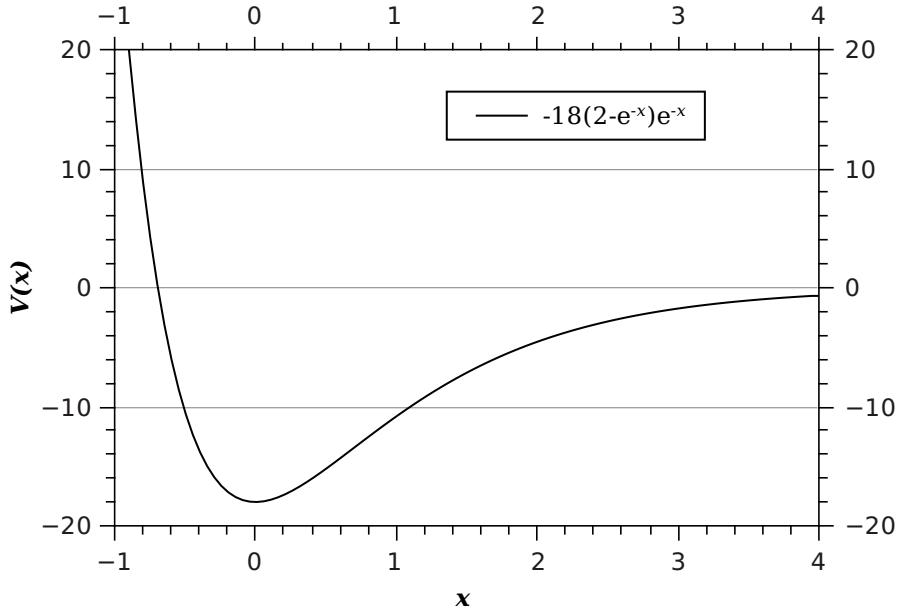


Abbildung 5.2: MORSE-Potential $V(x) = -V_0(2 - e^{-ax})e^{-ax}$ mit $V_0 = 18$ und $a = 1$.

vorkommt. Mit dem in 2.7 auftretenden zusätzlichen Term der Radialgleichung erhält man als effektives Potential

$$V_{\text{eff}}(r) = -\frac{\alpha}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} . \quad (5.10)$$

In den benutzten Einheiten würde α im Fall des Wasserstoffatoms der Feinstrukturkonstante entsprechen, doch auch andere Wahlen sind möglich.

Die Energieniveaus hängen im Fall des $1/r$ -Potentials nicht von der Quantenzahl l ab, sie lauten:

$$E_n = -\frac{\alpha^2}{2(n+1)^2} . \quad (5.11)$$

Der Ausdruck für die Wellenfunktionen hängt auch von l ab. Er ist kompliziert, aber lässt sich analytisch angeben als

$$u_{nl}(r) = rR_{nl}(r) = rN_{nl} (2\alpha r/(n+1))^l e^{-\alpha r/(n+1)} L_{n+l+1}^{2l+1}(2\alpha r/(n+1)) \quad (5.12)$$

mit dem Normierungsfaktor

$$N_{nl} = \sqrt{\frac{(n-l)!(2\alpha/(n+1))^3}{2(n+1)((n+l+1)!)^3}} \quad (5.13)$$

und den *zugeordneten Laguerrepolynomen*, die gegeben sind durch

$$L_r^s(t) = \left(-\frac{d}{dt} \right)^s e^t \left(\frac{d}{dt} \right)^r e^{-t} t^r. \quad (5.14)$$

Das COULOMB-Potential zeigt drei bisher noch nicht aufgetretene Besonderheiten, die bei der numerischen Behandlung besonderer Aufmerksamkeit bedürfen:

- Die Energien der gebundenen Zustände sind zwar durch 0 nach oben beschränkt, aber es gibt unendlich viele Eigenzustände. Gibt man als maximale Energie einen Wert > 0 an, benutzt das Programm zur Vermeidung von Endlosschleifen zwar eine minimal unter 0 liegende obere Schranke, doch kann es sehr lange dauern, bis alle Eigenwerte unterhalb von dieser gefunden werden. Da der Benutzer solche langen Laufzeiten durchaus in Kauf nehmen wollen könnte, wurde entschieden, die Verantwortung zur Wahl einer angemessenen Obergrenze bei ihm zu lassen.
- Im Fall $l = 0$ divergiert das Potential an der Stelle $x = 0$ gegen $-\infty$. Dies würde dem Programm keinen Anhaltspunkt für die untere Schranke der Energie liefern, sodass kein Startwert gewählt werden kann. Um dies zu umgehen, werden einfach alle unendlichen Werte bei der Suche nach dem Potentialminimum ignoriert. Die Werte an den Polen benachbarten Stellen sind zwar immer noch betragsmäßig sehr groß, aber endlich, sodass das Bisektionsverfahren in endlicher Zeit terminiert.
- Im Fall $l > 0$ divergiert das effektive Potential an der Stelle $x = 0$ gegen $+\infty$. Diese Tatsache wird vom Parser jedoch nicht erkannt, denn er führt keine komplizierte Grenzwertbetrachtung durch, sondern rechnet einfach $-1/0+1/0^2=-inf+inf=NaN$. Mit dem Ergebnis **NaN** (»Not a Number«) kann aber nicht mehr weitergerechnet werden, da **NaN** verknüpft mit einer anderen Zahl wieder **NaN** ergibt. Da dies jedoch ein Problem des Parsers ist und es eine sehr komplexe Aufgabe wäre, sämtliche Fälle dieser Art korrekt zu behandeln, liegt hier wiederum die Verantwortung beim Benutzer. Er kann hier entweder die Werte an kritischen Stellen mittels Fallunterscheidung manuell angeben oder das Potential direkt so schreiben, dass der Grenzwert korrekt berechnet werden kann. In diesem Fall wäre bspw. die Schreibweise

$$V_{\text{eff}}(x) = \frac{-\alpha + l(l+1)/(2r)}{r} \quad (5.15)$$

möglich, da die Berechnung dann (im Fall $\alpha = 1, l = 1$)

$$(-1+1/0)/0=(-1+inf)/0=inf/0=inf$$

liefert.

5.2 Vergleich der verschiedenen Verfahren

Bei zahlreichen Kombinationen von Iterationsverfahren, Bestimmung der Anfangswerte und Wahl der Parameter ist es weder besonders lehrreich noch in beschränkter Seitenzahl machbar, sämtliche Energiedaten und Wellenfunktionen zu den fünf Testpotentialen numerisch zu ermitteln und mit den analytischen Werten zu vergleichen. Drum wählen wir zunächst zu jedem Potential möglichst angemessene Werte für die Parameter und benutzen dann die jeweils einsetzbaren Lösungsverfahren zur Ermittlung der Energiedaten. Zur Beurteilung der Qualität dieser Ergebnisse reicht zunächst eine Kenngröße, nämlich die Maximumsnorm über die betragsmäßigen relativen Abweichungen von den analytisch ermittelten Eigenwerten. Dadurch wird jeweils der schlechteste Wert betrachtet, sodass evtl. ungeeignete Verfahren direkt auffallen.

Die Vorgabe für die relative Genauigkeit der Eigenwerte wird auf die Maschinengenauigkeit des verwendeten Datentyps (`double`, ca. 10^{-16}) gesetzt, sodass jedes Verfahren die unter den gegebenen Umständen »optimalen« Energiewerte findet.

Als weitere Kenngröße wird auch die Gesamtrechenzeit angegeben, um die Verfahren hinsichtlich ihrer Effizienz einordnen zu können. Die Rechenzeit kann beispielsweise beim Einsatz in der Simulation von Vielteichensystemen relevant werden, wenn Eigenwerte oder Wellenfunktionen zu leicht geänderten Potentialen immer wieder neu bestimmt werden müssen.

Die Messwerte sind in den Tabellen 5.1 bis 5.5 dargestellt.

Tabelle 5.1: Potentialtopf mit $L = 2\pi/\sqrt{2}$, $E_{\max} = 50$, $h = 10^{-4}$

Verfahren		Fehler	Zeit in s
Match	exp	5,27e-05	0,85
	wkb_trapez	5,27e-05	0,86
	wkb_simpson	5,27e-05	0,86
	trafo_tan	4,31e-05	2,77
	trafo_artanh	1,06e-04	1,53
	trafo_frac	2,35e-06	1,94
Shoot	exp	5,27e-05	3,27
	wkb_trapez	5,27e-05	3,16
	wkb_simpson	5,27e-05	3,18
	trafo_tan	4,31e-05	6,94
	trafo_artanh	1,06e-04	4,59
	trafo_frac	2,35e-06	5,64
Variation	exp	5,27e-05	6,20
	wkb_trapez	5,27e-05	6,17
	wkb_simpson	5,27e-05	6,19
	trafo_tan	4,31e-05	21,45
	trafo_artanh	1,06e-04	12,37
	trafo_frac	2,35e-06	15,67
Symm	alt	5,27e-05	1,27
	neu	7,69e-06	1,23

 Tabelle 5.2: harmonischer Oszillator mit $\omega = 1$, $E_{\max} = 20$, $h = 10^{-3}$

		Fehler	Zeit in s
Match	exp	3,43e-12	0,47
	wkb_trapez	3,43e-12	0,49
	wkb_simpson	3,43e-12	0,49
	trafo_tan	7,83e-11	1,01
	trafo_artanh	1,30e-11	0,54
	trafo_frac	1,38e-11	0,76
Shoot	exp	2,05e-12	1,65
	wkb_trapez	2,05e-12	1,65
	wkb_simpson	2,05e-12	1,62
	trafo_tan	7,83e-11	2,94
	trafo_artanh	1,30e-11	2,09
	trafo_frac	1,38e-11	2,53
Variation	exp	3,24e-12	1,38
	wkb_trapez	3,24e-12	1,38
	wkb_simpson	3,24e-12	1,38
	trafo_tan	7,83e-11	8,10
	trafo_artanh	1,30e-11	5,10
	trafo_frac	1,38e-11	6,39
Symm	alt	2,01e-12	0,53
	neu	3,39e-12	0,53

Tabelle 5.3: PÖSCHL-TELLER-Potential mit $V_0 = 36$, $a = 1$, $E_{\max} = -0,01$, $h = 3 \cdot 10^{-4}$

Verfahren		Fehler	Zeit in s
Match	exp	6,97e-09	0,58
	wkb_trapez	2,90e-11	0,58
	wkb_simpson	2,90e-11	0,58
	trafo_tan	4,94e-11	0,79
	trafo_artanh	7,42e-12	0,45
	trafo_frac	3,98e-12	0,58
Shoot	exp	3,45e-09	2,29
	wkb_trapez	3,17e-11	2,30
	wkb_simpson	3,17e-11	2,28
	trafo_tan	4,89e-11	2,79
	trafo_artanh	7,73e-12	1,84
	trafo_frac	3,83e-12	2,20
Variation	exp	6,97e-09	2,13
	wkb_trapez	2,90e-11	2,18
	wkb_simpson	2,90e-11	2,17
	trafo_tan	1,25e-01	7,05
	trafo_artanh	5,47e-01	3,97
	trafo_frac	5,50e-02	4,93
Symm	alt	2,30e-11	0,81
	neu	8,95e-12	0,83

Tabelle 5.4: MORSE-Potential mit $V_0 = 32$, $a = 1$, $E_{\max} = -2$, $h = 3 \cdot 10^{-4}$

Verfahren		Fehler	Zeit in s
Match	exp	1,78e-06	0,35
	wkb_trapez	2,90e-08	0,34
	wkb_simpson	2,90e-08	0,32
	trafo_tan	4,92e-11	0,38
	trafo_artanh	9,14e-12	0,29
	trafo_frac	1,00e-11	0,36
Shoot	exp	4,29e-12	1,35
	wkb_trapez	4,29e-12	1,37
	wkb_simpson	4,29e-12	1,31
	trafo_tan	4,93e-11	1,34
	trafo_artanh	8,80e-12	1,03
	trafo_frac	9,92e-12	1,21
Variation	exp	1,78e-06	1,06
	wkb_trapez	2,90e-08	1,04
	wkb_simpson	2,90e-08	1,06
	trafo_tan	4,91e-11	3,41
	trafo_artanh	9,18e-12	2,31
	trafo_frac	1,00e-11	2,88

Tabelle 5.5: COULOMB-Potential mit $a = 8$, $E_{\max} = 0.5$, $h = 5 \cdot 10^{-4}$

Verfahren		$l = 0$		$l = 1$	
		Fehler	Zeit in s	Fehler	Zeit in s
Match	exp	1,06e-05	0,28	2,34e-09	0,47
	wkb_trapez	1,06e-05	0,28	1,56e-09	0,45
	wkb_simpson	1,06e-05	0,29	1,56e-09	0,45
Shoot		1,06e-05	0,73	1,56e-09	1,07
	exp	2,49e+02	0,83	2,34e-09	1,30
	wkb_trapez	2,49e+02	0,84	1,56e-09	1,36
Variation	wkb_simpson	2,49e+02	0,82	1,56e-09	1,39
		$l = 2$		$l = 3$	
		Fehler	Zeit in s	Fehler	Zeit in s
	2,67e-09	0,41	4,73e-09	0,29	1,08e-08
	2,65e-10	0,43	4,96e-10	0,31	1,18e-09
	2,65e-10	0,43	4,96e-10	0,31	1,18e-09
	7,68e-12	0,73	1,61e-11	0,61	1,05e-11
	2,67e-09	1,02	4,73e-09	0,93	1,08e-08
	2,65e-10	1,10	4,96e-10	0,91	1,18e-09
	2,65e-10	1,10	4,96e-10	0,91	1,18e-09
		$l = 4$			
		Fehler	Zeit in s	Fehler	Zeit in s
2,67e-09	0,23	1,08e-08	0,23	1,08e-08	
	2,65e-10	0,24	1,18e-09	0,24	1,18e-09
	2,65e-10	0,24	1,18e-09	0,24	1,18e-09
	7,68e-12	0,47	1,05e-11	0,47	1,05e-11

5.2.1 Diskussion

Vergleicht man die Messwerte untereinander, lassen sich unabhängig vom Testpotential folgende Aussagen machen:

- Die drei Näherungsverfahren für das Potential im klassisch verbotenen Bereich (exp, wkb_trapez, wkb_simpson) unterscheiden sich nicht hinsichtlich Genauigkeit und Laufzeit. Nur wenn das Potential für betragsmäßig große x gegen einen endlichen Wert konvergiert, liefert die WKB-Näherung bessere Ergebnisse als die exponentielle Abschätzung. Der zusätzliche Rechenaufwand für die WKB-Näherung schlägt sich nicht in der Gesamtauflaufzeit nieder, da diese Rechnung nur zu Beginn jeder Iteration ein oder zwei Mal durchgeführt wird und gegenüber den vielen Iterationsschritten vernachlässigbar ist.

Bei der WKB-Näherung spielt es keine Rolle, welches Integrationsverfahren benutzt wird. Daher sollte man auf die einfache Trapezregel zurückgreifen.

Fazit: Zur Annäherung der Wellenfunktion im klassisch verbotenen Bereich ist die WKB-Näherung in Kombination mit der Trapezregel am besten geeignet.

- Vergleicht man die drei Transformationsverfahren untereinander, gibt es hinsichtlich der Genauigkeit keine großen Unterschiede, doch schneidet die Tangens-Transformation in den meisten Fällen etwas schlechter als die beiden anderen Transformationen ab. Es ist nicht vollständig auszuschließen, dass dies auf eine ungünstige Wahl der Parameter zurückzuführen ist. Verglichen mit den anderen Methoden liefern die Transformationsansätze mal bessere, mal schlechtere Ergebnisse. Auf eine Ursache hierfür werden wir weiter unten noch genauer eingehen.

Deutlicher sind die Unterschiede in der Laufzeit, hier ist in allen Fällen die Tangens-Transformation mit deutlichem Abstand am langsamsten und die artanh-Transformation am schnellsten. Das liegt an dem unterschiedlichen Berechnungsaufwand für die Transformationsvorschriften, der sich sehr stark auf die Gesamlaufzeit auswirkt, da die Transformation des Potentials in jedem einzelnen Schritt der Iteration durchgeführt werden muss. Aus diesem Grund weisen die Transformationen auch meist höhere Laufzeiten als die Approximationsansätze auf. Durch geschickte Umformulierung der Ausdrücke oder Tabellierung bestimmter Werte ließe sich der Aufwand vielleicht noch weiter reduzieren.

Fazit: Von den verschiedenen Transformationsansätzen lässt sich keiner klar als »der beste« bezeichnen, doch in der vorliegenden Implementierung bietet die artanh-Transformation die besten Eigenschaften. Die Transformation des Potentials stellt eine brauchbare Alternative zu den Näherungen im klassisch verbotenen Bereich dar.

- Im Vergleich von Matching- und Schießverfahren gibt es nicht immer signifikante Unterschiede, doch besonders im Fall von MORSE-Potential und COULOMB-Potential ab $l = 2$ liefert das Schießverfahren um mehrere Größenordnungen bessere Ergebnisse. Dies geschieht allerdings auf Kosten der Laufzeit, die in allen Fällen größer als unter Verwendung des Matchingverfahrens ist.

Die besseren Ergebnisse des Schießverfahrens lassen sich damit erklären, dass dem Schießverfahren ein nach rechts offener Bereich zur Verfügung steht, während das Matchingverfahren auf einen bestimmten Bereich der x -Achse beschränkt bleibt. Dadurch hat es Raum für mehr Iterationen und kann so genauere Ergebnisse liefern. Der Mehraufwand für den größeren Iterationsbereich wird allerdings größtenteils wieder dadurch kompensiert, dass das Schießverfahren in großen Entfernung vom Eigenwert auch direkt abbrechen kann, sobald die Wellenfunktion divergiert oder zu viele Knoten auftreten, während das Matchingverfahren in solchen Fällen immer entlang des gesamten Bereiches iteriert. Die hohe Laufzeit kommt hingegen dadurch zu Stande, dass das Schießverfahren insgesamt deutlich mehr Iterationen braucht, in Ermangelung einer guten Methode zur Fehlerabschätzung muss auf das langsame Bisektionsverfahren zurückgegriffen

werden. **Fazit:** Das Schießverfahren kann unter Umständen genauere Ergebnisse liefern, braucht dafür aber auch länger.

- Das Variationsverfahren als eine Variante des Matchingverfahrens mit einer ausgefeilten Methode zur Suche eines neuen Schätzwertes für die Energie sollte eigentlich ähnliche Ergebnisse wie das Matchingverfahren liefern, während man sich eine bessere Laufzeit erhofft. Allerdings scheitert das Verfahren mit deutlich abweichenden Ergebnissen unter Verwendung der Transformationen mit Anwendung auf das PÖSCHL-TELLER-Potential und im Fall $l = 0$ des COULOMB-Potentials. Hinzu kommt eine um ein Vielfaches schlechtere Laufzeit, sodass man ohne Weiteres sagen kann, dass die Erwartungen nicht erfüllt wurden.

Ursache für die hohe Laufzeit ist die zusätzlich notwendige Integration der gesamten Wellenfunktion nach der Iteration zu einem Energiewert. Im Rahmen des renormalisierten NUMEROV-Verfahrens wird die Wellenfunktion nicht explizit erzeugt, sodass hierfür zusätzlicher Aufwand notwendig ist, der jeweils in der Größenordnung der Zahl der Stützstellen liegt. Das in »Match« benutzte Sekantenverfahren hat hingegen nur konstanten Aufwand zur Schätzung eines neuen Energiewertes. Dadurch können zwar nicht ganz so viele Iterationen eingespart werden wie mit dem Variationsverfahren, doch ist der dazu notwendige Mehraufwand unverhältnismäßig.

Womöglich lässt sich das Variationsverfahren noch effizienter implementieren, indem man wieder auf den »normalen« NUMEROV-Algorithmus zurückgreift und auf die Vorteile des renormalisierten verzichtet, doch in der vorliegenden Version ist es auch nicht geeignet, die Bisektion im Shoot-Verfahren zu ersetzen, da selbst dessen Laufzeit in den meisten Testfällen geringer ist.

Fazit: In der hier implementierten Version bietet das Variationsverfahren keine Vorteile gegenüber den anderen Verfahren.

- Im Vergleich der beiden Verfahren zur Wahl der Startbedingungen bei symmetrischen Potentialen lässt sich mit den beschränkten Daten kein Sieger ermitteln. In zwei von drei Fällen ist das Ergebnis des neuen Verfahrens um fast eine Größenordnung besser, im dritten Fall jedoch liegt die alte Methode vorne.

Verglichen mit den anderen Methoden bei symmetrischen Potentialen gehören Ergebnisse immer mit zu den besten, jedoch werden ähnlich gute Ergebnisse immer auch mit anderen Methoden erzielt. Die explizite Ausnutzung der Symmetrie bringt also erstaunlicherweise keinen klaren Vorteil.

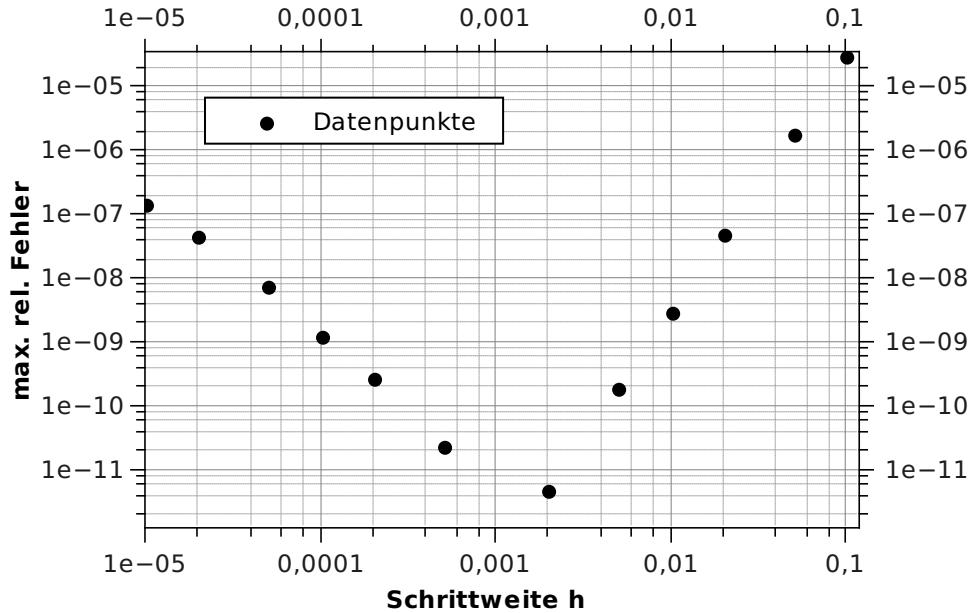


Abbildung 5.3: Abhängigkeit des maximalen relativen Fehlers von der Schrittweite h beim Oszillatoppotential ($\omega = 1$).

Fazit: Die Qualität der mit allgemeinen Methoden erzielten Ergebnisse reicht an die Werte heran, die mit auf symmetrische Potentiale optimierten Verfahren erlangten wurden.

Von den einzelnen Potentialen ist der unendliche Potentialtopf erwähnenswert, da hier sämtliche Ergebnisse um mehrere Größenordnungen schlechter sind als bei den anderen Potentialen. Die unendlich hohe Potentialwand führt hier zu einer Unstetigkeit der ersten Ableitung der Wellenfunktion, die durch den diskretisierten Definitionsbereich nicht wiedergegeben werden kann. Dies führt zu einer empfindlichen Abhängigkeit der Ergebnisse von den Parametern, so können bspw. kleine Änderungen der Schrittweite eine Änderung des Fehlers um mehrere Größenordnungen zur Folge haben.

Ein ähnlicher Effekt zeigt sich beim COULOMB-Potential im Fall $l = 0$. Hier liegt ein negativer Pol des Potentials im Ursprung vor, der die korrekte Berechnung der Eigenfunktionen stößt. Der positive Pol für $l > 0$ stößt die Berechnung nicht in diesem Maße, die Qualität der Ergebnisse nimmt bis $l = 2$ zu.

5.2.2 Einfluss der Schrittweite

Einer der dem Benutzer überlassenen Parameter ist die Schrittweite h . Um die Abhängigkeit der Ergebnisse hiervon darzustellen, ist in Abb. 5.3 exemplarisch

der maximale relative Fehler beim Oszillatorenpotential in Abhängigkeit von der Schrittweite aufgetragen. Benutzt wurden die Werte $\omega = 1$ und $E_{\max} = 8$, eine Vorgabe für den relativen Fehler von 10^{-15} und das Matchingverfahren mit wkb_trapez-Initialisierung.

Wie im doppelt-logarithmisch skalierten Graph deutlich zu erkennen ist, fällt der Fehler zunächst mit abnehmender Schrittweite, nimmt nach Erreichen eines Minimums allerdings wieder zu. Somit gibt es eine hinsichtlich Genauigkeit des Ergebnisses optimale Schrittweite. Spielt die Laufzeit eine Rolle, wäre das ein Grund, Schrittweiten oberhalb der optimalen zu wählen.

Die Zunahme des Fehlers für noch kleinere h lässt sich dadurch erklären, dass bei immer kleineren Schritten nur kleine Veränderungen auftreten, die im »numerischen Rauschen« von Rundungsfehlern untergehen.

Wie man aus dem Graphen abliest, erreicht man mit der Verbesserung der Schrittweite um eine Größenordnung ein Absenken des Fehlers um vier Größenordnungen, also ist dieser proportional zu h^4 . Dies ist kein Widerspruch zum NUMEROV-Algorithmus, da hier in jedem einzelnen Schritt ein Fehler von $\mathcal{O}(h^6)$ auftritt, für den Fehler der gesamten Wellenfunktion gelten andere Gesetze.

Untersucht man andere Potentiale, stellt sich heraus, dass eine ähnliche Kurve entsteht, das Minimum jedoch an einer anderen Stelle liegt. Somit ist es ohne Vorwissen über die korrekten Lösungen nicht unmittelbar möglich, die optimale Schrittweite maschinell zu bestimmen. Womöglich bietet die grobe Potentialform Anhaltspunkte für die Wahl der Schrittweite, doch eine genauere Untersuchung geht über den Rahmen dieser Arbeit hinaus.

5.2.3 Die Wahl der maximalen Energie

Betrachten wir das PÖSCHL-TELLER-Potential, das für betragsmäßig große x gegen 0 konvergiert. Hier hat die Wahl der Obergrenze für die Energie einen deutlichen Einfluss auf die Qualität der Ergebnisse, auch wenn die Eigenwerte in allen Fällen unterhalb dieser Grenze liegen. Die Obergrenze wird nämlich benutzt, um den *klassisch erlaubten Bereich* des Potentials zu bestimmen. Dieser ist definiert als das größte Intervall, in dem das Potential nicht höher als die Energie ist. Nähert sich die Energieobergrenze also immer mehr der 0 an, wird der klassisch erlaubte Bereich des PÖSCHL-TELLER-Potentials immer größer.

Dies hat direkten Einfluss auf die verschiedenen Methoden zur Anfangswertbestimmung. Für die Verfahren, die einen Näherungswert im klassisch verbotenen Bereich bestimmen, wird dieser um so genauer, je weiter er vom Zentrum des Potentials entfernt ist. Hier sind also hohe Werte von E_{\max} günstiger (wenn man von der Rechenzeit absieht). Anders sieht es bei den Transformationsverfahren aus. Hier wird der klassisch erlaubte Bereich auf das Intervall $[-1/2, 1/2]$

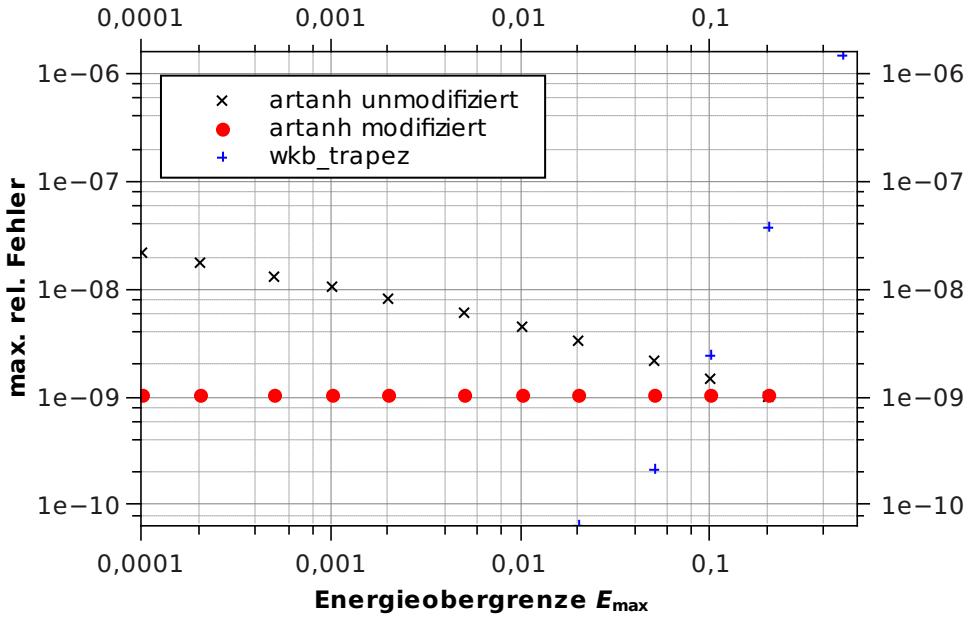


Abbildung 5.4: Abhängigkeit des maximalen relativen Fehlers von der Energieobergrenze E_{\max} beim PÖSCHL-TELLER-Potential ($V_0 = 36$, $a = 1$).

abgebildet. Je größer dieser Bereich wird, desto kleiner wird also das Bild des Bereichs, indem die Wellenfunktion die stärksten Änderungen aufweist. Bei konstanter Zahl an Stützstellen im Intervall $[-1, 1]$ würde die effektive Schrittweite im »spannenden« Bereich der Wellenfunktion also immer mehr abnehmen.

Um diesem Effekt entgegenzuwirken, wird deshalb auch die Schrittweite mitskaliert, indem die Zahl der Stützstellen konstant gehalten wird. So haben beide Verfahren die gleichen Voraussetzungen.

Am Beispiel des PÖSCHL-TELLER-Potentials (mit $V_0 = 36$, $a = 1$, $h = 10^{-3}$) sind maximalen relativen Fehler in Abhängigkeit von der Energieobergrenze in Abb. 5.4 dargestellt. Das erwartete Verhalten ist deutlich zu erkennen. Beim modifizierten artanh-Verfahren (mit Skalierung der Schrittweite) bleibt der Fehler über den gesamten Messbereich konstant.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurden verschiedene Kombinationen von Verfahren und Ansätzen entwickelt, um die stationäre Schrödinger-Gleichung zu beliebigen Potentialen zu lösen. Bei der nachträglichen Beurteilung hat sich herausgestellt, dass die beiden grundlegenden Vorgehensweisen, das Schießverfahren und das Matchingverfahren, vergleichbar gute Ergebnisse abliefern. Während das Schießverfahren in manchen Situationen bessere Ergebnisse liefert, erlaubt das Matchingverfahren eine kürzere Laufzeit des Programms. Das ist vor allem in Hinblick auf den möglichen Einsatz in Simulationen von komplexen Vielteilchensystemen ein wichtiges Merkmal. Das Variationsverfahren zur Schätzung eines besseren Energieniveaus hat sich trotz schneller Konvergenz wegen des unverhältnismäßigen Mehraufwands zur Integration der Wellenfunktion nicht bewährt.

Die beiden Methoden zur Umgehung des Problems der Anfangswerte im Unendlichen zeigen gute Ergebnisse. Mit der WKB-Näherung lassen sich gute Näherungen für die Wellenfunktionen im klassisch verbotenen Bereich des Potentials finden, dabei ist das einfache Trapezverfahren zur numerischen Integration ausreichend. Auch die Transformation des Potentials auf einen endlichen Definitionsbereich ergibt gute Resultate. Die verschiedenen Transformationen zeigen dabei unterschiedliches Verhalten, doch lässt sich keine Transformation eindeutig als die beste bezeichnen. Die geringste Laufzeit in Kombination mit guten Ergebnissen wird durch Verwendung des Areatangens hyperbolicus erreicht.

Im Vergleich mit den speziellen Ansätzen für symmetrische Potentiale weisen die allgemeinen Verfahren höchstens geringfügig größere Abweichungen von den analytisch ermittelten Werten auf, was ein Hinweis darauf ist, dass bessere allgemeine Wahlen der Anfangswerte kaum möglich sind. Die neue Methode zur Wahl der Anfangswerte bei symmetrischen Potentialen liefert im Mittel leicht bessere Werte und besitzt den Vorteil einer deutlich einfacheren Herleitung und Implementierung.

Eine Erweiterung der hier vorgestellten Ergebnisse und des Programms ist in vielfältiger Hinsicht möglich. Das Programm kann um weitere Verfahren und neue Kombinationen ergänzt werden, ebenso könnten Algorithmen zur besseren Schätzung der jetzt noch dem Benutzer überlassenen Parameter, insbesondere der Schrittweite, entwickelt werden. Auch bei der Gestaltung der Oberfläche kann man noch zusätzliche Funktionen einbauen, beispielsweise zur intelligenten Wahl des dargestellten Ausschnitts des Energiespektrums oder zur au-

tomatischen Skalierung der dargestellten Wellenfunktion, sodass sie sich nicht überschneiden. Denkbar wäre auch eine Anpassung des Verfahrens an die Anforderung, die Energiewerte zu einer Reihe von Potentialen zu bestimmen, die sich nur durch geringe Änderungen eines Parameters unterscheiden. Dann sind die Eigenenergien zu einem Wert des Parameters gute Schätzungen für einen anderen, nicht weit entfernten Wert des Parameters. Durch Ausnutzung dieser Tatsache könnte man sich einige Iterationen zu Beginn ersparen.

Literatur

1. Papenfort, L. J. *Numerische Lösung der Schrödinger-Gleichung mit dem Numerov-Verfahren* Bachelorarbeit (WWU Münster, 2011).
2. Blatt, J. M. Practical Points Concerning the Solution of the Schrödinger Equation. *J. Comp. Phys.* **1**, 382–396 (1967).
3. Johnson, B. R. New numerical methods applied to solving the one-dimensional eigenvalue problem. *J. Chem. Phys.* **67**, 4086–4093 (1977).
4. Wenzel, G. Eine Verallgemeinerung der Quantenbedingungen für die Zwecke der Wellenmechanik. *ZS. f. Phys.* **38**, 518–529 (1926).
5. Münster, G. *Quantentheorie* (De Gruyter, 2010).
6. Pöschl, G. & Teller, E. Bemerkungen zur Quantenmechanik des anharmonischen Oszillators. *Z. Physik* **83**, 143–151 (1933).
7. Landau, L. & Lifshitz, E. *Quantum Mechanics: Non-relativistic Theory* (Pergamon Press, 1977).
8. Morse, P. M. Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels. *Phys. Rev.* **34**, 57–64 (1929).