

Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Institut für Theoretische Physik
Bachelorarbeit im Fach Physik
Betreut von Prof. Dr. Gernot Münster und Priv.-Doz. Dr. Jochen Heitger

Anwendung des Ritzschen Variationsverfahrens auf das Manning-Potenzial

eingereicht von Thomas Plenter

Juli 2017

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Allgemeine physikalische Eigenschaften von symmetrischen Doppelmuldenpotenzialen	1
1.2 Das Ammoniakmolekül	2
2 Das Manning-Potenzial	3
2.1 Charakteristika	3
2.2 Umformung	4
3 Anwendung des Ritzschen Variationsverfahrens	6
3.1 Erläuterung des Verfahrens:	6
3.2 Auswahl der Testfunktionen und Einteilung in Normierungs-, Impuls- und Potenzialterm	7
3.3 Beschreibung des Programms zur Berechnung der Energien	8
4 Ergebnisse und Vergleiche	11
4.1 Vergleich mit den Ergebnissen von Stephan Bröker	11
4.2 Vergleich mit Christiansen und Cunha	16
4.3 Untersuchung des Einflusses der Potenzialtiefe	17
4.4 Untersuchung zum Ammoniak-Molekül	21
5 Allgemeine Schlussfolgerungen und Ausblick	26
6 Anhang	30

1 Einleitung

Es geht in dieser Arbeit darum, das Manning-Potenzial mit Hilfe des Ritzschen Variationsverfahrens zu untersuchen, indem Näherungen für die Energieeigenwerte des Grundzustands und des ersten angeregten Zustands mit Hilfe eines für die Arbeit geschriebenen Computerprogramms berechnet werden. Das Manning Potenzial gehört zur Familie der Doppelmuldenpotenziale. Diese zeichnen sich durch zwei Minima aus, die durch eine Potenzialbarriere getrennt werden. Das Manning-Potenzial sowie alle anderen Doppelmuldenpotenziale, die in dieser Arbeit Erwähnung finden, sind zudem um den Ursprung symmetrisch. Doppelmuldenpotenziale finden in der Molekülphysik vielfache Anwendungen. Für diese Arbeit spielt insbesondere die Anwendung auf das Ammoniakmolekül eine Rolle.

Im Folgenden werden Energien fast ausschließlich in eV angegeben. In der Molekülphysik ist es aber teilweise üblich, die der Energie entsprechende Wellenzahl $1/\lambda$ in der Einheit cm^{-1} anzugeben. Im Anhang befindet sich eine Tabelle mit den Umrechnungsfaktoren der verschiedenen Einheiten, sowie der für diese Arbeit notwendigen Naturkonstanten.

1.1 Allgemeine physikalische Eigenschaften von symmetrischen Doppelmuldenpotenzialen

Da die in dieser Arbeit erwähnten Doppelmuldenpotenziale symmetrisch sind, ist klar, dass auch das Betragsquadrat jedes Eigenzustands $|\Psi_n|^2$ symmetrisch ist, was bedeutet, dass die Eigenzustände entweder symmetrisch oder antisymmetrisch sein müssen. Nach dem Knotensatz [1] hat der n -te stationäre Zustand eines stetigen Potenzials n Schnitstellen mit der x -Achse (Knoten). Hieraus folgt also, dass der Grundzustand keinen, der erste angeregte Zustand einen, usw., Knoten hat. Für ein symmetrisches Potenzial ergibt sich somit, dass der Grundzustand Ψ_0 symmetrisch und der erste angeregte Zustand Ψ_1 antisymmetrisch sein muss.

Für ein Doppelmuldenpotenzial ist weiter zu erwarten, dass das Betragsquadrat der unteren beiden Wellenfunktionen je ein Maximum in den Mulden besitzt. Diese Eigenschaften werden bei der Wahl der Testfunktionen zu berücksichtigen sein.

Von besonderem Interesse ist bei Doppelmuldenpotenzialen die Energieaufspaltung der unteren beiden Energieniveaus $\Delta E = E_1 - E_0$. Diese hängt eng mit der Tunnelwahrscheinlichkeit durch die Barriere zusammen. Für die Frequenz, mit der ein Teilchen zwischen den Mulden hin- und herläuft gilt:

$$\omega = \frac{\Delta E}{\hbar} \quad [2] \quad (1.1)$$

Beim Ammoniak-Maser wird zB. genau diese Schwingung, bei der ein Stickstoffatom durch eine aus Wasserstoffatomen aufgespannte Ebene tunnelt, zur Anregung genutzt.

1.2 Das Ammoniakmolekül

Ein Ammoniakmolekül besteht aus drei Wasserstoffatomen und einem Stickstoffatom. Die Atome bilden eine Pyramide mit dreieckiger Grundfläche, welche aus den drei Wasserstoffatomen gebildet wird. Dies ist schematisch in Abbildung 1 (links) dargestellt. Die entscheidende Größe ist hier die Entfernung x des Stickstoffatoms zur Grundfläche der Pyramide. Um das Problem im Rahmen der eindimensionalen Quantenmechanik zu behandeln, wird dem System ein effektives Potenzial $V(x)$ zugeordnet.

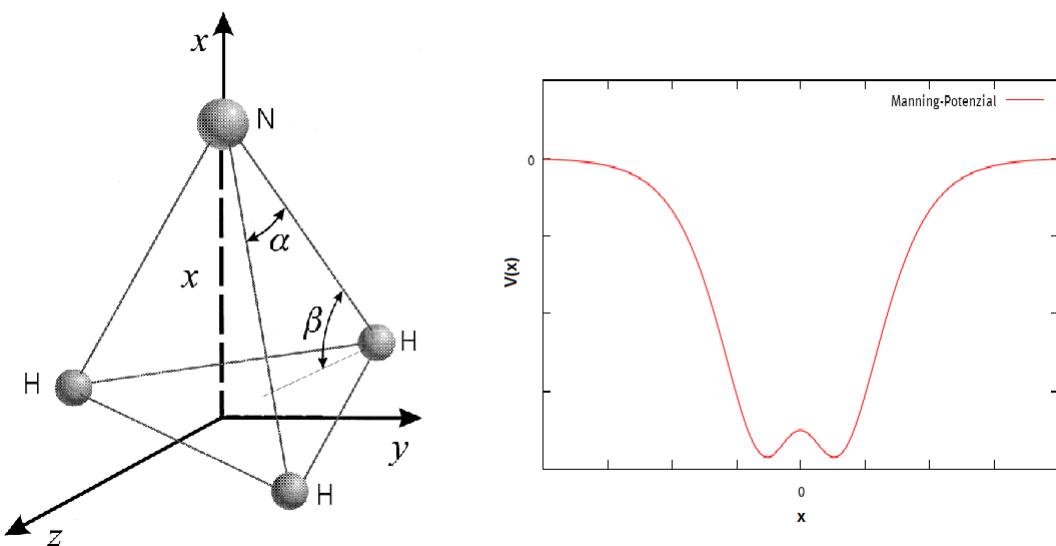


Abbildung 1: Links: Darstellung des Ammoniakmoleküls[3], rechts: beispielhaftes Manning-Potenzial.

Da es für das Stickstoffatom offenbar am günstigsten ist, sich auf einer oder der anderen Seite der Grundfläche aufzuhalten, hat das Potenzial hier Minima bei $x = \pm a$ und somit eine Doppelmuldengestalt. Das Stickstoffatom aus dem Molekül zu entfernen, erfordert natürlich auch Energie, da es durch die Van-der-Waals-Kräfte an die Wasserstoffatome gebunden ist. Mit größerer Entfernung nimmt der Einfluss der Van-der-Waals-Kräfte ab, bis das Molekül dissoziiert. Für zunehmende Werte von x besitzt das Potenzial somit zuerst einen steilen Anstieg und flacht mit größerer Entfernung ab. Das Manning-Potenzial [4] erfüllt diese Eigenschaften und ist ebenfalls in Abbildung 1 (rechts) dargestellt.

2 Das Manning-Potenzial

Das Manning-Potenzial ist gegeben durch

$$V(x) = -C \operatorname{sech}^2\left(\frac{x}{2\rho}\right) + D \operatorname{sech}^4\left(\frac{x}{2\rho}\right). \quad (2.1)$$

Der Skalierungsparameter der Dimension Länge ρ streckt bzw. staucht das Potenzial entlang der x -Achse. Die beiden Parameter C und D besitzen die Dimension Energie und können bei gegebener Potenzialtiefe, Barrierenhöhe und Position der Minima bestimmt werden.

2.1 Charakteristika

Sind C und D positiv und gilt die Bedingung $\frac{C}{2} < D < C$, so nimmt das Potenzial die Doppelmuldengestalt in Abbildung 1 an. Das Potenzial wird somit durch die Position der Minima bei $x = \pm a$, die Potenzialtiefe $V_a := V(\pm a)$, sowie den Wert des Potenzials bei der Barriere $V_0 := V(0)$ charakterisiert:

$$V_0 = -C + D \quad (2.2)$$

$$a = 2\rho \operatorname{arcosh}\left(\sqrt{\frac{2D}{C}}\right) \quad (2.3)$$

$$V_a = -\frac{C^2}{4D} \quad (2.4)$$

Andersherum lassen sich bei bekannten V_0 , a und V_a die freien Parameter C , D und ρ bestimmen:

$$D = -2V_a + V_0 + 2\sqrt{V_a^2 - V_a V_0} \quad (2.5)$$

$$C = -2V_a + 2\sqrt{V_a^2 - V_a V_0} \quad (2.6)$$

Das ist das Ergebnis einer quadratischen Gleichung, wobei die Lösung mit negativer Wurzel nicht gilt, weil dann die Bedingung $\frac{2D}{C} > 1$ nicht erfüllt wäre und es somit bei V_a keine Extremstelle gäbe.

Für ρ gilt

$$\rho = \frac{a}{2 \operatorname{arcosh}\left(\sqrt{\frac{2D}{C}}\right)}. \quad (2.7)$$

2.2 Umformung

Für die Schrödinger-Gleichung ergibt sich

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} - C \operatorname{sech}^2 \left(\frac{x}{2\rho} \right) + D \operatorname{sech}^4 \left(\frac{x}{2\rho} \right) \right] \varphi(x) = E \varphi(x). \quad (2.8)$$

Durch eine neue Skalierung $\tilde{x} = \frac{x}{2\rho}$ lässt sich das schreiben als:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\mu\rho^2} \frac{d^2}{d\tilde{x}^2} - C \operatorname{sech}^2(\tilde{x}) + D \operatorname{sech}^4(\tilde{x}) \right] \tilde{\varphi}(\tilde{x}) = E \tilde{\varphi}(\tilde{x}). \quad (2.9)$$

Dies wiederum lässt sich zu

$$\underbrace{\left[-\frac{d^2}{d\tilde{x}^2} \underbrace{-C' \operatorname{sech}^2(\tilde{x}) + D' \operatorname{sech}^4(\tilde{x})}_{=: \tilde{V}(\tilde{x})} \right]}_{=: \tilde{H}} \tilde{\varphi}(\tilde{x}) = \epsilon \tilde{\varphi}(\tilde{x}) \quad (2.10)$$

umformen, wobei $C' = \frac{8\mu\rho^2}{\hbar^2} C$, $D' = \frac{8\mu\rho^2}{\hbar^2} D$ und $\epsilon = \frac{8\mu\rho^2}{\hbar^2} E$ dimensionslos sind. Das schon erwähnte Computerprogramm ist darauf ausgerichtet, das Ritzsche Variationsverfahren für ein Manning-Potenzial der Form

$$\tilde{V}(\tilde{x}) = -C' \operatorname{sech}^2(\tilde{x}) + D' \operatorname{sech}^4(\tilde{x}) \quad (2.11)$$

durchzuführen. Für alle in dieser Arbeit folgenden Untersuchungen muss das Problem also zunächst auf ein solches von zwei Parametern abhängiges Potenzial umgestellt werden.

Auch das umgeformte Potenzial $\tilde{V}(\tilde{x})$ besitzt unter der Bedingung $\frac{C'}{2} < D' < C'$ eine Doppelmuldenform. Es ist in Abbildung 2 dargestellt.

In der Abbildung ist zu sehen, dass es nun nicht mehr möglich ist das Verhältnis von der Barriere zur Potenzialtiefe zu verändern, ohne dass sich der Abstand zwischen den Minima ebenfalls verändert. Es ist also beispielsweise unmöglich, die Potenzialtiefe zu verändern und gleichzeitig die Höhe der Barriere und den Abstand der Minima beizubehalten. Außerdem ist die Position \tilde{a} an der die Minima liegen können sehr eingeschränkt. Es gilt

$$\tilde{a} = \operatorname{arcosh} \left(\sqrt{\frac{2D'}{C'}} \right), \quad (2.12)$$

woraus auf Grund der Bedingung $\frac{C'}{2} < D' < C'$ folgt, dass \tilde{a} nur zwischen 0 und etwa 0,88 liegen kann.

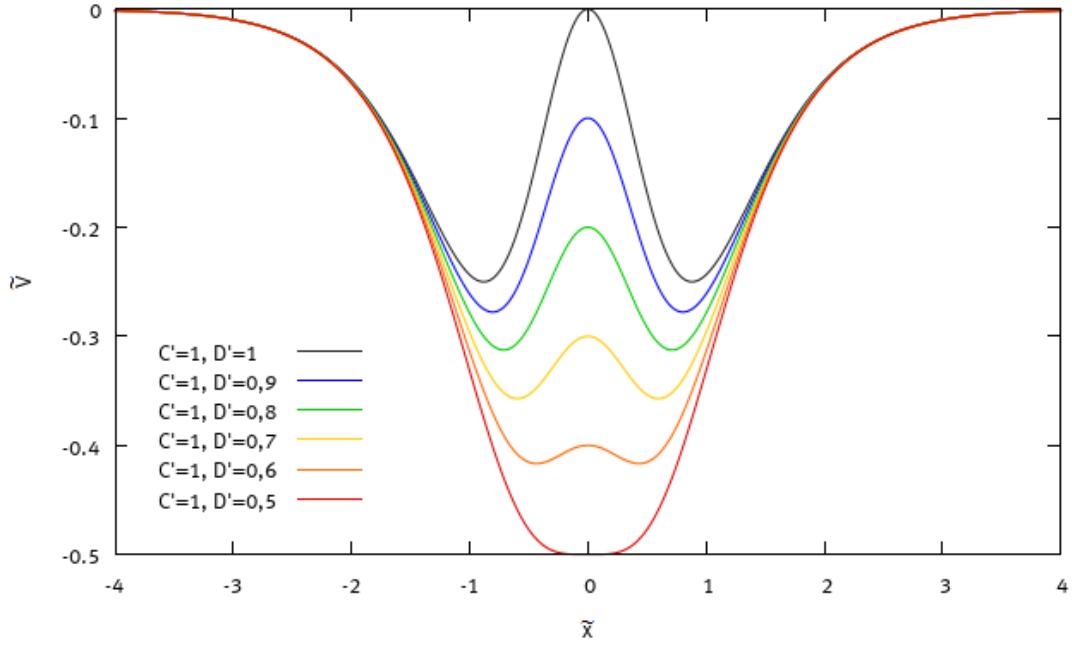


Abbildung 2: Veränderung der Form des Potenzials für ein gleichbleibendes C' und unterschiedliche D' .

Um aber ein einheitenloses Manning-Potenzial ohne solche Einschränkungen untersuchen zu können, wird nun eine erneute Umskalierung $\tilde{x}_r = 2r \tilde{x}$ mit dem einheitenlosen Skalierungsparameter r vorgenommen. Man erhält

$$\left[-4r^2 \frac{d^2}{d\tilde{x}_r^2} - C' \operatorname{sech}^2 \left(\frac{\tilde{x}_r}{2r} \right) + D' \operatorname{sech}^4 \left(\frac{\tilde{x}_r}{2r} \right) \right] \tilde{\varphi}_r(\tilde{x}_r) = \epsilon \tilde{\varphi}_r(\tilde{x}_r), \quad (2.13)$$

beziehungsweise

$$\underbrace{\left[-\frac{d^2}{d\tilde{x}_r^2} \overbrace{-C'_r \operatorname{sech}^2 \left(\frac{\tilde{x}_r}{2r} \right) + D'_r \operatorname{sech}^4 \left(\frac{\tilde{x}_r}{2r} \right)}^{=: \tilde{V}_r} \right]}_{=: \tilde{H}_r} \tilde{\varphi}_r(\tilde{x}_r) = \epsilon_r \tilde{\varphi}_r(\tilde{x}_r) \quad (2.14)$$

mit $C'_r = \frac{C'}{4r^2}$, $D'_r = \frac{D'}{4r^2}$ und $\epsilon_r = \frac{\epsilon}{4r^2}$. Für bestimmte Vergleiche ist es notwendig, das Potenzial auf Nullniveau anzuheben. Man erhält dann

$$\underbrace{\left[-\frac{d^2}{d\tilde{x}_r^2} \overbrace{-C'_r \operatorname{sech}^2\left(\frac{\tilde{x}_r}{2r}\right) + D'_r \operatorname{sech}^4\left(\frac{\tilde{x}_r}{2r}\right) + \frac{C'^2_r}{4D'_r}}^{=: \hat{V}_r} \right]}_{=: \hat{H}_r} \tilde{\varphi}_r(\tilde{x}_r) = \hat{\epsilon}_r \tilde{\varphi}_r(\tilde{x}_r), \quad (2.15)$$

wobei $\hat{\epsilon}_r = \epsilon_r + \frac{C'^2_r}{4D'_r}$ gilt. Bei einem solchen angehobenen Manning-Potenzial liegen die Minima auf Nullniveau ($\hat{V}_r(\tilde{a}_r) = 0$), die Barriere ist durch $\hat{V}_0 := \hat{V}_r(0)$ gegeben und für die Potenzialtiefe gilt $\hat{V}_T := \lim_{\tilde{x}_r \rightarrow \infty} \hat{V}_r(\tilde{x}_r) = \frac{C'^2_r}{4D'_r}$.

Aus diesen Charakteristika lassen sich die Parameter zu

$$C'_r = 2\hat{V}_T + 2\sqrt{\hat{V}_T \hat{V}_0}, \quad D'_r = C'_r + \hat{V}_0 - \hat{V}_T, \quad r = \frac{\tilde{a}_r}{2\operatorname{arccosh}\left(\sqrt{\frac{2D'_r}{C'_r}}\right)} \quad (2.16)$$

bestimmen.

3 Anwendung des Ritzschen Variationsverfahrens

3.1 Erläuterung des Verfahrens:

Mit dem Ritzschen Variationsverfahren lässt sich die obere Grenze für den Energieeigenwert des Grundzustands abschätzen, indem eine Testfunktion Ψ_0 genutzt wird, von der man annehmen kann, dass sie der realen Wellenfunktion des Grundzustands ähnelt. Die Testfunktion kann von verschiedenen Parametern (hier α und b) abhängen. Man berechnet nun den Erwartungswert der Energie der Testfunktion bei vorliegendem Hamilton-Operator H :

$$E(\alpha, b) = \frac{\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} \quad (3.1)$$

Die Minimierung von $E(\alpha, b)$ bildet eine obere Schranke für den realen Energieeigenwert des Grundzustands:

$$\operatorname{Min}(E(\alpha, b)) \geq E_0 \quad (3.2)$$

Auch für den ersten angeregten Zustand kann eine obere Grenze gefunden werden. Hierzu muss nur eine neue Testfunktion Ψ_1 verwendet werden, bei der man davon ausgehen kann, dass sie der realen Wellenfunktion des ersten angeregten Zustands ähnelt. Eine Bedingung dafür ist natürlich, dass sie orthogonal zu Ψ_0 ist.

Bei geschickter Wahl der Testfunktionen, können über das Ritzsche Variationsverfahren sehr gute Näherungen für die Energiezustände gemacht werden. Es gilt, dass je ähnlicher die Testfunktionen den realen Wellenfunktionen sind, desto besser ist auch die Näherung der Energien. Man kann also auch aus der Exaktheit der berechneten Energien auf die Güte der Testwellenfunktionen schließen.

In dieser Arbeit wird das Verfahren mit einem dimensionslosen Hamilton-Operator wie in Gleichung 2.10 durchgeführt:

$$\epsilon(\alpha, b) = \frac{\langle \Psi(\tilde{x}) | \tilde{H} | \Psi(\tilde{x}) \rangle}{\langle \Psi(\tilde{x}) | \Psi(\tilde{x}) \rangle} \quad (3.3)$$

3.2 Auswahl der Testfunktionen und Einteilung in Normierungs-, Impuls- und Potenzialterm

Wie in Abschnitt 1.1 dargelegt, ist bekannt, dass die Wellenfunktion zum untersten Energieniveau eine symmetrische Funktion mit Maxima in den Mulden ist, während der erste angeregte Zustand eine asymmetrische Wellenfunktion besitzt. Als Testfunktion für den Grundzustand (+) und den ersten angeregten Zustand (-) wird die Kombination aus zwei verschobenen Gauß-Funktionen angesetzt:

$$\Psi_{\pm}(\tilde{x}) = e^{-\frac{(\tilde{x}-\alpha)^2}{2b^2}} \pm e^{-\frac{(\tilde{x}+\alpha)^2}{2b^2}} \quad (3.4)$$

Die beiden Testfunktionen erfüllen die an sie gestellten Bedingungen: Ψ_+ ist symmetrisch und Ψ_- antisymmetrisch. Außerdem gilt für beide, dass sie im Betragsquadrat je ein Maximum bei $\pm\alpha$ haben und orthogonal ($\langle \Psi_+ | \Psi_- \rangle = 0$) zueinander sind.

Der Ausdruck

$$\epsilon(\alpha, b) = \frac{\langle \Psi_{\pm} | \tilde{H} | \Psi_{\pm} \rangle}{\langle \Psi_{\pm} | \Psi_{\pm} \rangle} = \frac{\langle \Psi_{\pm} | -\frac{d^2}{d\tilde{x}^2} | \Psi_{\pm} \rangle + \langle \Psi_{\pm} | \tilde{V} | \Psi_{\pm} \rangle}{\langle \Psi_{\pm} | \Psi_{\pm} \rangle} \quad (3.5)$$

lässt sich in Normierungs-, Impuls-, und Potenzialterm aufteilen:

Der Normierungsterm ergibt sich zu

$$\langle \Psi_{\pm} | \Psi_{\pm} \rangle = 2\sqrt{\pi}b \left(1 \pm e^{-\frac{\alpha^2}{b^2}} \right) [5] \quad (3.6)$$

und der Impulsterm zu

$$\langle \Psi_{\pm} | -\frac{d^2}{d\tilde{x}^2} | \Psi_{\pm} \rangle = \frac{\sqrt{\pi}}{b} \left[1 \pm e^{-\frac{\alpha^2}{b^2}} \left(1 - 2\frac{\alpha^2}{b^2} \right) \right] . [6] \quad (3.7)$$

Für den Potenzialterm gilt

$$\langle \Psi_{\pm} | \tilde{V} | \Psi_{\pm} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(e^{-\frac{(\tilde{x}-\alpha)^2}{2b^2}} \pm e^{-\frac{(\tilde{x}+\alpha)^2}{2b^2}} \right)^2 \cdot \left(-C' \operatorname{sech}^2(\tilde{x}) + D' \operatorname{sech}^4(\tilde{x}) \right) d\tilde{x}. \quad (3.8)$$

Da sich dieser analytisch nicht lösen ließ, wird das Variationsverfahren durch ein Computerprogramm numerisch durchgeführt.

3.3 Beschreibung des Programms zur Berechnung der Energien

Das mit Fortran angefertigte Computerprogramm ist der Arbeit auf einer CD beigelegt. Im Folgenden wird kurz die Funktionsweise beschrieben. Es besteht aus einem Hauptprogramm *Tiefpunkt*(α, b) und den drei Funktionen *Energie*(α, b), *Potenzialterm*(α, b) und $f(\alpha, b, \tilde{x})$.

Die Funktion f ist der Integrand aus Gleichung 3.8. Die Parameter C' und D' müssen vor dem Starten im Quelltext eingegeben werden. Die Parameter α und b werden vom Programm durchlaufen um am Ende den Tiefpunkt zu finden. Die Funktion *Potenzialterm* berechnet das Integral von f nach dem Simpson-Verfahren. Hierbei wird erstens ausgenutzt, dass der Integrand symmetrisch ist, dass es also ausreicht nur positive \tilde{x} zu integrieren und das Ergebnis zu verdoppeln und dass der Integrand sehr schnell gegen null geht, weshalb als obere Integralgrenze schon 50 als gute Näherung für ∞ ausreicht. Dies wurde u.a. dadurch getestet, dass mit dem Integral $\int \exp(-\tilde{x}^2/2) d\tilde{x}$ auf 14 Nachkommastellen genau $\sqrt{2\pi}$ berechnet werden konnte, was bei Verwendung des Datentyps *double precision* der Maschinengenauigkeit entspricht. Die Funktion *Energie* bildet aus *Potenzialterm* und den Formeln 3.6 und 3.7 den Ausdruck für $\epsilon(\alpha, b)$.

Das Hauptprogramm *Tiefpunkt* hat die Aufgabe, den Tiefpunkt der zweidimensionalen Funktion *Energie*(α, b) zu finden. Die Idee ist hierbei folgende:

Der Nutzer kann sich in der α, b -Ebene ein Rechteck aussuchen, welches vom Programm abgetastet wird. Hierzu kann er die 4 Werte α_{unten} , α_{oben} , b_{unten} und b_{oben} angeben. α_{unten} ist dann der niedrigste Wert auf der α -Achse, der abgetastet wird, α_{oben} der höchste, usw. Das Programm bestimmt nun die Energie von 100 gleichmäßig von einander entfernten Punkten in dem so definierten Viereck. Werden beispielsweise als niedrigster Wert je 0 eingegeben und als höchster Wert je 10 (also ein Rechteck mit den Eckpunkten (0,0), (0,10), (10,0) und (10,10)), so berechnet das Programm nach und nach die Energiewerte $\epsilon(1, 1)$, $\epsilon(1, 2)$... $\epsilon(1, 10)$, $\epsilon(2, 1)$... $\epsilon(10, 10)$. Der niedrigste der 100 Energiewerte, sowie die ihm zuzuordnenden Parameter α und b werden gespeichert. Dieser niedrigste abgetaste Punkt bildet den Mittelpunkt eines neuen Vierecks, welches sich bis zu den 8 Nachbarpunkten dieses vorläufigen Tiefpunktes erstreckt. Dieses Viereck

wird nach dem gleichen Prinzip abgetastet und der Vorgang wird insgesamt 20 Mal wiederholt, sodass am Ende der Tiefpunkt α_0/b_0 auf ein Viereck eingegrenzt werden kann, dessen Seitenlängen $(\frac{1}{5})^{20}$ der Seitenlängen des ersten vom Nutzer bestimmten Vierecks betragen.

Es fällt hier auf, dass im Beispielviereck die Punkte $(0,1), (0,2)$ etc. in der ersten Abtastung nicht abgetestet werden, obwohl sie im vom Nutzer vorgegebenen Bereich liegen. Das macht allerdings nichts: Liegt der Tiefpunkt der Funktion beispielsweise sehr nahe am Ursprung, so wird (vorausgesetzt, die Funktion ist einigermaßen gleichmäßig) der niedrigste in der ersten Abtastung berechnete Wert auf dem Punkt $(1,1)$ liegen. Dieser bildet dann den Mittelpunkt des nächsten Vierecks mit den Eckpunkten $(0,0), (2,0), (0,2), (2,2)$. Eine ähnliche Situation ist in Abbildung 3 zu sehen. Das Vorgehen, sich so an die Null heranzutasten hat den Vorteil, dass nicht die Gefahr besteht durch eine Null zu teilen.

Am Ende gibt das Programm die Tiefpunktsparameter α_0 und b_0 , sowie die passende Tiefpunktsenergie ϵ aus, welche das Ergebnis des Variationsverfahrens ist. Was die Wahl der Grenzen der ersten Abtastung angeht, so hat es sich für die allermeisten Fälle als sinnvoll erwiesen, sowohl für α , als auch für b , von 0 bis 2 abzutasten. Es gibt aber Sonderfälle (wenn das Potenzial besonders schmal oder hoch bzw. tief ist) in denen andere Startwerte sinnvoll sind. In dem Fall kann es auch nötig sein, die Integrationsgrenze anzupassen. In einem Potenzial, wo die Minima beispielsweise bei $\pm a = 0,01$ liegen, macht es keinen Sinn bis 50 zu integrieren und α bis 2 abzutasten. Bei der Wahl der Grenzen kann es hilfreich sein, das zu untersuchende Potenzial und Testfunktionen verschiedener Parameter α und b zu plotten, um eine Entscheidung zu treffen. Spätestens, wenn einem die Ergebnisse des Programms dubios erscheinen, sollte dies der erste Schritt sein.

Für die Genauigkeit ergibt sich mit $\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{5}\right)^{20} = 5,24288 \cdot 10^{-15}$

$$\alpha = \alpha_0 \pm 5,24288 \cdot 10^{-15} (\alpha_{oben} - \alpha_{unten}) \quad (3.9)$$

Gleiches gilt für den Parameter b . Die Genauigkeit, mit der ϵ ausgegeben wird, ist nicht so leicht zu bestimmen, weil dafür die Kenntnis vorausgesetzt ist, wie sich $\epsilon(\alpha, b)$ im oben angegebenen Intervall verändert. Ausprobieren hat aber ergeben, dass sich $\epsilon(\alpha, b)$ in den ersten 14 signifikanten Stellen nicht verändert, wenn es im oben angegebenen Intervall getestet wird. Es ist also davon auszugehen, dass ϵ im Rahmen von 14 Stellen genau angegeben wird. Das entspricht der Maschinengenauigkeit von 14 Stellen beim Datentyp *double precision*.

Im Folgenden ist das Verfahren der Abtastung zur Erläuterung graphisch in Abbildung 3 dargestellt:

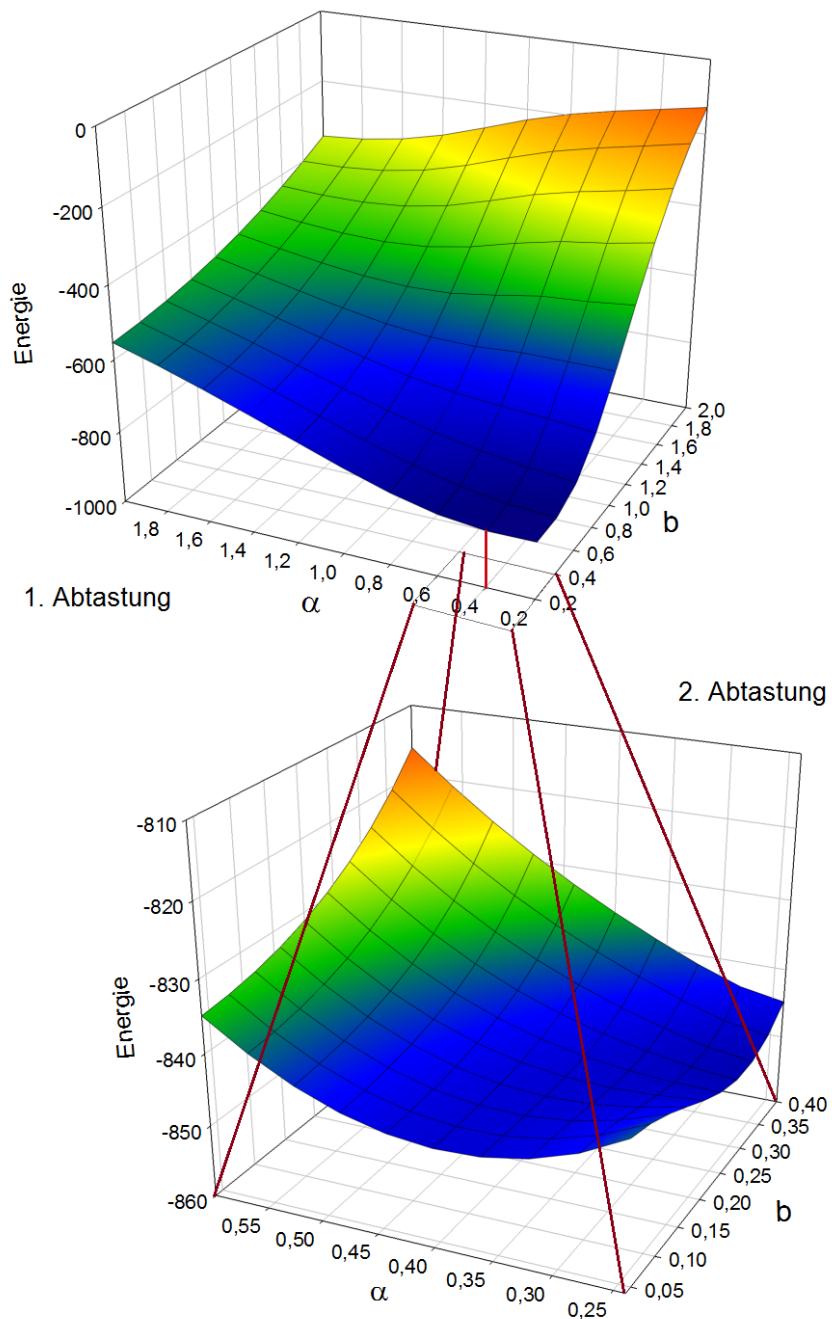


Abbildung 3: Beispiel der ersten beiden Abtastungen mit den Startwerten
 $\alpha_{unten} = 0$, $\alpha_{oben} = 2$, $b_{unten} = 0$ und $b_{oben} = 2$. Die Graphen wurden mit dem Programm Sigma-Plot erstellt und mit dem Programm Paint zusammengefügt und bearbeitet.

4 Ergebnisse und Vergleiche

4.1 Vergleich mit den Ergebnissen von Stephan Bröker

In seiner Bachelor-Arbeit *Vergleich von Variationsverfahren und exakten Ergebnissen für das Razavy-Potenzial* hat Stephan Bröker ebenfalls ein Doppelmulden-Potenzial mit Hilfe des Ritzschen Variationsverfahrens untersucht.

Zur ersten Einschätzung der Güte des Programms wird ein Vergleich zwischen einigen Ergebnissen Brökers und Ergebnissen für ein Manning-Potenzial mit gleicher Position der Minima und gleicher Barrierenhöhe durchgeführt. Das von Bröker untersuchte Razavy-Potenzial wurde in einer einheitenlosen auf Nullniveau angehobenen Form untersucht. Folglich bietet sich für den Vergleich das Manning-Potenzial in der Form von Gleichung 2.15 an.

Das von Bröker untersuchte Razavy-Potenzial wird für eine Schrödinger-Gleichung der Form

$$\left[-\frac{d^2}{d\tilde{x}_r^2} + \overbrace{(n+1)^2 (s \cosh(2\tilde{x}_r) - 1)^2}^{:=\hat{V}_B} \right] \hat{\varphi}_B(\tilde{x}_r) = \epsilon_B \hat{\varphi}_B(\tilde{x}_r) [7] \quad (4.1)$$

behandelt, wobei s, n, \tilde{x}_r und ϵ_B einheitenlos sind. Der wesentliche Unterschied zum Manning-Potenzial besteht darin, dass dieses irgendwann abflacht, während $\hat{V}_B(\tilde{x}_r)$ für große \tilde{x}_r immer weiter zunimmt. Die zu untersuchenden Manningpotenziale \hat{V}_r sollen in Barrierenhöhe \hat{V}_0 und Position der Minima \tilde{a}_r mit $\hat{V}_B(\tilde{x}_r)$ übereinstimmen. Es gilt

$$\hat{V}_0 = \hat{V}_B(0) = (n+1)^2(s-1)^2 \quad (4.2)$$

und

$$\tilde{a}_r = \frac{\operatorname{arccosh}\left(\frac{1}{s}\right)}{2}. \quad (4.3)$$

Die Parameter des Manning-Potenzials können nach (2.16) berechnet werden, wobei die Position der Minima und die Barrierenhöhe durch die oben stehenden Formeln vom Razavy-Potenzial vorgegeben sind, während die Potenzialtiefe der einzige frei wählbare Parameter bei einem Vergleich mit dem unendlich hohen Razavy-Potenzial ist.

Im Folgenden sind in Abbildung 4 ein Razavy-Potenzial mit den Parametern $n = 1$ und $s = 0,2$ im Vergleich mit drei ihm zugeordneten Manning-Potenzialen mit gleichem \hat{V}_0 und \tilde{a}_r aber unterschiedlicher Tiefe \hat{V}_T dargestellt:

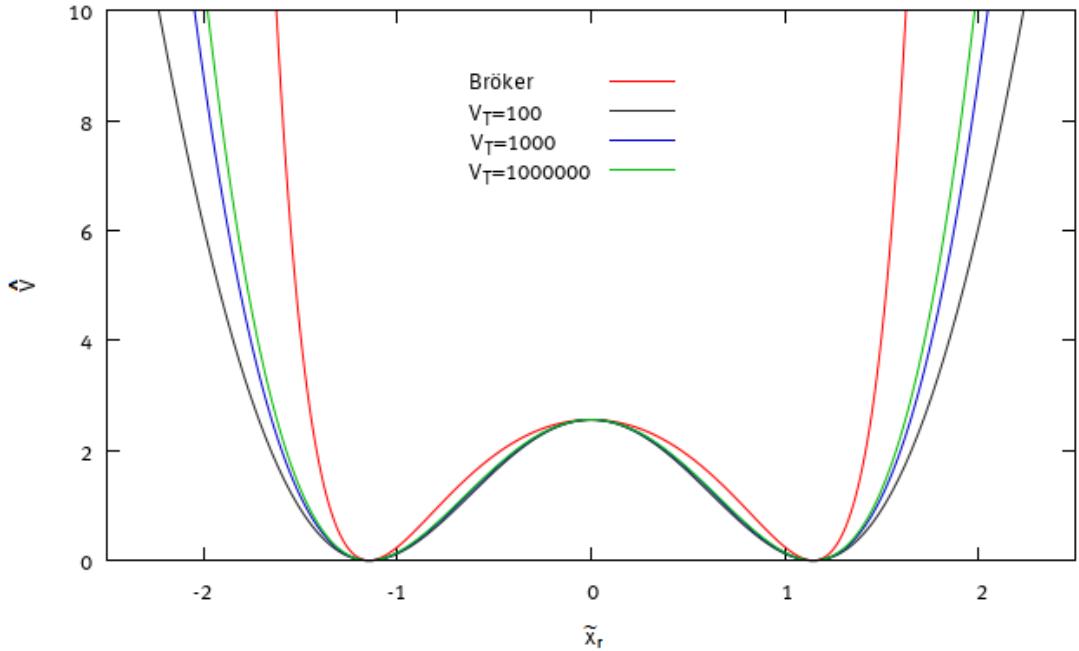


Abbildung 4: Vergleich zwischen dem Razavy-Potenzial in der von Bröker genutzten Form und Manning-Potenzialen unterschiedlicher Tiefe.

Es ist in Abbildung 4 zu sehen, dass das Razavy-Potenzial schon im Bereich der Minima deutlich steiler ist, als das Manning-Potenzial. Je größer \hat{V}_T desto ähnlicher wird das Manning-Potenzial dem Razavy-Potenzial, allerdings ist auch zu sehen, dass der Unterschied zwischen $\hat{V}_T = 1000$ und $\hat{V}_T = 1000000$ nur noch minimal ist.

Um das Potenzial mit Hilfe des Programms untersuchen zu können, muss es auf eine Form wie in Gleichung 2.11 gebracht werden. Mit $C' = 4r^2C'_r$ und $D' = 4r^2D'_r$ gibt das Programm den Wert

$$\epsilon = 4r^2 \left(\hat{\epsilon}_r - \frac{C'^2}{4D'_r} \right) \quad (4.4)$$

aus. Aus der Ausgabe des Programms ergibt sich also der gesuchte Energiewert zu

$$\hat{\epsilon}_r = \frac{\epsilon}{4r^2} + \frac{C'^2}{4D'_r} = \frac{\epsilon}{4r^2} + \hat{V}_T. \quad (4.5)$$

Der Vergleich wird zweimal durchgeführt: Einmal für $n = 1$ und $s = 0, 2$ und einmal für $n = 1$, und $s = 0, 4$. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben:

Tabelle 1: Vergleich zwischen den von Bröker berechneten Energien ϵ_B [8] des Razavy-Potenzials und den Energien $\hat{\epsilon}_r$ für das Manning Potenzial. Für eine Übersicht der Parameter C' , D' , etc. befinden sich zwei ausführlichere Tabellen im Anhang (Tabellen 9 und 10).

n	s	ϵ_B^+	ϵ_B^-	\hat{V}_T	r	$\hat{\epsilon}_r^+$	$\hat{\epsilon}_r^-$
1	0,2	2,4747	4,0944	100	1,4694	1,7365	2,6813
				1000	2,5691	1,8525	2,8997
				1000000	14,3315	1,9094	3,0073
1	0,4	2,0905	5,3188	100	1,1526	1,5849	3,8044
				1000	2,0234	1,6887	4,1230
				1000000	11,3097	1,7396	4,2765

Um der Gefahr zu entgehen, bei der Minimierung der Energie lokale Minima statt des gesuchten globalen Minimums zu finden, ist es hilfreich sich ein Bild von der Variation der Energie mit α und b zu machen. Hierzu sind nun in Abbildung 5 und 6 die Energielandschaft für die Energie $\hat{\epsilon}_r^+$ der ersten Zeile in Tabelle 1 dargestellt.¹

In den Abbildungen ist zu erkennen, dass die Energiefunktion $\hat{\epsilon}_r(\alpha, b)$ sehr gleichmäßig auf den Tiefpunkt zusteuer, weshalb die Abtastung mit 100 Punkten pro Viereck gerechtfertigt scheint.

¹Das Programm wurde für die Erzeugung der Daten für die Bilder in der Form verändert, dass die Abtastung nicht mehr aus 100, sondern aus 10000 Punkten pro Viereck besteht. Bei der Berechnung der Energiewerte in der Arbeit wurde allerdings immer mit 100 Punkten pro Viereck gearbeitet.

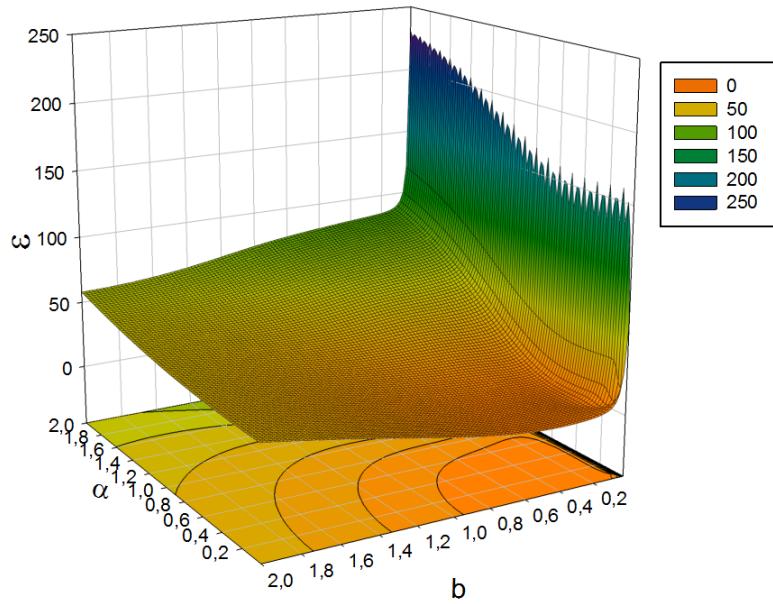


Abbildung 5: Die Energielandschaft in den Grenzen der ersten Abtastung (je von 0 bis 2).

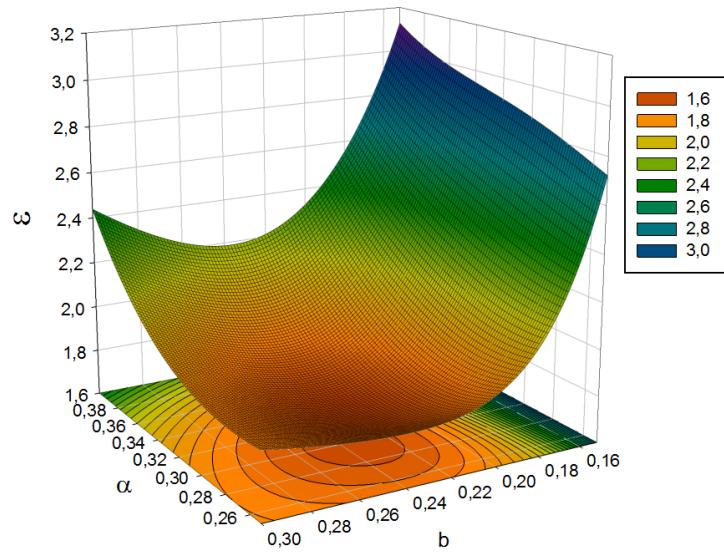


Abbildung 6: Die Energielandschaft um das Minimum herum.

Einordnung und Diskussion der Ergebnisse:

Die Ergebnisse in Tabelle 1 entsprechen den groben Erwartungen an einen Vergleich dieser Art. Zunächst bestätigt sich die Wahl der Testfunktionen in der Hinsicht, dass die asymmetrische Testfunktion höhere Energiewerte liefert, als die symmetrische. Die Ergebnisse für das Manning-Potenzial ($\hat{\epsilon}_r$) befinden sich in der gleichen Größenordnung, wie die Ergebnisse für das Razavy-Potenzial (ϵ_B).

Allerdings liefert das Manning-Potenzial kleinere Energien; $\hat{\epsilon}_r$ beträgt zwischen 65% und 85% von ϵ_B . Auch das ist zu erwarten, weil die schmaleren Mulden des Razavy-Potenzials zu höheren Energieigenwerten führen. Das ist von einem naiven Standpunkt aus leicht nachvollziehbar: Eine schmale Mulde mit steilen Wänden führt dazu, dass ein größerer Teil des Raumes mit mehr Potenzial angefüllt ist. Auch beim harmonischen Oszillatoren (ein Doppelmuldenpotenzial kann sich in erster Näherung als zwei verschobene harmonische Oszillatoren vorgestellt werden; die in dieser Arbeit gebrauchten Testfunktionen entsprechen ja auch zwei verschobenen Grundzustandswellenfunktionen des harmonischen Oszillators) steigt die Energie jedes Zustands linear mit ω , ebenso wie die Mulde des Potenzials mit ω enger und steiler wird.

Es hat sich außerdem gezeigt, dass die Ergebnisse der Manning-Potenziale mit hohen \hat{V}_T näher an denen des Razavy-Potenzials liegen als jene mit kleinen \hat{V}_T . Auch das ist leicht nachzuvollziehen. Das Razavy-Potenzial wird für größere \tilde{x}_r unendlich groß, während das Manning-Potenzial irgendwann abflacht. Je größer \hat{V}_T , desto ähnlicher werden sich die Potenziale offensichtlich für große \tilde{x}_r . Auch schon für kleine \tilde{x}_r steigt die Ähnlichkeit mit größer werdendem \hat{V}_T , was in Abbildung 4 zu sehen ist. Dies ist wahrscheinlich der entscheidende Grund für die entsprechenden Ergebnisse für die Energie. Die Wellenfunktion geht für große \tilde{x}_r so stark gegen 0, dass hier die Potenzialhöhe kaum einen Einfluss auf die untersuchten Energieniveaus nimmt.

Bei den Energien fällt auf, dass der Unterschied zwischen $\hat{\epsilon}_r$ und ϵ_B zwar für große \hat{V}_T geringer wird, dass aber die Vertausendfachung von \hat{V}_T von 1000 zu 1.000.000 einen deutlich geringeren Unterschied macht, als die Verzehnfachung von 100 auf 1000. Ab einer gewissen Potenzialtiefe \hat{V}_T hilft eine Erhöhung offenbar nicht mehr dabei, eine bemerkenswert bessere Näherung für das Razavy-Potenzial zu liefern. Auch das ist anhand von Abbildung 4 nachzuvollziehen. Die Erhöhung von \hat{V}_T von 100 auf 1000 führt dazu, dass die Außenwände des Potenzials deutlich an das Razavy-Potenzial heranrücken. Der Unterschied ist hier viel größer, als bei der Erhöhung \hat{V}_{Ts} von 1000 auf 1.000.000.

4.2 Vergleich mit Christiansen und Cunha

In ihrer Arbeit *Energy eigenfunctions for position-dependent mass particles in a new class of molecular hamiltonians* haben H. R. Christiansen und M. S. Cunha exakte Werte für die Energien eines Manning-Potenzials der Form 2.11 mit den Parametern $C' = D' = 500$ berechnet. Vergleich der Energien von Christiansen und Cunha ϵ_c [9] mit den Ergebnissen des Programms ϵ liefert folgende Tabelle:

Tabelle 2:

ϵ_c^+	ϵ_c^-	ϵ^+	ϵ^-
-109,94122	-109,99405	-109,88711	-109,88627

Es fällt auf, dass der von Christiansen und Cunha angegebene Energiewert der symmetrischen Wellenfunktion ϵ_c^+ größer ist, als der Wert der asymmetrischen ϵ_c^- . Das kann offensichtlich nicht stimmen, womit ein Fehler vorliegt.

Einordnung und Diskussion der Ergebnisse:

Vergleich der Werte in Tabelle 2 zeigt zweierlei. Zunächst ist es erfreulich, dass die Ergebnisse der Variationsrechnung auf 3 signifikante Stellen den exakten Werten entsprechen. Was das angeht, scheint das Verfahren für den untersuchten Fall gut zu funktionieren. Dem steht ein sehr deutlicher Unterschied bei $\Delta\epsilon = |\epsilon^- - \epsilon^+|$ gegenüber. Die Differenz zwischen den beiden Energieniveaus ist bei Christiansen und Cunha mit $\Delta\epsilon_c = 0,05283$ um deutlich mehr als das Fünfzigfache größer als bei dem Variationsverfahren mit $\Delta\epsilon = 0,00084$. Dieser Unterschied ist auffällig. Ein Grund könnte sein, dass der Ansatz für die asymmetrisch Testfunktion besser ist, als derjenige für die symmetrische. Dadurch liegt ϵ^- nur geringer über dem exakten Wert, als ϵ^+ , was sich durch ein kleineres $\Delta\epsilon$ bemerkbar macht. Da, wie oben erwähnt, in der Arbeit von Christiansen und Cunha ein Druckfehler vorliegt, lassen sich die Werte allerdings leider nicht direkt vergleichen.

Die Annahme, dass beim Eintragen der Werte von Christiansen und Cunha einfach ϵ_c^+ und ϵ_c^- vertauscht wurden, liefert folgenden Vergleich:

Tabelle 3:

	Christiansen/Cunha	Variationsrechnung	Abweichung	Abweichung/ ϵ
Ψ_+	-109,99405	-109,88711	0,10694	0,097%
Ψ_-	-109,94122	-109,88627	0,05495	0,050%

Das hieße, dass die prozentuale Abweichung der Variationsrechnung beim symmetrischen Zustand doppelt so groß ist wie beim asymmetrischen.

Es gibt allerdings noch andere mögliche Fehler, die beim Eintragen unterlaufen sein können. Es fällt auf, dass bei den Werten von Christiansen und Cunha beim einen Wert eine Stelle hinterm Komma und beim anderen zwei Stellen hinterm Komma eine Neun auf eine Vier folgt. Es ist zum Beispiel möglich, dass beim Eintragen entweder aus Versehen eine Neun zu viel oder zu wenig eingetippt wurde. Das hieße

Tabelle 4:

	Christiansen/Cunha	Variationsrechnung	Abweichung	Abweichung/ ϵ
Ψ_+	-109,9412	-109,88711	0,05409	0,049%
Ψ_-	-109,9405	-109,88627	0,05423	0,049%

bzw.

Tabelle 5:

	Christiansen/Cunha	Variationsrechnung	Abweichung	Abweichung/ ϵ
Ψ_+	-109,99412	-109,88711	0,10701	0,097%
Ψ_-	-109,99405	-109,88627	0,10778	0,098%

In beiden Fällen ist zu sehen, dass die prozentuale Abweichung bei symmetrischer und asymmetrischer Wellenfunktion gleich ist, was hieße, dass die Ansätze gleich gut geeignet sind. Dies drückt sich auch darin aus, dass die Differenzen zwischen ϵ_c^+ und ϵ_c^- mit $\Delta\epsilon_c = 7 \cdot 10^{-4}$ im ersten Fall und $\Delta\epsilon_c = 7 \cdot 10^{-5}$ im zweiten Fall deutlich näher an der Differenz der Variationsrechnung $\Delta\epsilon = 8 \cdot 10^{-4}$ sind als unter der Annahme, dass die beiden Werte einfach vertauscht wurden.

Welcher Fehler gemacht wurde, ist aber nicht zu sagen, was den Vergleich an dieser Stelle spekulativ macht.

4.3 Untersuchung des Einflusses der Potenzialtiefe

Nach dem recht erfolgreichen Vergleich im vorangegangenen Abschnitt, soll nun untersucht werden, wie sich Veränderungen der Potenzialtiefe² auf die Höhe der Energieniveaus und auf die Differenz zwischen dem Grundniveau und dem erstem angeregten Niveau auswirken. Ausgangspunkt ist das Manning-Potenzial in Form von Gleichung 2.14.

Im Folgenden sollen 7 Potenziale mit der Barrierenhöhe $\tilde{V}_{r,0} - \tilde{V}_{r,\tilde{a}} = 200$ und der Position der Minima $\tilde{a}_r = 1$ bei verschiedenen Potenzialtiefen $\tilde{V}_{r,\tilde{a}}$ untersucht werden. Äquivalent zu den Formeln 2.5, 2.6 und 2.7 können C'_r , D'_r und r bestimmt werden. Die untersuchten Potenziale sind in Abbildung 7 dargestellt:

²Gemeint ist die Differenz zwischen dem höchsten und dem tiefsten Punkt des Potenzials

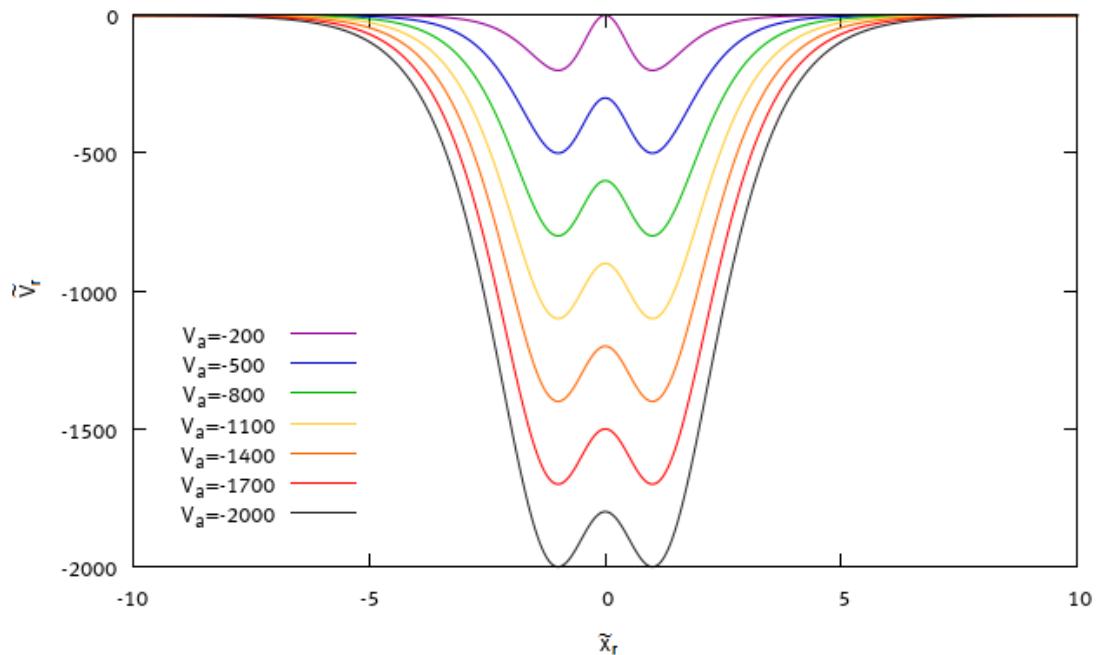


Abbildung 7: Darstellung der untersuchten Potenziale.

Zur Untersuchung des Potenzials mit dem Programm wird es auf die Form von 2.11 gebracht. Das Programm wird nun mit C' und D' gespeist und gibt ϵ aus. Von Interesse ist natürlich ϵ_r bzw. der Abstand von ϵ_r zum Potenzialboden:

$$\epsilon_{r,0} = \epsilon_r - \tilde{V}_{r,\tilde{a}} \quad (4.6)$$

Dieser ist in Tabelle 6 angegeben.

Die Veränderung von $\epsilon_{r,0}$ (es wird der Mittelwert aus $\epsilon_{r,0}^+$ und $\epsilon_{r,0}^-$ genommen), sowie die Veränderung des Abstandes $\Delta\epsilon_r$ zwischen Grundzustandsenergie und Energie des ersten Zustandes sind in den Grafiken 8 und 9 dargestellt.

Tabelle 6: Berechnete Energien für das Manningpotenzial verschiedener Potenzialtiefen.

In der Tabelle sind der Übersichtlichkeit wegen C'_r, D'_r und r gerundet angegeben. Für ungerundete Werte, sowie weitere Parameter sind im Anhang die Tabellen 11 und 12 einzusehen.

$V_{r,\tilde{a}}$	C'_r	D'_r	r	$\epsilon_{r,0}^+$	$\epsilon_{r,0}^-$
-200	800	800	0,567	17,08761455	17,08762073
-500	1632	1332	0,686	19,82743945	19,82744070
-800	2400	1800	0,759	21,06615245	21,06615302
-1100	3138	2238	0,815	21,83136425	21,83136459
-1400	3858	2658	0,860	22,36962010	22,36962034
-1700	4566	3066	0,898	22,77697841	22,77697860
-2000	5265	3465	0,932	23,10023539	23,10023553

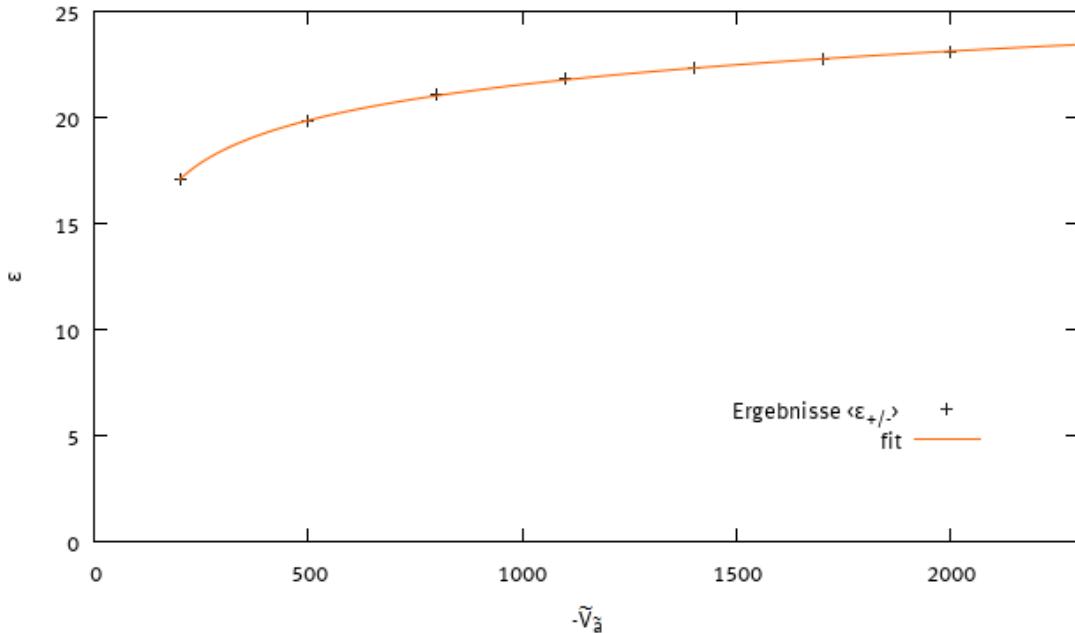


Abbildung 8: Darstellung der Veränderung der Energie (Mittelwerte von Grund- und erstem Zustand) mit steigender Potenzialtiefe. Die Rechenergebnisse sind durch einen logarithmischen Fit $f(x) = 2,124 \ln(x - 89,904) + 7,094$ verbunden, welcher von GnuPlot berechnet wurde.

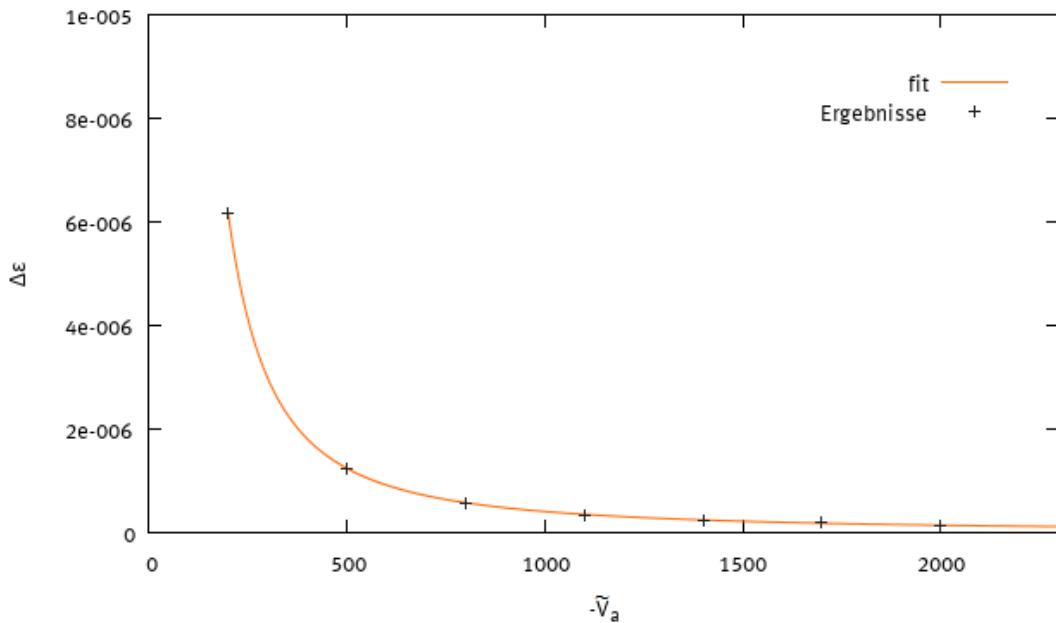


Abbildung 9: Die Veränderung von $\Delta\epsilon$ mit steigender Potenzialtiefe. Die Rechenergebnisse sind durch einen Fit $f(x) = 0,000226/x + 0,2028/x^2 + 2,05 \cdot 10^{-8}$ verbunden, welcher von GnuPlot berechnet wurde.

Aus den Abbildungen 8 und 9 ist zu entnehmen, dass der Energieunterschied $\Delta\epsilon_r$ mit größerer Potenzialtiefe abnimmt, wobei die Steigung irgendwann sehr klein wird. Für die Energieniveaus gilt das Gegenteil: Mit immer tieferen Potenzialen nehmen $\epsilon_{r,0}^+$ und $\epsilon_{r,0}^-$ zu. Es ist aber zu erkennen, dass auch hier die Steigung irgendwann abflacht.

Einordnung und Diskussion der Ergebnisse:

Die Untersuchung des Einflusses, den die Potenzialtiefe auf die Energieniveaus und ihren Abstand hat, zeigt, was sich schon in Abschnitt 4.1 angedeutet hat: Je größer die Potenzialtiefe, desto höher ist $\epsilon_{r,0}$, aber mit abflachender Tendenz, weil sich die Potenziale im Bereich der Minima (hier befindet sich die Wellenfunktion) ab einer gewissen Tiefe nicht mehr übermäßig verändern, wenn die Tiefe noch weiter vergrößert wird. Auch die Verkleinerung von $\Delta\epsilon_r$ mit größerer Tiefe ist in Abschnitt 4.1 zu beobachten.

4.4 Untersuchung zum Ammoniak-Molekül

Zuletzt wird untersucht, ob mit dem Variationsverfahren zufriedenstellende Werte für das Ammoniak-Molekül gefunden werden.

Die reduzierte Masse des Ammoniakmoleküls berechnet sich für ein effektives Potenzial, wie es in dieser Arbeit vorliegt näherungsweise zu

$$\mu = \mu_0 \left(1 + \frac{3m_H \sin^2 \beta_e}{m_N} \right) [10], \quad \text{mit} \quad \mu_0 = \frac{3m_H m_N}{3m_H + m_N}.$$

Es sind hierbei m_H die Masse des Wasserstoffatoms, m_N die Masse des Stickstoffatoms und β_e der zwischen Wasserstoffatom, Pyramidengrundfläche und Stickstoffatom aufgespannte Winkel (vgl. Abb. 1) im Gleichgewicht.

Mit den Werten [11]

m_H	1,007825035 u
m_N	14,003074 u
β_e	22°13'

ergibt sich

$$\mu = 4,25652928924809 \cdot 10^{-27} \text{ kg}.$$

Um die passenden Parameter C , D und ρ (für das *einheitenbehaftete* Potenzial nach Gleichung 2.1) zu finden, müssen passende Annahmen über a, V_a und V_0 getroffen werden. Der Abstand zwischen Stickstoffatom und Grundfläche beträgt 0,383 Å [12], die Höhe der Potenzialbarriere beträgt $(0,2506 \pm 0,0025)$ eV [13] und die Dissoziationsenergie kann auf etwa 5 eV [14] abgeschätzt werden.

Durch die Potenzialbarriere steht fest, dass

$$V_0 = V_a + (0,2506 \pm 0,0025) \text{ eV} \quad (4.7)$$

gilt. Die auf den realen Ortsraum ($x = 2\rho\tilde{x}$) übertragene Wellenfunktion des Grundzustands hat die Form

$$\hat{\Psi}(x) = \exp \left(-\frac{(x - 2\rho\alpha)^2}{2(2\rho b)^2} \right) + \exp \left(-\frac{(x + 2\rho\alpha)^2}{2(2\rho b)^2} \right). \quad (4.8)$$

Durch Ausprobieren werden Werte für V_a und a gefunden, für die die Dissoziationsenergie ($-E^+ = 5$ eV) und der Abstand des Stickstoffatoms ($2\rho\alpha = 0,383$ Å) passen.

Zufriedenstellende Resultate erzielen die Werte

$$V_a = -5,0608 \text{ eV} \quad V_0 = -4,8102 \text{ eV} \quad a = 0,39685 \text{ \AA}$$

Hieraus folgt für die Parameter des Potenzials nach den Formeln 2.2, 2.3 und 2.4:

$$C = 12,37379457 \text{ eV} \quad D = 7,563566634 \text{ eV} \quad \rho = 0,435362 \text{ \AA}$$

und

$$C' = 11505,58059 \quad D' = 7032,864897$$

Dies führt zu folgenden Ergebnissen³:

Tabelle 7: Ergebnisse für das Ammoniakmolekül

α^+	b^+	ϵ^+	$E^+ [\text{eV}]$
0,439861179	0,135560176	-4649,147132	-4,999972933
α^-	b^-	ϵ^-	$E^- [\text{eV}]$
0,440062494	0,135327411	-4649,126583	-4,999950833

Von besonderem Interesse ist die Differenz $\Delta E = E^- - E^+$. Die Rechnungen ergeben

$$\Delta E = 2,21 \cdot 10^{-5} \text{ eV}.$$

Der experimentelle Wert beträgt hingegen

$$\Delta E_{Exp} = 9,83 \cdot 10^{-5} \text{ eV} [15].$$

Das ist ein in etwa viereinhalb mal so hoher Wert wie das Ergebnis der Variationsrechnung. Um eine bessere Vorstellung von der physikalischen Situation zu geben, sind in den Abbildungen 10 und 11 nun die Testwellenfunktionen minimaler Energie im Potenzial dargestellt.

³Für die Berechnung der Ergebnisse sind auf Grund von $E = \frac{\hbar^2}{8\mu\rho^2}\epsilon$ die Naturkonstanten \hbar und c nötig. Sie sind im Anhang in Tabelle 8 zu finden. Der Faktor ρ hängt von den genauen Charakteristika des Potenzials ab. Für das angenommene Potenzial gilt $\frac{\hbar^2}{8\mu\rho^2} = 0,00107546 \text{ eV}$.

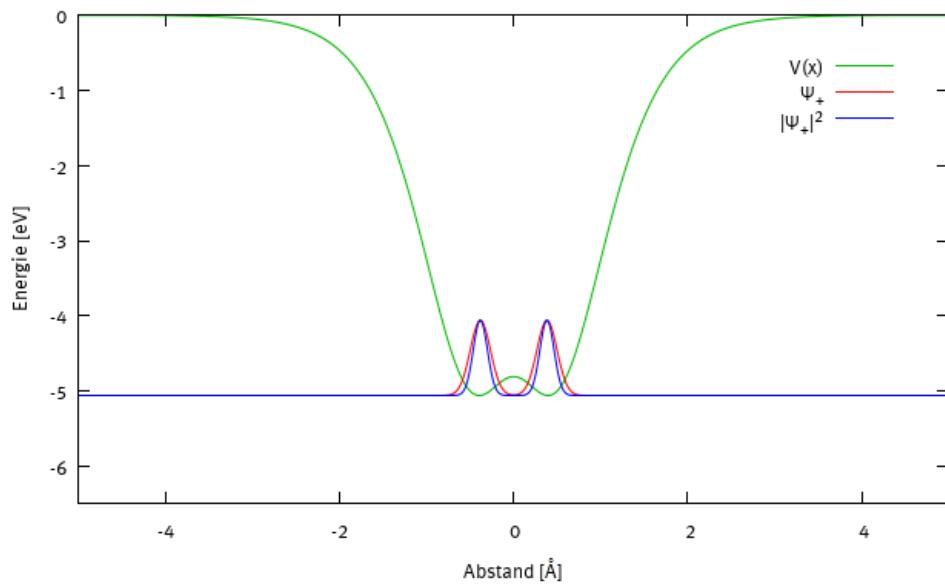


Abbildung 10: Darstellung der Testwellenfunktion Ψ_+ im Potenzial

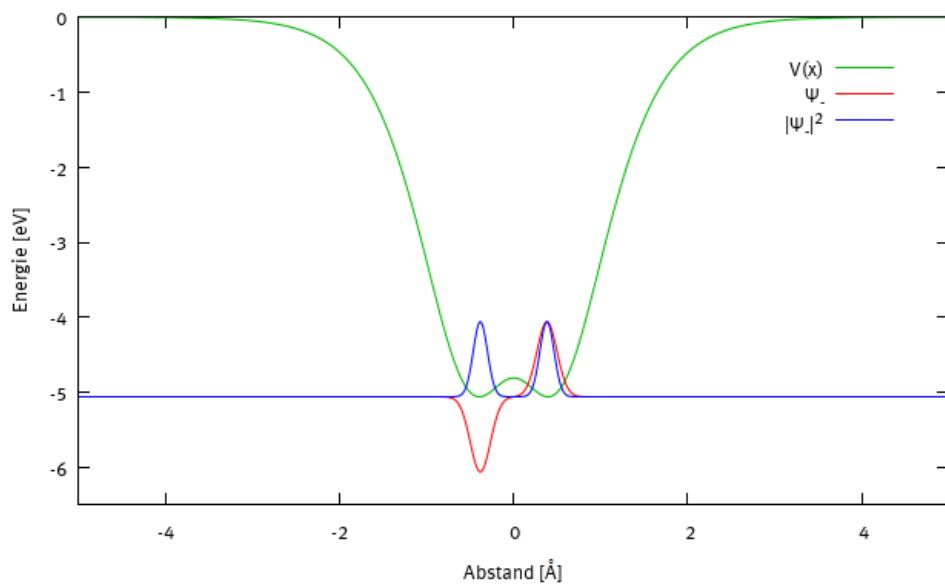


Abbildung 11: Darstellung der Testwellenfunktion Ψ_- im Potenzial

Einordnung und Diskussion der Ergebnisse:

Zuerst zeigt sich hier, dass die Position der Maxima der Testwellenfunktion bei $x = 2\rho\alpha$ etwas näher am Ursprung liegt, als die Minima des Potenzials bei $x = a$. Das ist nachvollziehbar, wenn man eine einzelne Mulde des Manning-Potenzials betrachtet. Die Wellenfunktion wird hier näherungsweise nur durch eine einzelne verschobene Gauss-Funktion repräsentiert. Diese liegt symmetrisch um ihr Maximum. Die einzelne Mulde des Manning-Potenzials ist allerdings nicht symmetrisch um a . Das Potenzial steigt an den Außenwänden steiler an, als an der Potenzialbarriere. Es ist also energetisch günstiger, wenn das Maximum der Wellenfunktion leicht vom Minimum des Potenzials abweicht und zum Ursprung rückt.

Die Berechnung von ΔE weist ein Ergebnis in der Größenordnung des experimentellen Wertes vor. Allerdings ist das Ergebnis etwa 4,5 Mal kleiner als der experimentelle Wert. Das ist unter anderem darauf zurückzuführen, dass ΔE ungefähr fünf Größenordnungen kleiner als der Wert der Energieniveaus selber ist. Hierfür reicht die Genauigkeit des Variationsverfahrens offenbar nicht aus.

Was den absoluten Wert der Energieniveaus E^+ und E^- angeht, so erweist sich ein Vergleich als schwierig. Da die Dissoziationsenergie mit 5 eV vorgegeben ist, ist der einzige Wert, der die absolute Höhe der Energieniveaus festlegen kann, der Abstand zwischen ihnen und dem Potenzialminimum: $E_0^\pm = E^\pm - V_a$. Das Potenzial als solches ist aber keine quantenmechanische Observable. Ein Vergleich mit Messwerten ist also nicht möglich. Auch bei theoretischen Arbeiten konnte kein Vergleichswert für E_0 gefunden werden, weil die Autoren (vermutlich aus den oben genannten Gründen) $E^+ = 0$ setzen. Somit ist E^- der erste vergleichbare Messwert (und entspricht bei $E^+ = 0$ natürlich ΔE).

Die einzige Möglichkeit, die für einen Vergleich gefunden wurde, ist folgende Abbildung:

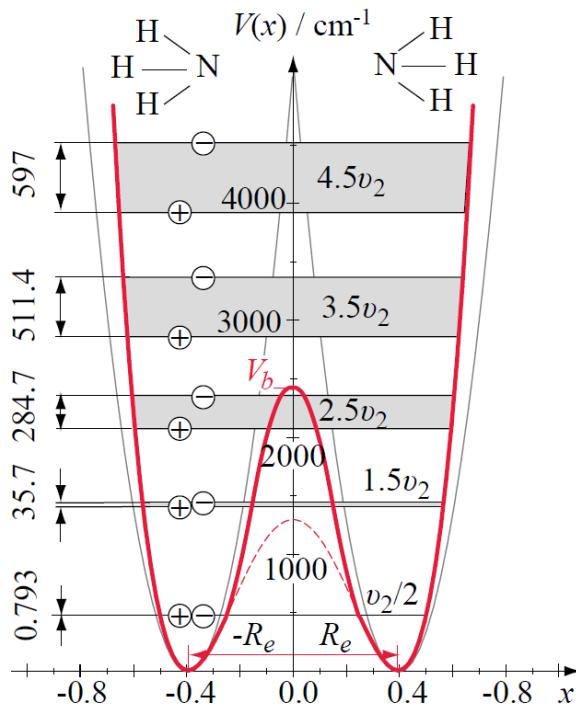


Abbildung 12: Darstellung der Energieniveaus im Potenzial, aus dem Lehrbuch *Atome, Moleküle und optische Physik 2* [16]

Der Abstand beider Energieniveaus zum Boden des Potenzials beträgt nach Tabelle 7 in etwa

$$E_0 \approx 0,0608 \text{ eV} = 490 \text{ cm}^{-1}.$$

Dies deckt sich mit Abbildung 12, wo die Linie für die unteren beiden Energieniveaus direkt unter der 500 cm^{-1} Grenze liegt. Es ist hier allerdings auch zu beachten, dass die Potenzialbarriere in der Abbildung bei etwa $2400 \text{ cm}^{-1} = 0,298 \text{ eV}$ liegt, was etwas größer ist, als der in dieser Arbeit genutzte Wert von $0,2506 \text{ eV}$.

Insgesamt zeigt sich ein ähnliches Ergebnis, wie in Abschnitt 4.2: Die absoluten Energien konnten mit einiger Genauigkeit bestimmt werden. Die Energieaufspaltung ist aber so gering, dass die Genauigkeit des Verfahrens nicht ausreicht um zufriedenstellende Ergebnisse zu liefern.

5 Allgemeine Schlussfolgerungen und Ausblick

Es hat sich bei dem Vergleich mit den Ergebnissen von Christiansen und Cunha in Abschnitt 4.2 und bei der Untersuchung des Ammoniak-Moleküls in Abschnitt 4.4 gezeigt, dass das Variationsverfahren eine recht gute Näherung für die Energieniveaus liefert. Für die Untersuchung kleiner Energieaufspaltungen ist das Verfahren aber offenbar nicht genau genug.

Zur Bewertung der Methode muss zuerst eines deutlich werden: Die Rechnungen zum Ammoniak-Molekül mit Hilfe des Manning-Potenzials weisen einen wichtigen Unterschied zu bekannten quantenmechanischen Untersuchungen z.B. des Wasserstoffatoms auf. Beim Wasserstoff ist das Potenzial vollständig aus der klassischen Physik bekannt. Angewendet auf die Quantenmechanik können so Observablen wie die Energieniveaus hergeleitet werden. Der Erfolg lässt sich dann unter anderem daran erkennen, dass die Bindungsenergie des Elektrons sehr genau mit den experimentellen Werten übereinstimmt.

Beim Ammoniak-Molekül verfolgen wir eine vollkommen andere Strategie. Das Manning-Potenzial wird nicht aus der elektrostatischen Wechselwirkung der einzelnen beteiligten Teilchen hergeleitet, sondern es wird gewählt, weil es von der Form her die Beobachtungen (Pyramidenform) erklären kann. Das heißt aber, dass -im Gegensatz zum Wasserstoffproblem- Charakteristika wie die Potenzialtiefe so gewählt werden müssen, dass die Bindungsenergie des Grundzustands der gemessenen Dissoziationsenergie entspricht. Die Grundzustandsenergie wird also nicht gefunden, weil das Potenzial bekannt ist, sondern die Parameter des Potenzials werden u.a. aus der bekannten Grundzustandsenergie heraus bestimmt. Das heißt aber, dass es zwar schön ist, wenn die Lage des Grundzustands zum Potenzialboden so bestimmt werden kann, dass sie den Ergebnissen anderer Rechnungen recht gut entspricht (wie der Vergleich von E_0 mit Abbildung 12 in Abschnitt 4.4 gezeigt hat), messbar ist dies allerdings nicht. Die erste tatsächlich neu erreichbare Erkenntnis ist der Abstand ΔE des ersten angeregten Niveaus zum Grundniveau. Genau hierfür reicht die Genauigkeit des Variationsverfahrens mit den in dieser Arbeit gebrauchten Testfunktionen allerdings nicht aus.

Zur Verbesserung der Ergebnisse sind verschiedene Vorgehensweisen denkbar. Der Erfolg des Variationsverfahrens hängt in erster Linie davon ab, wie gut die Testfunktionen sind. Mehr Freiheitsgrade führen hier dazu, die Erfolgsaussichten zu verbessern. Denkbar ist die Multiplikation der in dieser Arbeit benutzten Testfunktionen mit einem geraden Polynom:

$$\Psi_{\pm}(x) = (c_1 x^4 + c_2 x^2 + 1) \left(e^{-\frac{(\tilde{x}-\alpha)^2}{2b^2}} \pm e^{-\frac{(\tilde{x}+\alpha)^2}{2b^2}} \right)$$

Ein Problem hierbei ist, dass über die Parameter c_1 und c_2 deutlich weniger bekannt

ist, als über die Parameter α und b . Es ist zu erwarten, dass α in der Nähe der Potenzialminima liegt, und dass die Testfunktion weder zu spitz, noch zu flach ist, wodurch b abgeschätzt werden kann. Für positive c_1 und c_2 hat das Polynom keine Nullstellen, womit die Testfunktionen wieder keinen bzw. einen Knotenpunkte haben und somit die Bedingungen an den Grund- und den ersten angeregten Zustand erfüllt sind. Über das Verhältnis von c_1 zu c_2 lassen sich aber kaum sichere Aussagen treffen. Bei der Bestimmung der Grenzen, zwischen denen c_1 und c_2 abgetastet werden sollen, herrscht also eine gewisse Unsicherheit.

Es muss auch die Tatsache bedacht werden, dass es sich bei der Anwendung des Manning-Potenzials um ein *effektives* Potenzial handelt. Die Reduzierung von drei auf eine Dimension ist an sich eine Näherung. Eine Verbesserung lässt sich erreichen, indem die reduzierte Masse μ ortsabhängig wird. Ein solcher Ansatz wird auch in der Arbeit von Aquino [3] verfolgt. Die Einführung einer solchen ortsabhängigen Masse könnte die Ergebnisse des Variationsverfahrens verbessern.

Ein nächster Schritt zur Untersuchung des Manning-Potenzials könnte außerdem die numerische Lösung der Schrödinger-Gleichung sein. Beispiele für solche Verfahren sind in [17] zu finden.

Was das Computerprogramm angeht, so sind ebenfalls verschiedene Weiterentwicklungen denkbar. Dadurch, dass der Impuls- und Normierungsterm analytisch bestimmt und die Lösung in das Programm integriert wurden, eignet es sich nur für solche Ansätze, die verschobene Gauß-Funktionen als Testwellenfunktionen haben. Eine Erweiterung des Programms wäre es, wenn auch Impuls- und Normierungsterm numerisch bestimmt würden. Das würde es unter sehr geringem Aufwand ermöglichen, das Variationsverfahren an verschiedenen Potenzialen mit verschiedenen Testfunktionen durchzuführen.

Eine andere Verbesserung wäre es, wenn das Programm die Grenzen der Abtastung von α und b selbst anhand der Charakteristika des Potenzials wie dem Abstand a und der Krümmung der Mulden selbst bestimmt. Hierzu wären genauere Untersuchungen, wie α und b von der Potenzialform abhängen, von Vorteil.

Literatur

- [1] A. Wipf; *Quantenmechanik I.* (2006), S.117, http://www.personal.uni-jena.de/~p6fusi2/login/skripte/skripte/skript_quantenmechanik1_ws0506_profdrandreaswipf_.pdf
- [2] H. Schachner; *Das Hund'sche Paradoxon - Weiterführende Ansätze der Standard Quantenmechanik* (2001) S.17, Formel 3.4, <https://epub.uni-regensburg.de/9902/1/diss.pdf>
- [3] N. Aquino, G. Campoy, H. Yee-Madeira; *The inversion potential for NH₃ using a DFT approach* (1998), Chemical Physics Letters 296 S.112
- [4] M. F. Manning; *Energy Levels of a Symmetrical Double Minima Problem with Applications to the NH₃ and ND₃ Molecules* (1935), Journal of Chemical Physics 3 S.136-138, <http://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/1.1749619>
- [5] S. Bröker; *Vergleich von Variationsverfahren und exakten Ergebnissen für das Razavy-Potenzial* (2016), <http://pauli.uni-muenster.de/tp/menu/das-institut/publikationen/arbeiten/ag-muenster.html>, S.6 Formel (4.8) in anderer Notation
- [6] a. a. O. , S.7, Formel (4.19) in anderer Notation
- [7] a. a. O. , S.4, Formel (3.8)
- [8] a. a. O. , Anhang, Tabelle A.1
- [9] H. R. Christiansen, M. S. Cunha; *Energy eigenfunctions for position-dependent mass particles in a new class of molecular hamiltonians* (2014), J. Math. Phys. 55, 092102, <https://arxiv.org/abs/1403.0302>, S.10, Tabelle 1
- [10] N. Aquino, G. Campoy, H. Yee-Madeira; *The inversion potential for NH₃ using a DFT approach* (1998), Chemical Physics Letters 296 S.114 Formel (4)
- [11] a.a.O. S.113 oben rechts
- [12] I.V. Hertel, C.-P. Schulz: *Atome, Moleküle und optische Physik 2* (2010), S.104
- [13] W. Klopper, C. C. M. Samson, G. Tarcsay, A. G. Császár: *Equilibrium Inversion Barrier of NH₃ from Extrapolated Coupled-Cluster Pair Energies* (2001), Journal of Computational Chemistry, Vol. 22, No. 13, S.1313
- [14] M. F. Manning *Energy Levels of a Symmetrical Double Minima Problem with Applications to the NH₃ and ND₃ Molecules* (1935), Journal of Chemical Physics 3, 136, <http://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/1.1749619>

- [15] N. Aquino, G. Campoy, H. Yee-Madeira; *The inversion potential for NH₃ using a DFT approach* (1998), Chemical Physics Letters 296 S.112 Tabelle 2, angegeben in cm⁻¹.
- [16] I.V. Hertel, C.-P. Schulz; *Atome, Moleküle und optische Physik 2* (2010), S.106
- [17] M. Kemper; *Numerische Verfahren zur Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung* (2012), <http://pauli.uni-muenster.de/tp/fileadmin/Arbeiten/kemper-BA.pdf>
- [18] <http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?hev>
- [19] <http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?hbarev>
- [20] http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?c|search_for=velocity+of+light
- [21] <http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?e>

6 Anhang

Tabelle 8: Liste der gebrauchten Naturkonstanten

h	$4,135667662 \cdot 10^{-15}$ eVs [18]
\hbar	$6,582119514 \cdot 10^{-16}$ eVs [19]
c	299792458 m/s [20]
e	$1,6021766208 \cdot 10^{-19}$ C [21]

für die Umrechnung zwischen den verschiedenen Energieeinheiten ergibt sich somit:

J	eV	cm ⁻¹
1	$6,241509126 \cdot 10^{18}$	$5,034116652 \cdot 10^{22}$
$1,6021766208 \cdot 10^{-19}$	1	$8,065544006$
$1,986445824 \cdot 10^{-23}$	$1,239841974 \cdot 10^{-4}$	1

Parameter und Ergebnisse zum Vergleich mit Stephan Bröker (4.1):

Tabelle 9:

s	\hat{V}_T	C'_r	D'_r	r	$\hat{\epsilon}_r^+$	$\hat{\epsilon}_r^-$
0,2	100	232	134,56	1,469374409	1,736451848	2,681283785
	1000	2101,192885	1103,752885	2,569050262	1,852548696	2,899738928
	1000000	2003200	1003202,56	14,33151692	1,909410442	3,007252138
0,4	100	224	125,44	1,152629953	1,584922219	3,804443904
	1000	2075,894664	1077,334664	2,023354682	1,688689321	4,122974424
	1000000	2002400	1002401,44	11,30966023	1,739553309	4,276520227

Tabelle 10:

s	\hat{V}_T	C'	D'	ϵ^+	ϵ^-
0,2	100	2003,60875	1162,093075	-848,6280383	-840,4682386
	1000	55471,65393	29139,16114	-26351,16956	-26323,52366
	1000000	1645768041	824200635	-821567940,6	-821567038,7
0,4	100	1190,386005	666,6161625	-522,999693	-511,2046593
	1000	33994,5535	17642,27805	-16348,20294	-16308,33944
	1000000	1024495236	512862315,3	-511632767,8	-511631469,8

**Parameter und Ergebnisse zur Untersuchung des Einflusses der Potenzialtiefe
(4.3):**

Tabelle 11:

$\tilde{V}_{r,\tilde{a}}$	$\tilde{V}_{r,0}$	C'_r	D'_r	r
-200	0	800	800	0,567296329
-500	-300	1632,455532	1332,455532	0,68589829
-800	-600	2400	1800	0,759325718
-1100	-900	3138,083152	2238,083152	0,814686425
-1400	-1200	3858,300524	2658,300524	0,859898164
-1700	-1500	4566,190379	3066,190379	0,898489909
-2000	-1800	5264,911064	3464,911064	0,932373332

Tabelle 12:

C'	D'	ϵ^+	ϵ^-	$\epsilon_{r,0}^+$	$\epsilon_{r,0}^-$
1029,840398	1029,840398	-235,4632048	-235,4631968	17,087614553	17,087620730
3071,997034	2507,449276	-903,6011412	-903,6011388	19,827439454	19,827440704
5535,125234	4151,343926	-1796,4568315	-1796,4568302	21,066152447	21,066153016
8331,158531	5941,788233	-2862,3823504	-2862,3823494	21,831364245	21,831364591
11411,69318	7862,453892	-4074,6165613	-4074,6165605	22,369620095	22,369620338
14744,85187	9901,147168	-5415,9820223	-5415,9820217	22,776978414	22,776978599
18307,57057	12048,46636	-6874,2342492	-6874,2342486	23,100235385	23,100235535

Plagiatserklärung des Studierenden

Hiermit versichere ich, dass die vorliegende Arbeit über die *Anwendung des Ritzschen Variationsverfahrens auf das Manning-Potenzial* selbstständig verfasst worden ist, dass keine anderen Quellen und Hilfsmittel als die angegebenen benutzt worden sind und dass die Stellen der Arbeit, die anderen Werken – auch elektronischen Medien – dem Wortlaut oder Sinn nach entnommen wurden, auf jeden Fall unter Angabe der Quelle als Entlehnung kenntlich gemacht worden sind.

(Datum, Unterschrift)

Ich erkläre mich mit einem Abgleich der Arbeit mit anderen Texten zwecks Auffindung von Übereinstimmungen sowie mit einer zu diesem Zweck vorzunehmenden Speicherung der Arbeit in eine Datenbank einverstanden.

(Datum, Unterschrift)