



WESTFÄLISCHE WILHELMS-UNIVERSITÄT

INSTITUT FÜR THEORETISCHE PHYSIK

BACHELORARBEIT

NUMERISCHE BEHANDLUNG DES MANNING-POTENTIALS ZUR BESCHREIBUNG DES
AMMONIAKMOLEKÜLS

NUMERICAL TREATMENT OF THE MANNING POTENTIAL FOR THE DESCRIPTION OF
AMMONIA

Vorgelegt von: Julius Alexander Zeiss
am: 17.07.2018
in: Münster

Themensteller
Prof. Dr. Gernot Münster
Zweitgutachter
PD Dr. Jochen Heitger

PLAGIATSERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich, dass die vorliegende Arbeit über **Numerische Behandlung des Manning-Potentials zur Beschreibung des Ammoniakmoleküls** 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 entnommenen wurden, auf jeden Fall unter Angabe der Quelle als Entlehnung kenntlich gemacht worden sind.

Julius Alexander Zeiss; 17.07.2018, Münster

Es handelt sich hierbei um eine geringfügig überarbeitete Fassung (Rechtschreibfehler, formale Darstellungsfehler) der Arbeit, die am 17.07.2018 dem Prüfungsamt vorgelegt wurde.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
1 Einleitung	2
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Das Ammoniakmolekül NH ₃ und dessen Verbindung zum Manning-Potential	3
2.2 Die Analyse des Manning-Potentials	5
2.3 Allgemeines zur nichtrelativistischen Quantenmechanik spinloser Teilchen	8
2.3.1 Zeitabhängige dreidimensionale Schrödingergleichung	8
2.3.2 Zeitunabhängige dreidimensionale Schrödingergleichung – Separations- ansatz $\Psi(\vec{r}, t) = \phi(t)\psi(\vec{r})$	9
2.3.3 Zeitunabhängige eindimensionale Schrödingergleichung – Separation der räumlichen Koordinaten	10
3 Numerov-Verfahren	11
3.1 Allgemeines Vorgehen des Numerov-Verfahrens	11
3.2 Der Numerov-Algorithmus	12
3.2.1 Startwerte für den Numerov-Algorithmus	13
3.2.2 Divergenzverhalten der Wellenfunktion beim Numerov-Algorithmus	13
3.2.3 Schießverfahren	14
3.2.4 Bisektion	14
3.3 Das Fortran-Programm	15
3.3.1 Parameter und Variablen	15
3.3.2 Schleifenstruktur	16
3.3.3 Unterprogramme	17
3.4 Umformungen und Entdimensionalisierung der Schrödingergleichung zur nu- merischen Bearbeitung	17
3.4.1 Parameter der verschiedenen Potentialformen	18
3.5 Verifizierung des Numerov-Verfahrens anhand von Vergleichen	20
3.5.1 Vergleiche mit den analytischen Lösungen verschiedener Potentiale	20
3.5.2 Vergleiche mit den numerischen Verfahren von Plenter sowie Chris- tiansen und Cunha	22
4 Das Ammoniakmolekül NH₃	27
4.1 Vergleich mit den Ergebnissen der Variationsrechnung von Plenter	27
4.2 Berechnung der Energien höherer gebundener Zustände mit den Parametern von Plenter	28
4.3 Bestimmung der optimalen Potentialtiefe des Manning-Potentials zur Beschrei- bung von NH ₃	30
4.3.1 Umformung der Schrödingergleichung für die Optimierungsrechnung .	31
4.3.2 Bestimmung der funktionalen Form von $Sn(V_T)$	32
4.3.3 Programme zur Bestimmung der optimalen Potentialtiefe	33
4.3.4 Ergebnisse der Optimierungsrechnung	35
4.3.5 Einfluss der Barriereföhe und der reduzierten Masse auf die optimale Potentialtiefe	37
4.3.6 Vergleich mit den Ergebnissen von Manning und Aquino et al.	43
5 Schlussfolgerung	49

A Anhang	60
A.1 Naturkonstanten	60
A.2 Umrechnungstabelle Energieeinheiten	60
A.3 Umrechnung der Literaturwerte für die Energiedichten von Ammoniak	60
A.4 Vergleich mit den analytischen Ergebnissen des harmonischen Oszillators – Daten	61
A.5 Vergleich mit den analytischen Ergebnissen des Pöschl-Teller Potentials – Daten	62
A.6 Abweichungen zwischen dem Numerov-Verfahren und der Variationsrechnung von Plenter	62
A.7 Tabellen mit Daten zu Energien höherer Zustände des Ammoniakpotentials	63
A.8 Abbildungen und Daten zur Optimierungsrechnung	65
A.9 Übersicht und Erläuterung der Dateien	67

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit dem in Fortran programmierten Numerov-Verfahren das Manning-Potential behandelt. Die Verifizierung des Verfahrens erfolgte anhand analytisch behandelbarer Potentiale. Es wurde der Vergleich mit dem Variationsansatz von Plenter gezogen. Auf Basis der Parameter der Variationsrechnung konnten die Energien und Energiedifferenzen benachbarter Zustände des Ammoniakmoleküls mit dem Manning-Potential als Inversionspotential berechnet werden. Mittels einer Optimierungsrechnung gelang es, optimale Potentialtiefen für das Manning-Potential zur Beschreibung der Inversionsschwingung des Ammoniakmoleküls für verschiedene konstante reduzierte Massen und Höhen der Potentialbarriere zu bestimmen, sodass eine genauere Berechnung der Inversionenergien erreicht werden konnte.

1 Einleitung

Diese Arbeit reiht sich in eine Vielzahl von experimentellen und theoretischen Untersuchungen der Inversions- bzw. Regenschirmschwingung des Ammoniakmoleküls ein. Die theoretische Untersuchung dieses physikalischen Problems wurde über die Jahrzente auf unterschiedliche Weise angegangen. Die Arbeiten setzten sich grundlegend aus der Bestimmung eines spiegelsymmetrischen Doppelmuldenpotentials zur Beschreibung der Inversionsschwingung und der Lösung der korrespondierenden Schrödinger-Gleichung zusammen.

In älteren Arbeiten wie Manning [55] oder Swalen und Ibers [65] wurden funktionale Formen¹ des Inversionspotentials angenommen und auf deren Grundlage die Inversionsenergien für das Ammoniakmolekül mittels verschiedenster Verfahren ermittelt. Im Gegensatz dazu stehen die neueren Ab-initio-Rechnungen wie von Aquino et al. [48] oder Rush und Wiberg [60]. Aquino et al. berechnen über die Dichtefunktionaltheorie eine Potentialhyperfläche und nähern diese entlang der Inversionskoordinate durch ein Polynom 20. Grades an, um so das eindimensionale Potential für die quantenmechanische Betrachtung zu erhalten. Die Schrödinger-Gleichung lösen Aquino et al. mit einem Verfahren von Rivas-Silva et al. [93], welches der in dieser Arbeit betrachteten numerischen Methode ähnelt.

Die Entwicklung der Verfahren zur Lösung der resultierenden eindimensionalen Schrödinger-Gleichung für die verschiedenen Inversionspotentiale orientierte sich stets an der Rechenleistung der vorhandenen Computer. So war Manning noch auf eine numerische Lösung von Kettenbrüchen [57] beschränkt. In der Arbeit von Förster, Saenz und Wolff [71] dagegen wurde die Schrödinger-Gleichung über einen computerbasierten Matrix-Algorithmus mit hoher Genauigkeit gelöst.

Durch die wachsende Rechenleistung der Computer konnte zudem die Betrachtung der reduzierten Masse als Konstante zu einer positions-abhängigen reduzierten Masse angepasst werden. Die resultierenden Ergebnisse repräsentieren die experimentellen Daten besser, jedoch steigt auch die Komplexität der zu lösenden Schrödinger-Gleichung und somit auch die Anforderungen an die numerischen Verfahren zur Lösung dieser.

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung des Manning-Potentials [56] mit dem computergestützten Numerov-Verfahren nach Papenfort [22] und einer konstanten reduzierten Masse. Das Programmieren und Verifizieren des Numerov-Verfahrens zur Lösung eindimensionaler Schrödinger-Gleichungen stellt den ersten Teil dieser Arbeit dar. Swalen und Ibers [67] lobten die funktionale Form des Manning-Potentials zur Beschreibung der Inversionsschwingung des Ammoniakmoleküls und forderten eine Überarbeitung der Rechnungen von Manning mit aktuellen experimentellen Daten und neueren numerischen Berechnungsmethoden. Diese Aufarbeitung und die einhergehenden Vergleiche mit neueren Verfahren stellt den zweiten Teil dieser Arbeit dar. Des Weiteren spricht die Arbeit von Plenter [19], welcher mittels Variationsrechnung die energetische Aufspaltung des Grundzustands zum ersten angeregten Zustand für das Ammoniakmolekül berechnet hat, als eine der Ursachen für die Unsicherheit der Berechnungen, die Unkenntnis der genauen Potentialtiefe des Manning-Potentials an. Die begrenzte Potentialtiefe unterscheidet das Manning-Potential von anderen divergierenden Inversionspotentialen wie beispielsweise in Aquino et al. [48], Rush und Wiberg [60] sowie Wall und Glockler [95]. Die Bestimmung der optimalen Potentialtiefe durch den Vergleich der mittels Numerov-Verfahren bestimmten Inversionsenergien mit den experimentellen Werten stellt den dritten Teil dieser Arbeit dar. Abschließend wird anhand der berechneten optimalen Potentialtiefen für verschiedene reduzierte Massen und unter Berücksichtigung der Unsicherheit in dem Wert der Höhe der Potentialbarriere die Inversionsenergien der ersten acht gebundenen Zustände des Ammoniakmoleküls berechnet und mit den Werten der ursprünglichen Rechnung von Manning und den Ergebnissen der neueren Ab-initio-Rechnung von Aquino et al. verglichen.

¹Der Begriff der funktionalen Form wird hier in Anlehnung an die englische Literatur und den Begriff *functional form* gewählt.

2 Theoretische Grundlagen

Die für diese Arbeit und das Verständnis des Lesers relevanten theoretischen Grundlagen werden im Folgenden erläutert. Zuerst wird neben den fundamentalen Informationen zum Ammoniakmolekül NH_3 dessen Verbindung zum Manning-Potential geschildert. Es folgt die Analyse des Manning-Potentials. Die grundlegende Theorie zur Quantenmechanik ist ausführlich in der Literatur wie Münster [78] oder Griffiths [84] beschrieben, sodass hier abschließend nur eine Zusammenfassung der relevanten Aspekte erfolgt. Da ein Vergleich mit den Rechnungen Anderer (Plenter [1], Papenfort [22], Christiansen und Cunha[89], experimentelle Daten[91]) angestrebt wurde, ist die Notation an die entsprechenden Arbeiten angelehnt, sodass ein Vergleich dem Leser dieser Arbeit erleichtert wird. Im Folgenden wird zudem nicht mehr explizit die Terminologie für die Inversionsschwingung (Inversionspotential, Inversionsenergie, usw.) genutzt, sondern einfach von Potential, Quantenzahl, Energie usw. gesprochen.

2.1 Das Ammoniakmolekül NH_3 und dessen Verbindung zum Manning-Potential

Die Betrachtung des Ammoniakmolekül NH_3 stellt ein dreidimensionales Vierkörperproblem dar. Wie in der schematischen Darstellung in Abbildung 2.1 ersichtlich, kann das Ammoniakmolekül näherungsweise als dreiseitige Pyramide [56] mit C_{3v} -Symmetrie [77] angesehen werden.

Die drei Wasserstoffatome H bilden die dreieckige Grundfläche und die Spitze der Pyramide markiert das Stickstoffatom N. Unter den sechs Eigenschwingungen des Ammoniakmoleküls ist die anharmonische [61] Regenschirm- bzw. Inversionsschwingung Gegenstand dieser Arbeit. Bei dieser schwingt das Stickstoffatom relativ zur Ebene der Wasserstoffatome und kann auch auf die andere Seite der H_3 -Ebene über den quantenmechanischen Tunnelprozess „umklappen“. Aus dem Tunnelprozess resultiert die Aufspaltung der Energieniveaus in Doublets für symmetrische und antisymmetrische Zustände, wobei die symmetrischen Zustände aufgrund der erhöhten Augenthaltswahrscheinlichkeit nahe der Potentialbarriere energetisch tiefer liegen [76]. Die Aufspaltung zwischen symmetrischen und antisymmetrischen Zustand nimmt mit steigender Energie monoton zu [66]. Die Inversionskoordinate x stellt dabei den Abstand zwischen dem Stickstoffatom und der Grundfläche der Pyramide dar. Die Potentialhyperfläche des Ammoniakmoleküls muss für die Be trachtung der Inversionsschwingung in der eindimensionalen Quantenmechanik auf ein eindimensionales effektives Potential entlang der Inversionskoordinate reduziert werden. Bei der Annahme der funktionalen Form dieses Inversionspotentials sind folgende Aspekte zu berücksichtigen:

- Die Gleichgewichtspositionen $x = \pm a$ des Stickstoffatoms oberhalb und unterhalb der H_3 -Ebene markieren die Position der Minima des Potentials. Die Position der Minima folgt somit aus dem N-H-Bindungsabstand [75].
- Die H_3 -Ebene stellt für das Stickstoffatom N eine Potentialbarriere bei $x = 0$ dar.
- Eine begrenzte Potentialtiefe berücksichtigt mögliche Dissoziationsvorgänge bei denen das Stickstoffatom aus dem Molekül verschwindet.

Zur Beschreibung der Inversionsschwingung des Ammoniakmoleküls schlug Manning das Manning-Potential [56] vor, welches schematisch in Abbildung 2.2 dargestellt ist. Aus Mannings [56] Berechnungen folgte für die charakterisierenden Werte des Potentials:

- Abstand Stickstoffatom zur Wasserstoffebene (Position der Potentialminima): $0,37\text{\AA}$
- Höhe der Potentialbarriere: 2076 cm^{-1}
- ungefähre Dissoziationsenergie: 5 eV

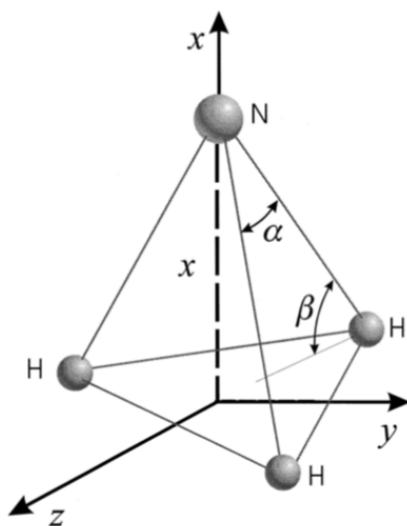


Abbildung 2.1: Schematische Darstellungen der pyramidalen Form des Ammoniakmoleküls [49].

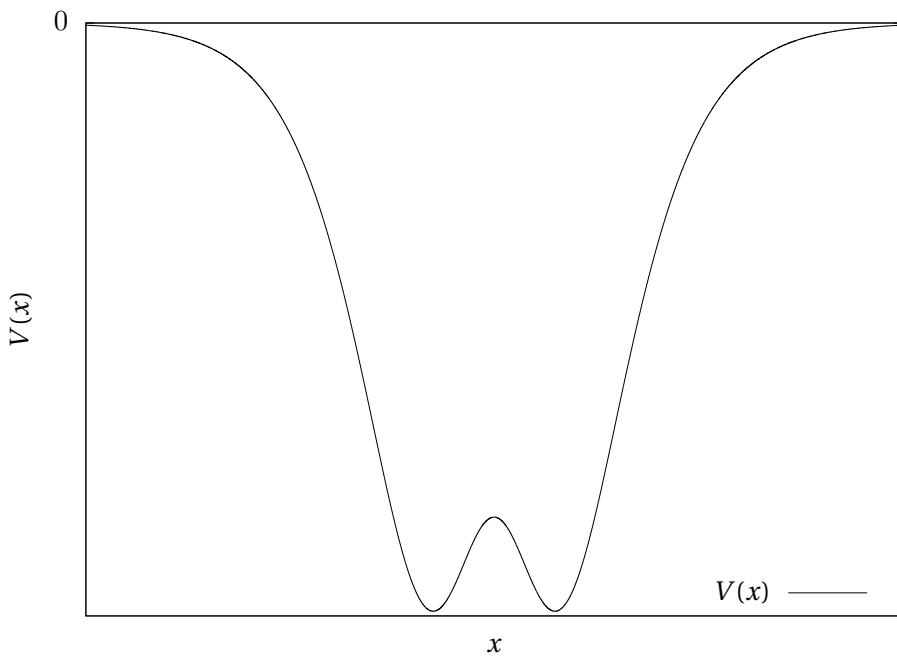


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Manning-Potentials.

Die Position der Minima und die Höhe der Barriere konnten mittlerweile experimentell genauer bestimmt werden:

- Position der Potentialminima: $0,383 \text{ \AA}$ [75]
- Höhe der Potentialbarriere: $(2021 \pm 20) \text{ cm}^{-1} = (0,2506 \pm 0,0025) \text{ eV}$ [87]

Einhergehend mit der Beschreibung des Ammoniakmoleküls durch ein effektives ein-dimensionaliges Potential findet die Näherung der Massenverhältnisse durch eine reduzierte Masse statt. Rush und Wiberg [62] ist zu entnehmen, dass der Weg der minimalen Energie des Inversionsvorganges die C_{3v} -Symmetrie des Ammoniakmoleküls erhält, jedoch die Bindungslänge zwischen dem Stickstoffatom und den Wasserstoffatomen im Verlauf der Inversion variiert. Die quantenmechanische Betrachtung der resultierenden positions-abhängigen reduzierten Masse wie in Aquino et al. [53], Rush und Wiberg [62] oder Förster et al. [72]

übersteigt jedoch den Umfang dieser Arbeit, sodass die reduzierte Masse als konstant genähert wird. Es wird nun gemäß der ursprünglichen Arbeit von Manning [58] zwischen zwei Situationen unterschieden, wobei deren mathematische Behandlung (d.h. die Formeln) aus der Arbeit von Swalen und Ibers [70], Acquino et al. [52] oder Townes und Schawlow [92] zu entnehmen ist:

- Der Abstand zwischen den Wasserstoffatomen bleibt aufgrund einer stärkeren H-H-Bindung während des Inversionsvorganges konstant und die dreieckige H_3 -Grundfläche des pyramidalen Ammoniakmoleküls bewegt sich als Einheit [58]. Die reduzierte Masse für diese Näherung ergibt sich durch

$$\mu_0 = \frac{3m_H M_N}{3m_H + M_N}, \quad (2.1)$$

wobei $m_H = 1,007825035\text{ u}$ der Masse eines Wasserstoffatoms und $M_N = 14,003074\text{ u}$ der Masse eines Stickstoffatoms entspricht [51]. Es resultiert für die konstante reduzierte Masse $\mu_0 = 4,12906991140916 \cdot 10^{-27}\text{ kg}$.

- Der Abstand zwischen Stickstoffatom und den Wasserstoffatomen wird aufgrund einer stärkeren N-H-Bindung während des Inversionsvorganges als konstant angenommen [96]. Es resultiert eine reduzierte Masse die abhängig vom Winkel β zwischen H_3 -Ebene und N-H-Bindung (siehe Abbildung 2.1) ist. Townes und Schawlow [92] argumentieren jedoch, dass die Winkelabhängigkeit vernachlässigt werden könnte, um die positions-abhängige reduzierte Masse durch eine konstante reduzierte Masse anzunähern. Dazu wird der variable Winkel β durch den Winkel β_e der Gleichgewichtsposition ersetzt. Die reduzierte Masse berechnet sich dann mittels

$$\mu = \mu_0 \left[1 + \frac{3m_H \sin^2 \beta_e}{M_N} \right], \quad (2.2)$$

wobei $\beta_e = 22^\circ 13'$ dem Winkel β analog zu Abbildung 2.1 zwischen der H_3 Grundfläche und der Bindung zwischen N und H für den Fall der Gleichgewichtsposition des Stickstoffatoms entspricht [51].

Da zum einen der Vergleich mit der Arbeit von Plenter [14] angestrebt wird und zum anderen Manning [58], Swalen und Ibers [69], sowie Förster et al. [73] diese Näherung bevorzugten, erfolgt die Berechnung der reduzierten Masse mittels der Gleichung 2.2. Es ergibt sich der Wert $\mu = 4,25652928924809 \cdot 10^{-27}\text{ kg}$. Aufgrund des großen Massendifferenz zwischen einem Stickstoffatom und einem Wasserstoffatom ist der Unterschied zwischen Gleichung 2.1 und Gleichung 2.2 mit $\Delta\mu = \mu - \mu_0 = 1,27459378375284 \cdot 10^{-28}\text{ kg}$ gering.

2.2 Die Analyse des Manning-Potentials

Im Folgenden werden die grundlegenden Eigenschaften des Manning-Potentials erläutert. Als Ausgangspunkt liegt das Manning-Potential [56] in der Form

$$V(x) = -C \operatorname{sech}^2\left(\frac{x}{2\rho}\right) + D \operatorname{sech}^4\left(\frac{x}{2\rho}\right) \quad (2.3)$$

vor, wobei die charakterisierenden reellwertigen Parameter $C = C(V_0, V_a) > 0$ und $D(V_0, V_a) > 0$ die Dimension Energie besitzen und abhängig von der Potentialtiefe V_a und dem Wert des Potentials bei der Barriere V_0 sind. Der Parameter im Argument der sech-Funktionen $\rho = \rho(a, C, D)$ besitzt die Dimension Länge und staucht bzw. streckt das Potential entlang der x -Achse.

Sekans Hyperbolicus: Da die Sekans Hyperbolicus Funktion die Grundlage des Manning-Potentials darstellt, werden im Folgenden relevante Eigenschaften dieser Funktion erläutert. Die Sekans Hyperbolicus Funktion ist eine Hyperbelfunktion und lässt sich ebenfalls durch

$$\operatorname{sech}(x) = \frac{2}{e^x + e^{-x}} = \frac{1}{\cosh(x)} \quad (2.4)$$

darstellen. Die $\operatorname{sech}(x)$ -Funktion ist für Argumente $-\infty < x < \infty$ definiert und der Wertebereich beträgt $0 < \operatorname{sech}(x) \leq 1$. Für negative Argumente x ist die Funktion streng monoton steigend und für positive x streng monoton fallend. Die sech -Funktion konvergiert für $x \rightarrow \pm\infty$ gegen Null. Das globale Maximum liegt bei $x = 0$ und beträgt $\operatorname{sech}(0) = 1$. Es liegen keine Nullstellen, Sprungstellen oder Polstellen vor. Die Umkehrfunktion der sech -Funktion ist die arsech -Funktion

$$\begin{aligned} y(x) &= \operatorname{sech}(x) \\ \Rightarrow x &= \operatorname{arsech}(y) = \operatorname{arcosh}\left(\frac{1}{y}\right), \end{aligned} \quad (2.5)$$

welche wiederum mittels der arcosh -Funktion dargestellt werden kann. Im Allgemeinen gilt für eine bijektive Funktion $f : A \rightarrow B$ mit der Umkehrfunktion $f^{-1} : B \rightarrow A$

$$f(f^{-1}(x)) = x \text{ für alle } x \in B. \quad (2.6)$$

Die sech -Funktion ist nicht über ihren gesamten Definitionsbereich bijektiv, sondern nur separat betrachtet in den Bereichen $x \leq 0$ oder $x \geq 0$. Der Areasekans Hyperbolicus besitzt folglich einen Definitionsbereich von $0 < x \leq 1$ und einen Wertebereich von $0 \leq \operatorname{arsech}(x) < \infty$. Für den Areakosinus Hyperbolicus resultiert gemäß Gleichung 2.5 als Definitionsbereich $1 \leq x < \infty$ und als Wertebereich $0 \leq \operatorname{arcosh}(x) < \infty$. Es folgt mit Gleichung 2.6

$$\Rightarrow \operatorname{sech}(\operatorname{arsech}(x)) = \operatorname{sech}\left[\operatorname{arcosh}\left(\frac{1}{x}\right)\right] = x. \quad (2.7)$$

Mit einer beliebigen Konstante a im Argument der sech -Funktion resultiert für die Ableitung des Sekans Hyperbolicus mit dem Exponent n

$$\frac{d}{dx} \operatorname{sech}^n(ax) = -an \cdot \operatorname{sech}^n(ax) \tanh(ax), \quad (2.8)$$

wobei $\tanh(x) = \frac{\sinh(x)}{\cosh(x)}$.

Parameter des Manning-Potentials: Der Wert des Potentials bei der Barriere ($x = 0$) ergibt sich zu

$$V_0 := V(0) = -C + D. \quad (2.9)$$

Mit Gleichung 2.8 folgt für die Ableitung des Manning-Potentials

$$\frac{dV(x)}{dx} = -\frac{1}{\rho} \tanh\left(\frac{x}{2\rho}\right) \left[-C \operatorname{sech}^2\left(\frac{x}{2\rho}\right) + 2D \operatorname{sech}^4\left(\frac{x}{2\rho}\right) \right], \quad (2.10)$$

welche es gemäß dem Extremal-Prinzip gleich Null zu setzen gilt, um die x -Werte der Extrema zu bestimmen. Aufgrund der y-Achsensymmetrie korrespondiert eine Extremstelle bei x mit einer Extremstelle bei $-x$.

$$\begin{aligned}
 0 &\stackrel{!}{=} \frac{dV(x)}{dx} \\
 \Leftrightarrow 0 &\stackrel{!}{=} -\frac{1}{\rho} \tanh\left(\frac{x}{2\rho}\right) \left[-C \operatorname{sech}^2\left(\frac{x}{2\rho}\right) + 2D \operatorname{sech}^4\left(\frac{x}{2\rho}\right) \right] \Rightarrow x_0 = 0 \\
 \Leftrightarrow 0 &\stackrel{!}{=} \operatorname{sech}^2\left(\frac{x}{2\rho}\right) \left[-C + 2D \operatorname{sech}^2\left(\frac{x}{2\rho}\right) \right] \Rightarrow \lim_{x \rightarrow \pm\infty} V(x) = 0 \\
 \Leftrightarrow 0 &\stackrel{!}{=} -C + 2D \operatorname{sech}^2\left(\frac{x}{2\rho}\right) \\
 \Rightarrow x_a &= 2\rho \operatorname{arsech}\left(\pm\sqrt{\frac{C}{2D}}\right) = 2\rho \operatorname{arcosh}\left(\pm\sqrt{\frac{2D}{C}}\right)
 \end{aligned} \tag{2.11}$$

Das Extremum bei $x_0 = 0$ entspricht dem lokalen Maximum der Potentialbarriere. Das Konvergenzverhalten des Manning-Potentials für $x \rightarrow \pm\infty$ ermöglicht ungebundene Zustände mit Energien $E > V(x) \forall x \in \mathbb{R}$. Das Extremum bei x_a weist auf die Position der globalen Minima des Manning-Potentials hin, welche aufgrund der y-Achsensymmetrie des Potentials bei

$$\pm a := \pm 2\rho \operatorname{arcosh}\left(\sqrt{\frac{2D}{C}}\right) \tag{2.12}$$

liegen. Für $C, D > 0$ und $C, D \in \mathbb{R}$ gilt $\sqrt{\frac{2D}{C}} > 0$, wodurch die Lösung mit negativem Argument der arcosh-Funktion wegfällt². Ebenfalls aus dem Definitionsbereich der arcosh-Funktion resultiert

$$\sqrt{\frac{2D}{C}} \stackrel{!}{\geq} 1 \Rightarrow \frac{C}{2} \leq D, \tag{2.13}$$

wobei im Fall der Gleichheit $a = 0$ resultiert und nur noch ein Minimum und keine Doppelmuldengestalt vorliegt. Des Weiteren muss $D < C$ gelten, da für $C, D > 0$ die Bedingung $V(0) = -C + D < \lim_{x \rightarrow \pm\infty} V(x) = 0$ gelten soll.

Zusammengefasst resultiert die Bedingung $\frac{C}{2} < D < C$ für die Doppelmuldenform des Manning-Potentials. Zur Bestimmung des Potentialwertes bei diesen Minima muss $V(a)$ berechnet werden

$$V(a) = -C \operatorname{sech}^2\left[\operatorname{arcosh}\left(\sqrt{\frac{2D}{C}}\right)\right] + D \operatorname{sech}^4\left[\operatorname{arcosh}\left(\sqrt{\frac{2D}{C}}\right)\right], \tag{2.14}$$

wobei unter Berücksichtigung der Gleichung 2.7 folgt

$$V_a := V(a) = -\frac{C^2}{4D}. \tag{2.15}$$

Die Gleichungen 2.9, 2.12 und 2.15 können nun umgestellt werden, um Ausdrücke für die charakterisierenden Parameter des Manning-Potentials in Gleichung 2.3 zu erhalten

²Unter Berücksichtigung des Definitionsbereiches der arcosh-Funktion.

$$V_a = -\frac{(D - V_0)^2}{4D}$$

$$\Leftrightarrow 0 = D^2 + 2(2V_a - V_0)D + V_0^2$$

$$\Rightarrow D_{1,2} = -2V_a + V_0 \pm 2\sqrt{V_a^2 - V_a V_0} \quad (2.16)$$

$$\Rightarrow C_{1,2} = D - V_0 = -2V_a \pm 2\sqrt{V_a^2 - V_a V_0}, \quad (2.17)$$

wobei die Lösungen für C und D mit negativer Wurzel in einer Verletzung von Gleichung 2.13 resultieren würden und daher ausgeschlossen werden. Die Umstellung von a nach ρ ist trivial und ergibt

$$\rho = \frac{a}{2\operatorname{arcosh}\left(\sqrt{\frac{2D}{C}}\right)}. \quad (2.18)$$

2.3 Allgemeines zur nichtrelativistischen Quantenmechanik spinloser Teilchen

Zwar werden in dieser Arbeit lediglich eindimensionale und zeitunabhängige Probleme der Quantenmechanik betrachtet, jedoch wird im Folgenden der Zusammenhang zur dreidimensionalen und zeitabhängigen Betrachtungsweise erläutert und Argumente für die Relevanz dieser vereinfachten Betrachtungsweise gegeben. Abschließend ist die relevante zeitunabhängige eindimensionale Quantenmechanik für spiegelsymmetrische Potentiale aufgeführt. Jegliche Einflüsse durch Berücksichtigung des Spins der betrachteten Teilchen oder relativistische Effekte wurden vernachlässigt. Die Einführung des in der Quantenmechanik gebräuchlichen Formalismus wird hier vermieden, da dieser für die numerische Betrachtung keine Relevanz besitzt. Das Folgende ist eine Zusammenstellung der relevanten Theorie aus Münster [78] und Griffiths [84].

2.3.1 Zeitabhängige dreidimensionale Schrödinger-Gleichung

In der Quantenmechanik wird ein Teilchen zur Zeit t durch seine komplexwertige Wellenfunktion $\psi(\vec{r}, t)$ beschrieben. Die korrespondierende zeitabhängige Schrödinger-Gleichung im Dreidimensionalen ist eine lineare partielle Differentialgleichung in t und lautet in Ortsdarstellung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}, t) \right] \Psi(\vec{r}, t), \quad (2.19)$$

wobei das Teilchen die Masse m besitzt und unter dem Einfluss des äußeren Potentials $V(\vec{r}, t)$ liegt. Diese gibt die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion von einem Startzeitpunkt t_0 aus vor. In der statistischen Interpretation entspricht die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2$ der Wahrscheinlichkeit, dass das betrachtete Teilchen am Ort \vec{r} zum Zeitpunkt t anzutreffen ist. Es folgt für physikalische Wellenfunktionen als Randbedingung der obigen Schrödinger-Gleichung die Normierungsbedingung

$$\int_{\mathbb{R}^3} \rho(\vec{r}, t) d^3 r \stackrel{!}{=} 1, \quad (2.20)$$

welche versichert, dass das Teilchen zu einem Zeitpunkt t irgendwo im Raum vorzufinden sein muss. Die Normierung erfolgt durch eine Normierungskonstante $N \in \mathbb{C}$, da für jede Lösung $\Psi(\vec{r}, t)$ auch $N\Psi(\vec{r}, t)$ Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung ist³. Nur

³Für nicht zeitabhängiges N ist der Beweis trivial [85].

quadratintegrierbare Wellenfunktionen sind normierbar und stellen somit physikalische Wellenfunktionen gemäß der statistischen Interpretation dar. Aus der Kontinuitätsgleichung⁴

$$\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\vec{\nabla} \vec{j}(\vec{r}, t), \quad (2.21)$$

wobei

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = -\frac{i\hbar}{2m} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) \quad (2.22)$$

der Wahrscheinlichkeitsstromdichte entspricht, resultiert, dass für das Integral

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d^3 r = const \quad (2.23)$$

keine zeitliche Änderung erfolgt. Somit bleibt die Normierung einer Wellenfunktion zeitlich erhalten.

2.3.2 Zeitunabhängige dreidimensionale Schrödingergleichung – Separationsansatz

$$\Psi(\vec{r}, t) = \phi(t)\psi(\vec{r})$$

Die eigentliche Berechnung der $\Psi(\vec{r}, t)$ bei gegebener Ausgangswellenfunktion $\Psi(\vec{r}, t_0)$ zum Startzeitpunkt t_0 ist im Folgenden dargestellt⁵. Setzt man für zeitunabhängige Potentiale den Separationsansatz $\Psi(\vec{r}, t) = \phi(t)\psi(\vec{r})$ in obige Schrödingergleichung ein, so lässt sich über die zeitunabhängigen Separationskonstante $E \in \mathbb{R}$ eine gewöhnliche Differentialgleichung erster Art in der Zeit t von einer partiellen Differentialgleichung zweiter Art in den räumlichen Koordinaten separieren⁶. Aus der zeitlichen Gleichung folgt die Definition der stationären Zustände

$$\Psi(\vec{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} Et} \psi(\vec{r}), \quad (2.24)$$

für welche $|\Psi(\vec{r}, t)|^2 = |\psi(\vec{r})|^2$ und die zeitliche Konstanz ihrer Erwartungswerte gelten⁷. Die zeitunabhängigen Wellenfunktionen $\psi(\vec{r})$ können über die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2.25)$$

bestimmt werden, wobei $\psi(\vec{r})$ wahlweise reellwertig ist. Die Separationskonstante E entspricht der zur Wellenfunktion $\psi(\vec{r})$ korrespondierenden Energie⁸. Aus jeder möglichen Separationskonstante⁹ E_n ergibt sich eine Wellenfunktion $\psi_n(\vec{r})$. Es resultieren eine beliebige Anzahl stationärer Zustände $\Psi_n(\vec{r}, t)$ (vollständiger Satz stationärer Zustände). Der Übergang auf die allgemeine zeitabhängige Wellenfunktion $\Psi(\vec{r}, t)$ erfolgt über die Linearkombination der stationären Zustände

⁴ Beweis siehe [79].

⁵ Eine direkte Berechnung der $\Psi(\vec{r}, t)$ mit der zeitabhängigen Schrödingergleichung ist selten möglich [86].

⁶ Die Separationskonstante ist nur reell, sofern die Wellenfunktionen normierbar sind. Für Beweis siehe [80].

⁷ Aus der Normierungsanforderung an $\Psi(\vec{r}, t)$ folgt somit auch die Normierungsanforderung an $\psi(\vec{r})$.

⁸ E beschreibt die Gesamtenergie der korrespondierenden Wellenfunktionen. Im Folgenden wird diese jedoch nur noch als Energie bezeichnet, da eine Unterteilung in kinetische oder potentielle Energie entfällt.

⁹ Abhängig von dem jeweiligen Potential.

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(\vec{r}) e^{\frac{-iE_n}{\hbar} t} = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \Psi_n(\vec{r}, t), \quad (2.26)$$

dabei sind die Vorfaktoren c_n der Linearkombination so zu wählen, dass die Ausgangswellenfunktion zum Zeitpunkt t_0 durch die Linearkombination realisiert wird. Die Erwartungswerte und das Betragsquadrat von $\Psi(\vec{r}, t)$ sind zeitlich nicht konstant [86]. Die Relevanz der zeitunabhängigen Betrachtungsweise und des Separationsansatzes ist somit gezeigt.

2.3.3 Zeitunabhängige eindimensionale Schrödingergleichung – Separation der räumlichen Koordinaten

Sofern eine Separation des Potentials in die jeweiligen räumlichen Koordinaten möglich ist, resultieren die Wellenfunktionen im Dreidimensionalen aus dem Produkt der eindimensionalen Wellenfunktionen der jeweiligen Raumrichtungen. Die zeitunabhängige Schrödingergleichung in Gleichung 2.25 reduziert sich zu einer gewöhnlichen Differentialgleichung zweiter Ordnung in der betrachteten räumlichen Koordinate x

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = \frac{2m}{\hbar^2} [V(x) - E] \psi(x). \quad (2.27)$$

In dieser Arbeit wurden nur gebundene Zustände analysiert. Zudem konvergieren die betrachteten stetigen spiegelsymmetrischen Potentiale entweder für $x \rightarrow \pm\infty$ gegen einen konstanten Wert $V_{max} > V(x) \forall x \in \mathbb{R}$ ($\psi_n(x)$ gebundener Zustand für $E_n < V_{max}$) oder divergieren gemäß $V(x \rightarrow \pm\infty) \rightarrow \infty$ (es existieren nur gebundene Zustände). Die gebundenen Zustände $\psi_n(x)$ resultieren in einem diskreten Energiespektrum E_n [82]. Die Hauptquantenzahl n charakterisiert für eindimensionale Probleme eindeutig die Wellenfunktionen und deren Energien. Die Indizierung ist nach aufsteigenden Energien sortiert¹⁰. Der Knotensatz liefert die für die numerische Bearbeitung notwenige Verknüpfung der Hauptquantenzahlen¹¹ n mit den durch den Numerov-Algorithmus berechneten Wellenfunktionen:

- **Knotensatz [81]:**

Löst $\psi_n(x)$ die Gleichung 2.27 mit Energiewert E_n , so besitzt die Wellenfunktion n einfache Nullestellen (bzw. Knotenpunkte)¹².

Dieser resultiert aus dem Oszillationssatz und dem Satz über das Wandern der Knoten, welche in [24] bewiesen wurden. Für den Fall von spiegelsymmetrischen Potentialen gilt:

- **Parität der Wellenfunktionen $\psi_n(x)$ [83]:**

Aufgrund der Spiegelsymmetrie des Potentials sind auch die Betragsquadrate der Wellenfunktionen $|\psi(x)|^2$ symmetrisch. Daraus folgt unmittelbar, dass die Wellenfunktionen selbst entweder eine gerade oder ungerade Parität aufweisen¹³. Zusammen mit dem Knotensatz ergibt sich für $n = 0$ (Grundzustand) eine Wellenfunktion $\psi_0(x) = \psi_0(-x)$ mit gerader Parität (Spiegelsymmetrie an y-Achse) und für $n = 1$ (erster angeregter Zustand) eine Wellenfunktion $\psi_1(x) = -\psi_1(-x)$ mit ungerader Parität (Punktssymmetrie im Ursprung). Die Wellenfunktionen weisen alternierend gerade und ungerade Paritäten auf.

¹⁰Je nach Potential startet die Nummerierung bei $n = 0$ oder $n = 1$.

¹¹Hierbei ist die Nummerierung der Zustände mit $n = 0$ beginnend anzufangen.

¹²Die Grenzwerte für $x \rightarrow \pm\infty$ werden dabei nicht als Knotenpunkte gezählt

¹³Der Beweis kann über den verschwindenden Kommutator des Hamilton Operators \hat{H} mit dem Paritätsoperator $\hat{\Pi}$ erfolgen. Dieser ist in [83] gegeben

3 Numerov-Verfahren

Die Bestimmung der Energien und Wellenfunktionen bestimmter quantenmechanischer Probleme wie das Manning-Potential ist analytisch nicht mehr möglich und muss auf numerische Art erfolgen. Durch die Diskretisierung des Problems wird die computergestützte numerische Berechnung möglich. Als unumgängliches Resultat der Diskretisierung und in Zusammenhang mit der endlichen maschinellen Genauigkeit des Computers sind die Lösungen rein approximativ. Die Genauigkeit der Lösungen ist unter anderem abhängig von der gewählten maschinellen Genauigkeit, der intrinsischen Genauigkeit der verwendeten Berechnungsmethodik und der Genauigkeit der Parameter, die dem Verfahren von außen übermittelt werden. Das Überprüfen der Berechnungsmethodik anhand von Vergleichen mit analytisch bestimmten Lösungen kann Aufschluss über die Genauigkeit des Verfahrens liefern und eventuelle systematische Fehler aufdecken. Das hier angewendete und vorgestellte Numerov-Verfahren basiert auf der Arbeit von Papenfort [25] und wurde als Fortran-Programm individuell auf die jeweiligen Probleme manuell angepasst. Es war dabei nicht von Interesse, allgemein anwendbare Programme für verschiedenste Potentiale und Parameter zu schaffen, wie es in der Arbeit von Papenfort oder Kemper [42] das Ziel war. Ein allgemein anwendbares Programm hätte für die angestrebten Vergleiche in einem unverhältnismäßigen Aufwand in der Umrechnung der Parameter resultiert, ohne dabei von Mehrwert für zukünftige Betrachtungen zu sein. Auch die detaillierte Analyse der Genauigkeit der Berechnungen analog zu Papenfort wäre redundant und wurde demnach hier nicht betrieben.

Im Folgenden werden die grundlegenden Aspekte des Numerov-Verfahrens gemäß Papenfort erläutert. Die relevanten Umformungen der eindimensionalen zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung mit dem Manning-Potential für die jeweiligen Vergleiche werden vorgestellt. Es folgt die Erläuterung des geschriebenen Fortran-Programms, welches die Basis der verschiedenen Berechnungen darstellt. Zur Verifizierung des Fortran-Programms dienen die analytisch lösbarer Potentiale des Harmonischen Oszillators und das Pöschl-Teller Potential. Der Vergleich mit dem Variationsrechnungsansatz von Plenter für verschiedene Konfigurationen des Manning-Potentials erlaubt eine Bewertung der relativen Güte der beiden Ansätze in der Analyse des Manning-Potentials. Im Folgenden wird als Numerov-Verfahren der gesamte numerische Algorithmus zur Bestimmung der Energieeigenwerte zu verschiedenen Zuständen angesehen. Von einer Ausgabe aus dem Fortran-Programm der berechneten Wellenfunktionen zu Veranschaulichungszwecken wurde abgesehen, da sich die Untersuchung auf die Energiewerte der gebundenen Zustände beschränkt. Zudem stellt die Wellenfunktion keine quantenmechanische Observable dar, sodass man keinen Vergleich zu experimentellen Werten ziehen kann. Die Erweiterung aller Programme um die Ausgabe der Wellenfunktion kann jedoch ohne großen Aufwand durchgeführt werden.

3.1 Allgemeines Vorgehen des Numerov-Verfahrens

Zu einer gegebenen Energie wird iterativ durch den Numerov-Algorithmus die korrespondierende Wellenfunktion vom Startpunkt $x = 0$ aus berechnet. Die Analyse dieser Wellenfunktion gibt Ausschluss über die Güte der Wahl der Energie. Je nach Art des Fehlverhaltens der Wellenfunktion wird die Energie angepasst und erneut die korrespondierende Wellenfunktion ermittelt. Dieses Vorgehen wird sukzessive durchgeführt bis die Wellenfunktion das gewünschte Verhalten aufweist. Die entsprechende Energie wird der Hauptquantenzahl zugeordnet. Das gesamte Verfahren wird für die gewünschte Anzahl von Quantenzahlen betrieben.

Im Folgenden sind die für das Numerov-Verfahren relevanten Folgerungen aus Abschnitt 2 rekapituliert:

- Aus spiegelsymmetrischen Potentialen folgen abwechselnd Wellenfunktionen mit gerade und ungerader Parität. Die Grundzustandswellenfunktion besitzt gerade Parität.

- Knotensatz: Die Anzahl der Knoten einer Wellenfunktion entspricht der Hauptquantenzahl $n = 0, 1, 2, \dots$.
- Physikalisch sinnvolle Wellenfunktionen sind quadratintegrabel und somit beliebig normierbar.

Das Numerov-Verfahren resultiert in vielen Aspekten direkt aus der vorgestellten Quantenmechanik. So basiert der Numerov-Algorithmus auf der Struktur der Schrödinger-Gleichung. Die Startwerte der Rekursion ergeben sich direkt aus den Überlegungen zur Parität und Normierung. Die Randbedingungen basieren auf der Tatsache, dass gebundene Zustände durch quadratintegrale Wellenfunktionen mit diskreten Energien repräsentiert werden und nutzten das Krümmungsverhalten der Wellenfunktionen für abweichende Energien aus.

3.2 Der Numerov-Algorithmus

Durch die in Abschnitt 2.3 erläuterten Reduktionen der Schrödinger-Gleichung auf eine gewöhnliche Differentialgleichung zweiter Ordnung in der räumlichen Koordinate x lässt sich das Numerov-Verfahren zur Berechnung der Energien und Wellenfunktionen anwenden. Die im Numerov-Verfahren betrachteten eindimensionalen und zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichungen weisen die Form

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + F(x)\psi(x) = 0 \quad (3.1)$$

mit $F(x) = \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x))$ auf [26]. Die Symmetrie von $V(x)$ wird auf $F(x)$ übertragen. Die betrachteten Potentiale besitzen alle eine Spiegelsymmetrie, sodass sich die Berechnungen auf Werte von $x \geq 0$ beschränken. Nur bei den Energien gebundener Zustände lässt sich das gewünschte Fehlverhalten der Wellenfunktion bei falsch gewähltem Energiewert beobachten. Es werden folglich nur Potentiale und Energien der Zustände betrachtet, für die $x \rightarrow \infty$ in $F(x) < 0$ resultieren. Um dieses bei den betrachteten Potentialen zu gewährleisten, wurden die Potentiale, wenn nötig, auf das Nullniveau angehoben.

Der Vorteil gegenüber anderen Verfahren liegt in der höheren Berechnungsgenauigkeit aufgrund der Berücksichtigung der Struktur der Schrödinger-Gleichung [25]. Damit ist die Eigenschaft

$$\psi^{(2)}(x) = -F(x)\psi(x) \quad (3.2)$$

$$\psi^{(4)}(x) = -\frac{d^2}{dx^2}(F(x)\psi(x)) \quad (3.3)$$

der zweiten und vierten räumlichen Ableitung der Schrödinger-Gleichung gemeint [27]. Diskretisierung der räumlichen Koordinate $x_i = i \cdot h$ mit einer konstanten Schrittweite h erlaubt die Taylorentwicklung der Wellenfunktion $\psi(x)$ nach der Schrittweite h . Zusammen mit obigen Struktureigenschaften der Schrödinger-Gleichung und Näherung der zweiten räumlichen Ableitung durch den Differentialquotienten resultiert die zweigliedrige Rekursionsformel des Numerov-Algorithmus [28]

$$\psi(x+h) = \frac{2\psi(x) - \frac{h^2}{12} [10F(x)\psi(x) + F(x-h)\psi(x-h)] - \psi(x-h)}{1 + \frac{h^2}{12} F(x+h)} + O(h^6), \quad (3.4)$$

mit welcher der Wert der Wellenfunktion $\psi(x+h)$ aus den Werten der Wellenfunktionen $\psi(x)$ und $\psi(x-h)$ berechnet werden kann. Dieses ermöglicht eine iterative Berechnung der gesamten Wellenfunktion für $x \geq 0$.

Im Interesse der Einschränkung der Länge dieser Arbeit und zur Vermeidung von Redundanzen wurde hier von einer umfangreicheren Herleitung der Rekursionsformel abgesehen. Eine ausführliche Herleitung kann entweder Papenfort [25] oder Kemper [43] entnommen werden. Die iterative Berechnung der Wellenfunktion gemäß Gleichung 3.4 setzt die Kenntnis von zwei benachbarten (durch Schrittweite h getrennte) Werten der Wellenfunktion voraus.

3.2.1 Startwerte für den Numerov-Algorithmus

Die Berechnung der Startwerte der Rekursion ist abhängig von der Parität der betrachteten Wellenfunktion und erfolgt im Programm über die Parität der Hauptquantenzahl n . Entscheidend ist dabei die in Abschnitt 2 angesprochene Normierbarkeit der Wellenfunktion, die in beiden Paritätsfällen die freie Wahl einer der beiden Startwerte ermöglicht.

Ungerade Parität [29]: Wellenfunktionen mit ungerader Parität weisen einen Knotenpunkt im Ursprung¹⁴ auf. Es ist offensichtlich, dass der Wert der Wellenfunktion $\psi(h)$ von Null verschieden sein muss. Für kleine Schrittweiten kann die Wellenfunktion nah am Ursprung als linear angenommen werden. Die Steigung ist aufgrund der beliebigen Normierung frei wählbar. Für die Startwerte ergeben sich

$$\psi(0) =: \psi_0 = 0 \text{ und } \psi(h) =: \psi_1 = h, \quad (3.5)$$

welche analog zu [31] gewählt wurden.

Gerade Parität [30]: Bei gerader Parität darf der Wert der Wellenfunktion $\psi(0) = 1$ aufgrund der Normierung frei gewählt werden. Es sei zu erwähnen, dass eine Wahl von $\psi(0) = 0$ nicht möglich ist, da zum Einhalten der Paritätsbedingung eine Nullstelle höheren geraden Grades vorliegen müsste. Die aus der Schrödingergleichung resultierenden Wellenfunktionen weisen lediglich einfache Nullstellen auf. Eine Wellenfunktion mit einer Nullstelle höheren Grades entspricht der trivialen Lösung der Schrödingergleichung¹⁵ [23]. Einsetzen von $\psi(0) = 1$ in Gleichung 3.4 und Berücksichtigung der Parität von ψ und $F(x)$ resultiert für die Startwerte

$$\psi_0 = 1 \text{ und } \psi_1 = \frac{1 - \frac{5h^2}{12} F(0)}{1 + \frac{h^2}{12} F(h)} \psi_0 + O(h^6), \quad (3.6)$$

welche ebenfalls analog zu [32] gewählt wurden.

3.2.2 Divergenzverhalten der Wellenfunktion beim Numerov-Algorithmus

Wie bereits in Abschnitt 2 erwähnt, sind physikalisch sinnvolle Wellenfunktionen gebundener Zustände quadratintegrabel und resultieren in einem diskreten Energiespektrum. Stimmen die Energien für die Berechnungen der Wellenfunktionen nicht exakt mit denen der quadratintegrablen gebundenen Zustände überein, so resultiert eine divergente Wellenfunktion (keine physikalisch realisierte Lösung). Die Divergenz folgt aus der Analyse des Krümmungsverhaltens der Wellenfunktion für $x \rightarrow \infty$. Eine Erläuterung der Hintergründe ist Nolting [94] zu entnehmen. Da Computer intrinsisch auf eine gewisse Anzahl von Stellen in ihrer Genauigkeit beschränkt sind und nur diskretisierte Probleme bearbeiten können, ist die exakte Wahl der Energie und eine resultierende quadratintegrable Wellenfunktion nicht realisierbar. Die Divergenz der Wellenfunktion in der numerischen Berechnung ist somit unumgänglich. Entscheidend ist jedoch, dass das Divergenzverhalten davon abhängt,

¹⁴Punktsymmetrie im Ursprung.

¹⁵Beweis ist trivial.

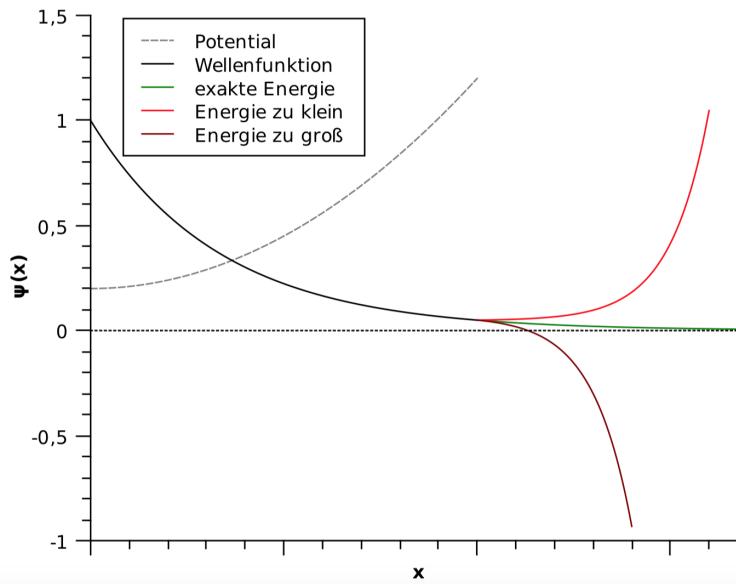


Abbildung 3.1: „Schematische Darstellung des Verhaltens der nicht normierten Lösungen der Schrödingergleichung bei Variation des Energiewertes E im Bereich $F(x) < 0$ “ [34].

ob der gewählte Energiewert über dem „echten“ oder unter ihm liegt. Ist der Energiewert zu klein gewählt, so divergiert die Wellenfunktion ohne einen neuen Knotenpunkt zu erzeugen [33]. Ist der Energiewert hingegen zu groß gewählt, so divergiert die Wellenfunktion und erzeugt dabei einen neuen Knotenpunkt [33]. Eine schematische Darstellung dieses Sachverhalts ist in Abbildung 3.1 gegeben. Die Berechnung der Energien der gebundenen Zustände erfolgt demnach nur bis zu einer gewissen Genauigkeit.

3.2.3 Schießverfahren

Das Schießverfahren testet für eine bestimmte Energie das Verhalten der Wellenfunktion. Mit dem Numerov-Algorithmus wird iterativ die Wellenfunktion erzeugt. Sobald ein Fehlverhalten der berechneten Wellenfunktion detektiert wird, bricht das Verfahren ab. Zu dem Fehlverhalten einer Wellenfunktion gehören:

- Verletzung des Knotensatzes: Die Anzahl der Knoten übersteigt die Hauptquantenzahl n .
- Divergenz der Wellenfunktion.

Da aber die Divergenz resultierend aus einem zu hohen Energiewert mit der Erzeugung eines weiteren Knotens verbunden ist, reduzieren sich die Bedingungen für ein Fehlverhalten auf [35]

- Der Knotensatz ist verletzt. Der numerische Energiewert liegt über dem exakten Energiewert des gebundenen Zustands.
- Der Knotensatz ist noch nicht verletzt ($\text{Anzahl Knoten} \leq n$), jedoch divergiert die Wellenfunktion. Der numerische Energiewert liegt unter dem exakten Energiewert des gebundenen Zustands.

3.2.4 Bisektion

Die Bisektion bezeichnet ein klassisches Intervallhalbierungsverfahren bzw. Intervallschachtelungsverfahren, in welches das Schießverfahren integriert ist. Zu Beginn des Numerov-Verfahrens muss ein Startintervall $[E_{\min}, E_{\max}]$ für die Energie angegeben werden. Zwar

kann mit einer möglichst geringen Intervallbreite die Rechenzeit reduziert werden, jedoch ist es im Allgemeinen bei unbekannten Energien der gebundenen Zustände empfehlenswert, das Potentialminimum und -maximum [45] als untere und obere Intervallgrenze zu nutzen¹⁶. Durch Anheben aller Potentiale auf Nullniveau beträgt die untere Grenze Null. Die obere Grenze hängt von dem jeweiligen Potential ab. Eine zu niedrige Wahl der oberen Grenze äußert sich in der frühen Divergenz aller berechneten Wellenfunktionen mit Energieeigenwerten, welche über der zu klein gewählten Grenze liegen. Das Schießverfahren untersucht für die Energie [36]

$$E = \frac{E_{\max} + E_{\min}}{2} \quad (3.7)$$

ein mögliches Fehlverhalten der Wellenfunktion. Je nach Art dieses Fehlverhaltens war der getestete Energiewert zu hoch oder zu tief. Bei einem zu hohen Energiewert wird E_{\max} durch E ersetzt und das neue Energieintervall ist $[E_{\min}, E]$. Bei einem zu niedrigen Energiewert wird E_{\min} durch E ersetzt und das neue Energieintervall ist $[E, E_{\max}]$. Nun wird wieder der Mittelpunkt dieses neuen Intervalls an das Schießverfahren übergeben und analog getestet. Mit jedem Iterationsschritt wird die Intervallgröße halbiert und der exakte Energiewert weiter eingeschachtelt. Das Prozedere wiederholt sich solange, bis die relative Genauigkeit

$$rel_E = \frac{E_{\max} - E_{\min}}{E} \quad (3.8)$$

unter einem vom Nutzer bestimmten Grenzwert liegt [36]. Dabei wurde die obere Grenze für die relative Genauigkeit von 10^{-8} gemäß der Forderung von Papenfort [41] nicht verletzt. Der Mittelpunkt dieses letzten Intervalls ist die vom Numerov-Verfahren bestimmte Energie eines gebundenen Zustands zur Hauptquantenzahl n . Der numerisch berechnete Energiewert zur Hauptquantenzahl n stellt die untere Grenze für das Startintervall zur Berechnung der Energie der Hauptquantenzahl¹⁷ $n+1$. Die obere Grenze wird auf den Wert des Potentialmaximums zurückgesetzt. Die Genauigkeit nimmt in der Bisektion exponentiell zu [45].

3.3 Das Fortran-Programm

Im Folgenden wird das Fortran-Programm zur Umsetzung des obigen Numerov-Verfahrens erläutert. Die manuelle Anpassung an die individuellen Probleme wird in der jeweiligen Datei bzw. in den korrespondierenden Abschnitten erläutert.

3.3.1 Parameter und Variablen

Alle Parameter und Variablen sind in doppelter Maschinengenauigkeit¹⁸ angegeben.

Parameter:

- Obere Grenze der Quantenzahl qz
- Schrittweite h
- Grenzwert für die relative Genauigkeit rel
- Grenzwert für Divergenzverhalten div
- Globales Maximum des Energiewerts E_global_max

¹⁶Berechnungen erfolgen ja nur für gebundene Zustände.

¹⁷Liegt keine Entartung vor, so gilt für die Energien der gebundenen Zustände $E_n < E_{n+1}$.

¹⁸kind=8

Variablen:

- aktuelle Quantenzahl n
- Anzahl der Knotenpunkte nst
- die drei benachbarten Wellenfunktionswerte
 - $\psi_{neu} := \psi(x + h)$
 - $\psi_i = \psi(x)$
 - $\psi_{alt} := \psi(x - h)$
- räumliche Koordinate x
- Energie E als Mittelpunkt des Energieintervalls $[E_{min}, E_{max}]$
- Variable F , die das Ergebnis der Rechnung im Unterprogramm für jedes x und E enthält
- die relative Genauigkeit rel_E zu jedem Tupel (E, E_{min}, E_{max}) gemäß Gleichung 3.8

3.3.2 Schleifenstruktur

Im Folgenden ist die Schleifenstruktur von Außen nach Innen erläutert.

Hauptquantenzahl n : Die äußerste Schleife dient der Iteration durch die Quantenzahlen ab $n = 0$ bis zu einer vom Nutzer angegebenen Grenze qz . In der Schleife wird das erste und größte Energieintervall für die jeweilige Quantenzahl initialisiert $[0, E_{global_max}]$ bzw. $[E_{n-1}, E_{global_max}]$ und daraus der Mittelpunkt E gemäß Gleichung 3.7 berechnet. Es folgt die Berechnung der relativen Genauigkeit gemäß Gleichung 3.8. Nach Durchlaufen der Schleifen für die Bisektion und dem Schießverfahren werden die Quantenzahl n , der korrespondierende berechnete Energienen E_n und die relative Genauigkeit rel_E in eine Datei geschrieben. Die Ausgabe weiterer Informationen aus der Berechnung kann manuell ergänzt werden.

Bisektion: Die Bisektion wird durch eine Schleife¹⁹ realisiert, welche ausgeführt wird, sofern die relative Genauigkeit rel_E über dem vom Nutzer bestimmten Grenzwert rel liegt. Die räumliche Koordinate x wird auf Null initialisiert. Es erfolgt die Berechnung und Initialisierung der Anfangsbedingungen gemäß Abschnitt 3.2.1, wobei nach Parität der Hauptquantenzahl n unterschieden wird. Das Schießverfahren kann nun ausgeführt werden. Nach Ausführung des Schießverfahrens wird die neue Energie als Mittelpunkt des ermittelten neuen Energieintervalls berechnet. Auch eine erneute Berechnung der relativen Genauigkeit mit den neuen Energiewerten erfolgt.

Schießverfahren: Das Schießverfahren ist durch eine unendliche Schleife mit Abbruchbedingungen realisiert. Es wird iterativ die Wellenfunktion gemäß der Rekursionsformel aus Gleichung 3.4 berechnet. Eine Nullstelle wird durch einen Vorzeichenwechsel zwischen zweier aufeinander folgenden Wellenfunktionswerten registriert und in nst gespeichert. Mit jedem Iterationsschritt wird auf Fehlverhalten der Wellenfunktion gemäß Abschnitt 3.2.3 getestet. Bei der Umsetzung des Knotensatzes ist zu beachten, dass hier nur der Bereich $x \geq 0$ betrachtet wird. Zudem ergibt sich für Wellenfunktionen mit ungerader Parität ein Knotenpunkt im Ursprung, welcher berücksichtigt werden muss. Der Test nach Verletzung des Knotensatzes ist folglich nach Parität der Hauptquantenzahl n getrennt. Die Abbruchbedingungen lauten:

¹⁹ „do while“ Funktion

- ungerade Parität: Anzahl Knoten größer als $\frac{n+1}{2}$
- gerade Parität: Anzahl Knoten größer als $\frac{n}{2}$

Resultierend wird die obere Grenze des Energieintervalls E_{max} durch E ersetzt. Nach dem Test auf Verletzung des Knotensatzes folgt der Test auf Divergenz. Die Wellenfunktion wird als divergent angesehen, sobald ein vom Nutzer vorgegebener Grenzwert div übertroffen wird. Um sprunghafte Divergenz mit einhergehendem Vorzeichenwechsel zweier benachbarter Wellenfunktionswerte zu unterbinden, wurde die Divergenzbedingung entsprechend erweitert. Bei Divergenz wird die untere Grenze des Energieintervalls E_{min} durch E ersetzt. Wenn keine der Abbruchbedingungen in einem Iterationsschritt erfüllt wird, so erfolgt die Initialisierung der Wellenfunktionswerte

$$psi_alt = psi \quad (3.9)$$

$$psi = psi_neu \quad (3.10)$$

für die Berechnung des neuen Wellenfunktionswertes im nächsten Iterationsschritt.

3.3.3 Unterprogramme

Mittels einer Funktion erfolgt die Berechnung von $F(x, E)$ für ein gegebenes Potential $V(x)$. Die Funktion besitzt als Argumente x und E , welche aus dem Hauptprogramm an das Unterprogramm übergeben werden. Als lokale Parameter oder Variablen des Unterprogramms können \hbar , m und potentialspezifische Parameter bzw. Variablen definiert werden. Das Unterprogramm übergibt in Form der Variable $F(x, E)$ den berechneten Wert an das Hauptprogramm zurück. Die Veränderung dieser Funktion für ein spezifisches Potential stellt den größten Teil der manuellen Anpassung dar.

3.4 Umformungen und Entdimensionalisierung der Schrödingergleichung zur numerischen Bearbeitung

Im Folgenden wird das Manning-Potential in der Schrödinger-Gleichung der Form analog zur Gleichung 3.1 betrachtet. Die Notation stimmt mit der Arbeit von Plenter [1] überein. Die Umformungen wurden teilweise analog zu Plenter [4] vorgenommen, um die angestrebten Vergleiche realisieren zu können, resultieren aber auch direkt aus einfachen mathematischen Überlegungen. Als Ausgangspunkt liegt die einheitenbehaftete Schrödingergleichung

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E - \left(-C \operatorname{sech}^2 \left(\frac{x}{2\rho} \right) + D \operatorname{sech}^4 \left(\frac{x}{2\rho} \right) \right) \right] \psi(x) = 0 \quad (3.11)$$

vor. Mittels Skalierung [2] $\tilde{x} = \frac{x}{2\rho}$ folgt

$$\frac{d^2}{d\tilde{x}^2} \tilde{\psi}(\tilde{x}) + \frac{8m\rho^2}{\hbar^2} \left[E - \left(-C \operatorname{sech}^2(\tilde{x}) + D \operatorname{sech}^4(\tilde{x}) \right) \right] \tilde{\psi}(\tilde{x}) = 0. \quad (3.12)$$

Zur besseren Übersicht und für die einfachere Implementierung in das Numerov-Verfahren wird der Faktor $\frac{8m\rho^2}{\hbar^2}$ mit den Variablen E, C und D analog zu [2] verschmolzen

$$\frac{d^2}{d\tilde{x}^2} \tilde{\psi}(\tilde{x}) + \left[\epsilon - \underbrace{\left(-C' \operatorname{sech}^2(\tilde{x}) + D' \operatorname{sech}^4(\tilde{x}) \right)}_{\tilde{V}(\tilde{x})} \right] \tilde{\psi}(\tilde{x}) = 0, \quad (3.13)$$

wobei

$$\epsilon := \frac{8m\rho^2 E}{\hbar^2}, \quad C' := \frac{8m\rho^2 C}{\hbar^2} \quad \text{und} \quad D' := \frac{8m\rho^2 D}{\hbar^2}. \quad (3.14)$$

Damit das Manning-Potential überhaupt mit dem Numerov-Verfahren bearbeitet werden kann, muss es auf das Nullniveau angehoben werden. Die Potentialtiefe $V_a = V(\pm a) = \frac{C'^2}{4D'}$ gilt es daher zu dem Potential zu addieren

$$\frac{d^2}{d\tilde{x}^2}\tilde{\psi}(\tilde{x}) + \left[\left(\epsilon + \frac{C'^2}{4D'} \right) - \left(-C' \operatorname{sech}^2(\tilde{x}) + D' \operatorname{sech}^4(\tilde{x}) + \frac{C'^2}{4D'} \right) \right] \tilde{\psi}(\tilde{x}) = 0, \quad (3.15)$$

wobei die Schrödinger-Gleichung weiterhin erfüllt sein muss. Mit der Definition einer neuen Variablen $\hat{\epsilon} = \epsilon + \frac{C'^2}{4D'}$ resultiert

$$\frac{d^2}{d\tilde{x}^2}\tilde{\psi}(\tilde{x}) + \left[\hat{\epsilon} - \underbrace{\left(-C' \operatorname{sech}^2(\tilde{x}) + D' \operatorname{sech}^4(\tilde{x}) + \frac{C'^2}{4D'} \right)}_{\hat{V}(\tilde{x})} \right] \tilde{\psi}(\tilde{x}) = 0. \quad (3.16)$$

Soll das Manning-Potential noch intensiver untersucht werden, so erreicht man durch eine erneute Skalierung [3] von $\tilde{x}_r = 2r\tilde{x}$ eine Form des Manning-Potential, welche in ihrer Doppelmulden-Gestalt flexibel veränderbar ist²⁰. Der Unterschied zur ursprünglichen Form des Manning-Potentials mit ρ im Argument der sech-Funktion ist, dass r einheitenlos ist, während ρ in Längeneinheiten vorliegt. Mit r ergibt sich

$$\frac{d^2}{d\tilde{x}_r^2}\tilde{\psi}_r(\tilde{x}_r) + \frac{1}{4r^2} \left[\hat{\epsilon} - \left(-C' \operatorname{sech}^2\left(\frac{\tilde{x}_r}{2r}\right) + D' \operatorname{sech}^4\left(\frac{\tilde{x}_r}{2r}\right) + \frac{C'^2}{4D'} \right) \right] \tilde{\psi}_r(\tilde{x}_r) = 0. \quad (3.17)$$

Analog zu Plenter [3] werden nun die Variablen $C'_r = \frac{C'}{4r^2}$, $D'_r = \frac{D'}{4r^2}$ und $\hat{\epsilon}_r = \frac{\hat{\epsilon}}{4r^2}$ definiert. Es resultiert

$$\frac{d^2}{d\tilde{x}_r^2}\tilde{\psi}_r(\tilde{x}_r) + \left[\hat{\epsilon}_r - \underbrace{\left(-C'_r \operatorname{sech}^2\left(\frac{\tilde{x}_r}{2r}\right) + D'_r \operatorname{sech}^4\left(\frac{\tilde{x}_r}{2r}\right) + \frac{C'^2}{4D'_r} \right)}_{\hat{V}_r(\tilde{x}_r)} \right] \tilde{\psi}_r(\tilde{x}_r) = 0. \quad (3.18)$$

Es macht keinen Unterschied, ob man das Potential erst auf die Nulllinie anhebt (mit der Potentialtiefe addiert) oder erst die erneute Reskalierung durchführt. Das Resultat in Gleichung 3.18 fällt identisch aus. Die verschiedenen Formen der Schrödinger-Gleichung werden für die unterschiedlichen Vergleiche benötigt.

3.4.1 Parameter der verschiedenen Potentialformen

Die für die Vergleiche relevante Berechnung der Parameter der verschiedenen Potentialformen verläuft im Allgemeinen analog zu Abschnitt 2.2, weshalb hier von einer ausführlichen Herleitung abgesehen wird. Für die auf Nullniveau angehobenen Potentiale beträgt der Potentialwert an den Minima Null. Im Folgenden sind die Parameter für die Potentiale in Gleichung 3.13, Gleichung 3.16 und Gleichung 3.18 angegeben.

²⁰Für Genaueres siehe Abschnitt 4.3.1.

Gleichung 3.13: Für die simple Form des Potentials ohne einen Parameter im Argument der sech-Funktionen folgt

$$\tilde{V}_0 := \tilde{V}(0) = -C' + D' \quad (3.19)$$

$$\tilde{V}_a := \tilde{V}(\tilde{a}) = -\frac{C'^2}{4D'} \quad (3.20)$$

$$\tilde{a} := \operatorname{arcosh} \left(\sqrt{\frac{2D'}{C'}} \right) \quad (3.21)$$

oder

$$D' = -2\tilde{V}_a + \tilde{V}_0 + 2\sqrt{\tilde{V}_a^2 - \tilde{V}_a \tilde{V}_0} \quad (3.22)$$

$$C' = D' - \tilde{V}_0 = -2\tilde{V}_a + 2\sqrt{\tilde{V}_a^2 - \tilde{V}_a \tilde{V}_0}, \quad (3.23)$$

wobei die Umstellung nach C' und D' analog zu Gleichung 2.16 und Gleichung 2.17 verläuft. Es gilt trivialerweise weiterhin als Voraussetzung für die Doppelmuldengestalt des Potentials

$$\frac{C'}{2} < D' < C'. \quad (3.24)$$

Gleichung 3.16: Das Potential aus Gleichung 3.13 wurde durch Addition der Potentialtiefe auf Nullniveau angehoben, sodass folgt

$$\hat{V}_0 := \hat{V}(0) = -C' + D' + \frac{C'^2}{4D'} \quad (3.25)$$

$$\hat{V}_a := \hat{V}(\tilde{a}) = 0 \quad (3.26)$$

$$\tilde{a} := \operatorname{arcosh} \left(\sqrt{\frac{2D'}{C'}} \right) \quad (3.27)$$

$$\hat{V}_T := \lim_{\tilde{x} \rightarrow \pm\infty} \hat{V}(\tilde{x}) = \frac{C'^2}{4D'} \quad (3.28)$$

oder

$$C' = 2\hat{V}_T + 2\sqrt{\hat{V}_T \hat{V}_0} \quad (3.29)$$

$$D' = C' + \hat{V}_0 - \hat{V}_T, \quad (3.30)$$

welches durch einfache algebraische Umformungen aus \hat{V}_0 und \hat{V}_T folgt. Die Doppelmuldenbedingung in Gleichung 3.24 bleibt bestehen.

Gleichung 3.18 Die Form des Potentials ist analog zur ursprünglichen Form des Manning-Potentials²¹, welches ausführlich in Abschnitt 2.2 behandelt wurde. Unter Berücksichtigung der Anhebung des Potential durch Addition der Potentialtiefe auf Nullniveau folgen mittels den Transformationen

²¹Nur mit einer anderen Bezeichnung der Variablen und auf Nullniveau angehoben.

$$\begin{aligned}
 C &\rightarrow C'_r \\
 D &\rightarrow D'_r \\
 a &\rightarrow \tilde{a}_r \\
 \rho &\rightarrow r
 \end{aligned} \tag{3.31}$$

und den Resultaten für das ursprüngliche Manning-Potential

$$\hat{V}_a := \hat{V}_r(\tilde{a}_r) = 0 \tag{3.32}$$

$$\tilde{a}_r := 2r \operatorname{arcosh} \left(\sqrt{\frac{2D'_r}{C'_r}} \right) \tag{3.33}$$

$$\hat{V}_T := \lim_{\tilde{x}_r \rightarrow \pm\infty} \hat{V}_r(\tilde{x}_r) = \frac{C'^2_r}{4D'_r} \tag{3.34}$$

oder

$$C'_r = 2\hat{V}_T + 2\sqrt{\hat{V}_T \hat{V}_0} \tag{3.35}$$

$$D'_r = C'_r + \hat{V}_0 - \hat{V}_T \tag{3.36}$$

$$r = \frac{\tilde{a}_r}{2 \operatorname{arcosh} \left(\sqrt{\frac{2D}{C}} \right)}. \tag{3.37}$$

3.5 Verifizierung des Numerov-Verfahrens anhand von Vergleichen

Im Folgenden sind die auf Basis des Numerov-Verfahrens angestrebten Vergleiche mit analytischen und numerischen Rechnungen aufgeführt. Die Berechnungsparameter des Numerov-Verfahrens wurden der übersichtshalber weggelassen. Im Allgemeinen wurden die Rechnungen mit einer Schrittweite von $h = 10^{-5}$, einer relativen Genauigkeit von $rel_E = 10^{-5}$, durchgeführt. Der Grenzwert für das Divergenzverhalten und die oberste Intervallgrenze für die Energie wurden für die jeweiligen Probleme individuell angepasst und sind bei Bedarf den Programmen selbst zu entnehmen.

3.5.1 Vergleiche mit den analytischen Lösungen verschiedener Potentiale

Zur Verifikation der korrekten Funktionsweise des Numerov-Verfahrens wurden Vergleiche mit den analytischen Lösungen verschiedenener Potentiale gezogen. Die Verifikation wurde in Analogie zu der Arbeit von Papenfort [37] durchgeführt.

Harmonischer Oszillator: Als Vergleich wurden die analytisch bestimmten Energiewerte des harmonischen Oszillators genutzt. Für diese gilt mit $\hbar = \omega = 1$

$$E_n = n + \frac{1}{2} \quad \text{mit } n \in \mathbb{N}_0, \tag{3.38}$$

wobei n die entsprechende Hauptquantenzahl des Zustands ist. Es resultiert für $F(x)$

$$F(x) = 2 \cdot \left[E - \frac{x^2}{2} \right]. \tag{3.39}$$

Der Vergleich der numerisch ermittelten Energiewerte der ersten 25 gebundenen Zustände mit den analytischen Lösungen ist grafisch in Abbildung 3.2 dargestellt.

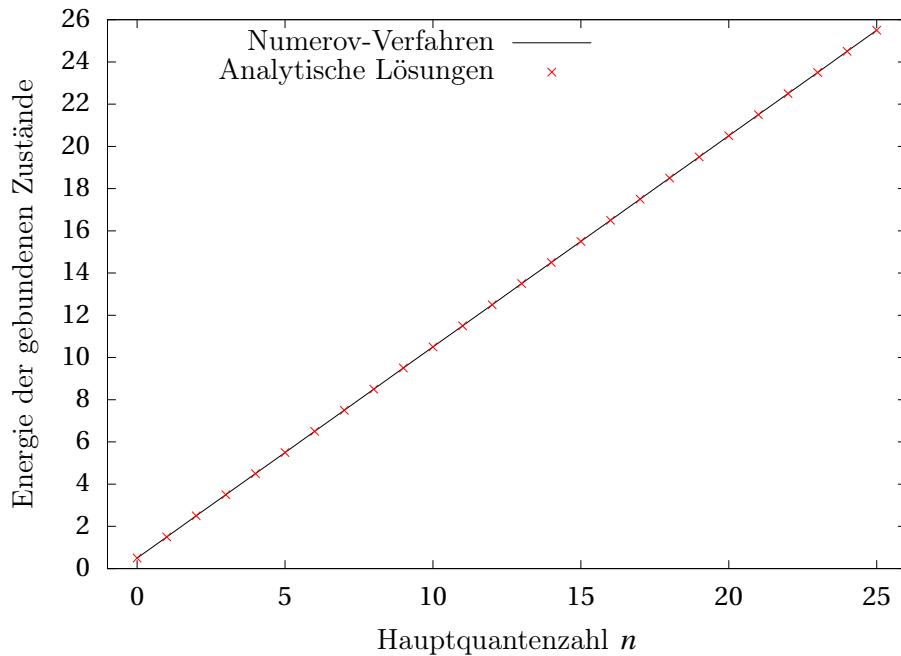


Abbildung 3.2: Vergleich der mittels Numerov-Verfahren ermittelten Energien der ersten 25 Zustände des Harmonischen Oszillators mit den analytischen Resultaten. Die Daten dieser Grafik und die absolute Abweichung der numerischen von den analytischen Werten sind in Abschnitt A.4 aufgeführt. Die Verbindungslinien zwischen den diskreten Energiewerten dienen rein der Veranschaulichung.

Modifiziertes Pöschl-Teller Potential [88]: Das modifizierte Pöschl-Teller-Potential ist ein spiegelsymmetrisches Potential mit einer Mulde. Damit das Potential mit dem Numerov-Verfahren bearbeitet werden kann, müssen neben der Anhebung auf Nullniveau einige Umformungen durchgeführt werden. Diese sind aus der Arbeit von Papenfort [38] zu entnehmen. Es resultiert gemäß Papenfort [39] für $F(x)$

$$F(x) = 2 \left[E + 100 - \frac{100}{\cosh^2(x)} \right]. \quad (3.40)$$

Aus Papenfort [40] folgt für das auf $n \leq 13$ beschränkte analytische Spektrum der gebundenen Zustände

$$E_n = -\frac{1}{8}(\sqrt{801} - 1 - 2n)^2 + 100 \quad \text{mit } n \in \mathbb{N}_0. \quad (3.41)$$

Der Vergleich der numerisch ermittelten Energiewerte der ersten 13 gebundenen Zustände mit den analytischen Lösungen ist grafisch in Abbildung 3.3 dargestellt.

Die Übereinstimmung der numerischen Ergebnisse mit den analytischen Werten für das Potential des harmonischen Oszillators und das modifizierte Pöschl-Teller-Potential ist eindeutig. Analog zu Papenfort [22] kann das in Fortran programmierte Numerov-Verfahren als funktionstüchtig angesehen werden.

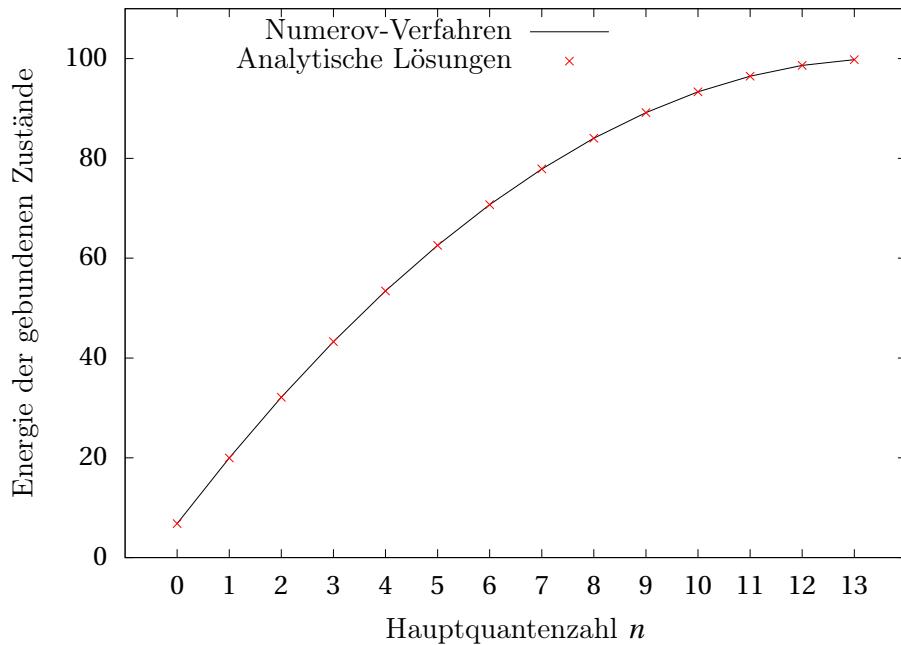


Abbildung 3.3: Vergleich der mittels Numerov-Verfahren ermittelten Energien der ersten 13 Zustände des Pöschl-Teller Potentials mit den analytischen Resultaten. Die Daten dieser Grafik und die absolute Abweichung der numerischen von den analytischen Werten sind in Abschnitt A.5 aufgeführt. Die Verbindungslinien zwischen den diskreten Energiewerten dienen rein der Veranschaulichung.

3.5.2 Vergleiche mit den numerischen Verfahren von Plenter sowie Christiansen und Cunha

Im Folgenden soll nun das Numerov-Verfahren in der Anwendung mit dem Manning-Potential getestet werden. Dazu wird der Vergleich mit verschiedenen Rechnungen von Plenter [1] sowie der Arbeit *Energy eigenfunctions for position-dependent mass particles in a new class of molecular hamiltonians* [89] von Christiansen und Cunha angestrebt. Da es sich bei dem Verfahren von Thomas Plenter um einen Variationsansatz handelt, ist zu berücksichtigen, dass dieser lediglich eine obere Schranke für die Energieeigenwerte der jeweiligen Zustände offeriert. Liegen die mit dem Numerov-Verfahren ermittelten Energien unterhalb der von Plenter berechneten Werte, so ist dies durchaus konsistent mit der zu Grunde liegenden Theorie. Zudem ist das Variationsverfahren von Plenter auf die Berechnung der Energien zum Grundzustand und zum ersten angeregten Zustand limitiert.

Variationsrechnung von Thomas Plenter [6]: Zum Vergleich der Ergebnisse der Variationsrechnung von Plenter mit den Ergebnissen des Numerov-Verfahren wurde die entdimensionalisierte Schrödinger-Gleichung der Form aus Gleichung 3.18 gelöst. Diese Form des Potentials erlaubt die Variation der Potentialtiefe \hat{V}_T bei konstanter Höhe der Barriere \hat{V}_0 und konstanter Position der Minima \tilde{a}_r . So wurden für konstante \tilde{a}_r und \hat{V}_0 drei verschiedene Potentialtiefen betrachtet. Dieses ist für zwei verschiedene Kombinationen von \hat{V}_0 und \tilde{a}_r durchgeführt worden.

Die jeweiligen Berechnungsparameter \hat{V}_T , \hat{V}_0 und \tilde{a}_r wurden dem Programm eingespeist, welches daraufhin die korrespondierenden charakteristischen Parameter C'_r, D'_r und r des Potentials der Form aus Gleichung 3.18 mittels Gleichung 3.35, 3.36 und 3.37 berechnete²². Alle betrachteten Parameter resultierten in einem Doppelmulden-Potential. Für die Parameter wurde dann das Numerov-Verfahren zur Berechnung der Energien bis zur gewünschten Hauptquantenzahl n gestartet. Dazu wurde $F(x, E, C'_r, D'_r, r)$ so angepasst, dass

²²Ein weiteres Unterprogramm übernimmt die Berechnung der arcosh-Funktion.

die berechneten Parameter aus dem Hauptprogramm an das Unterprogramm übergeben und dort dann in das Potential eingesetzt worden sind. Es wurden die Energien $\hat{\epsilon}_r$ vom Grundzustand (+) und dem ersten angeregten Zustand (-) für verschiedene Parameter berechnet und zum Vergleich der beiden Verfahren in Tabelle 3.1 dargestellt.

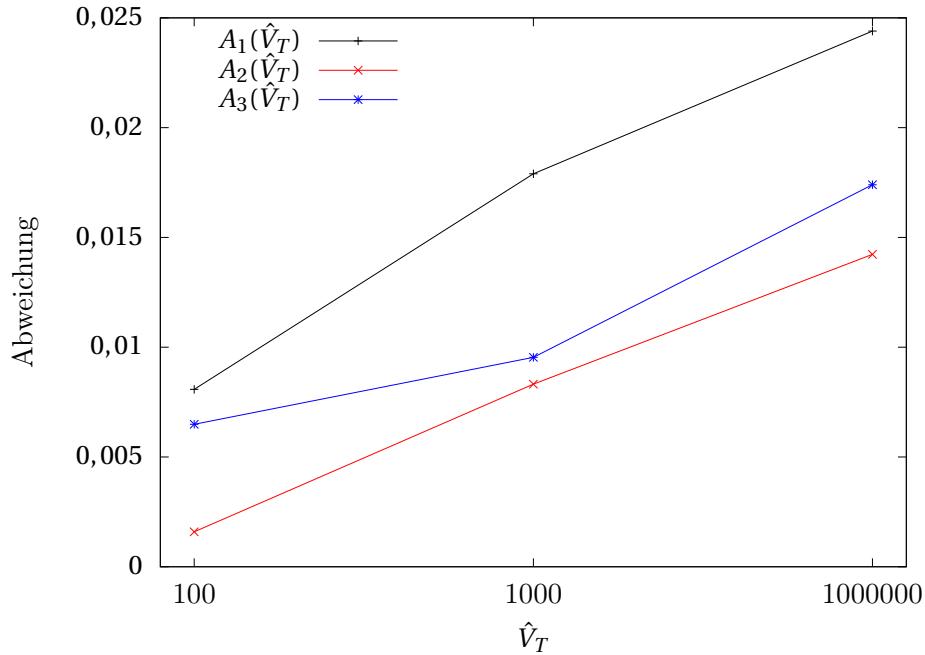


Abbildung 3.4: Abweichungen zwischen den Ergebnissen des Numerov-Verfahrens und der Variationsrechnung von Plenter für $\hat{V}_0 = 2,56$ und $\tilde{a}_r = 1,146$. Mit $A_1(\hat{V}_T) := \hat{\epsilon}_r^{+,V} - \hat{\epsilon}_r^{+,N}$, $A_2(\hat{V}_T) := \hat{\epsilon}_r^{-,V} - \hat{\epsilon}_r^{-,N}$ und $A_3(\hat{V}_T) := |\Delta\epsilon_r^N - \Delta\epsilon_r^V|$. Die Daten der Berechnungen sind in Abschnitt A.6 aufgeführt. Die Verbindungslinien repräsentieren keinen mathematischen Zusammenhang, sondern dienen rein der Veranschaulichung.

Entsprechend der Theorie der Variationsrechnung fallen die mittels Numerov-Verfahren berechneten Ergebnisse alle kleiner als die Ergebnisse von Plenter aus. Wie in Abbildung 3.4 und Abbildung 3.5 erkennbar, nehmen die Abweichungen $A_1(\hat{V}_T)$ und $A_2(\hat{V}_T)$ zwischen den berechneten Energien des Numerov-Verfahrens $\hat{\epsilon}_r^N$ und der Variationsrechnung $\hat{\epsilon}_r^V$ mit höherer Potentialtiefe zu. Die Abweichung der Energieaufspaltung $A_3(\hat{V}_T)$ zeigt dagegen nur für das erste Szenario in Abbildung 3.4 einen deutlichen Verlauf. Da die Variationsrechnung nur ein Näherungsverfahren darstellt, ist eine genauere Analyse der Abweichung sinnlos. Eine weitere Einschränkung der Vergleichbarkeit resultiert außerdem durch

- die endliche Genauigkeit und die einhergehenden Rundungsfehler der Umrechnungen der Parameter aus der Arbeit von Plenter in eine Form, die mit dem Numerov-Verfahren bearbeitet werden kann²³.
- Ungenauigkeiten aus den Umrechnungen die Plenter durchführen musste, um das Potential mit seiner computergestützten Variationsrechnungsmethode [5] bearbeiten zu können.

²³s in \tilde{a}_r [8] und n, s in \hat{V}_0 [7]

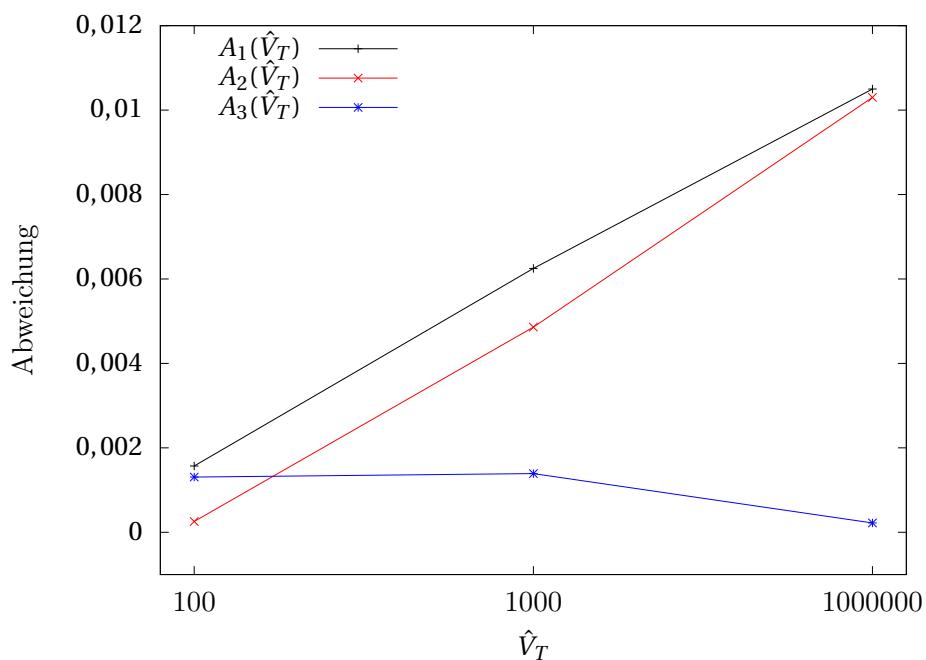


Abbildung 3.5: Abweichungen zwischen den Ergebnissen des Numerov-Verfahrens und der Variationsrechnung von Plenter für $\hat{V}_0 = 1,44$ und $\tilde{a}_r = 0,7834$. Mit $A_1(\hat{V}_T) := \hat{\epsilon}_r^{+,V} - \hat{\epsilon}_r^{+,N}$, $A_2(\hat{V}_T) := \hat{\epsilon}_r^{-,V} - \hat{\epsilon}_r^{-,N}$ und $A_3(\hat{V}_T) := |\Delta\epsilon_r^N - \Delta\epsilon_r^V|$. Die Daten der Rechnungen sind in Abschnitt A.6 aufgeführt. Die Verbindungslinien repräsentieren keinen mathematischen Zusammenhang, sondern dienen rein der Veranschaulichung.

Tabelle 3.1: Energiewerte des Grundzustands (+) und des ersten angeregten Zustands (-) des Manning-Potentials mittels Numerov-Verfahren und Variationsrechnung.

			Numerov					Variationsrechnung[9]		
\hat{V}_0	\tilde{a}_r	\hat{V}_T	$\hat{\epsilon}_r^{+,N}$	$\hat{\epsilon}_r^{-,N}$	$\Delta\epsilon_r^N := \hat{\epsilon}_r^{-,N} - \hat{\epsilon}_r^{+,N} $	$\hat{\epsilon}_r^{+,V}$	$\hat{\epsilon}_r^{-,V}$	$\Delta\epsilon_r^V := \hat{\epsilon}_r^{-,V} - \hat{\epsilon}_r^{+,V} $		
2,560	1,146	100	1,7284	2,6797	0,9513	1,7365	2,6813	0,9448		
		1000	1,8346	2,8914	1,0567	1,8525	2,8997	1,0472		
1,440	0,7834	1000000	1,8850	2,9931	1,1081	1,9094	3,0073	1,0979		
		100	1,5833	3,8041	2,2208	1,5849	3,8044	2,2195		
		1000	1,6824	4,1181	2,4357	1,6887	4,1230	2,4343		
		1000000	1,7291	4,2662	2,5371	1,7396	4,2765	2,5369		

Vergleich mit den Ergebnissen von Christiansen und Cunha [12]: Für den Vergleich mit den Ergebnissen von Christiansen und Cunha wurde die Schrödingergleichung der Form in Gleichung 3.16 mit $C' = D' = 500$ [12] gelöst. Das Potential wurde zusätzlich auf das Nullniveau hochgesetzt, um es mit dem Numerov-Verfahren behandeln zu können. Um den vom Programm ausgegebenen Energien eigenwert $\hat{\epsilon}$ mit den Werten von Christiansen und Cunha vergleichen zu können, muss dieser dann wieder um den Betrag der Anhebung des Potentials reduziert werden

$$\epsilon = \hat{\epsilon} - \frac{C'^2}{4D'} . \quad (3.42)$$

In Tabelle 3.2 sind die Ergebnisse des Numerov-Verfahrens für die Energie zu dem Grundzustand ϵ^+ und dem ersten angeregten Zustand ϵ^- den Ergebnissen von Christiansen und Cunha sowie den aus der Variationsrechnung resultierenden Ergebnissen von Plenter gegenübergestellt.

Tabelle 3.2: Energiewerte des Grundzustands (+) und des ersten angeregten Zustands(-) des Manning-Potentials mittels Numerov-Verfahren und Variationsrechnung von Plenter sowie den Ergebnissen von Christiansen und Cunha.

Numerov		Variationsrechnung[11]		Christiansen & Cunha[13]	
ϵ^+	ϵ^-	ϵ^+	ϵ^-	ϵ^+	ϵ^-
-109,94118	-109,94050	-109,88711	-109,88627	-109,9412	-109,9405

Tabelle 3.3: Energieaufspaltung $\Delta\epsilon = \epsilon^- - \epsilon^+$ des Manning-Potentials mittels Numerov-Verfahren, Variationsrechnung von Plenter sowie den Ergebnissen von Christiansen und Cunha.

Numerov	Variationsrechnung[11]	Christiansen & Cunha[13]
$\Delta\epsilon^N$	$\Delta\epsilon^V$	$\Delta\epsilon^{CC}$
$6,8 \cdot 10^{-4}$	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$

Der Vergleich mit den Werten von Plenter bestätigt erneut, dass aus der Variationsrechnung nur eine obere Grenze für die Energien resultiert. Das computergestützte Berechnungsverfahren von Plenter [5] ist auf die Form der Schrödingergleichung in dieser Rechnung ausgerichtet, sodass keine mit Ungenauigkeiten verbundene Umrechnungen durchgeführt werden mussten. Bei dem Vergleich mit den Werten von Christiansen und Cunha muss der eventuelle „Druckfehler“ [10] berücksichtigt werden, weshalb ein Vergleich rein spekulativ ausfällt. Plenter [12] hat in seiner Arbeit verschiedene Szenarien für die Werte von Christiansen und Cunha durchgespielt. Die Ergebnisse dieser Arbeit deuten darauf hin, dass das Szenario²⁴ der überflüssigen Neun das plausibelste ist, da die resultierenden Ergebnisse mit denen dieser Arbeit am besten übereinstimmen²⁵. Die Gegenüberstellung der Energieaufspaltungen in Tabelle 3.3 bestätigt weiter die Vermutung von Plenter bezüglich des Fehlers von Christiansen und Cunha.

²⁴Bei Plenter die Tabelle 4 [13].

²⁵Diese Ansicht hatte auch Plenter.

4 Das Ammoniakmolekül NH₃

Der Fokus dieser Arbeit liegt in der Anwendung des Numerov-Verfahrens zur Analyse des Inversionspotentials des Ammoniakmoleküls. Zuerst wird der Vergleich mit den Ergebnissen für die Energieaufspaltung des Grundzustands zum ersten angeregten Zustand der Variationsrechnung [18] von Plenter gezogen. Es folgt die Berechnung der Energien höherer gebundener Zustände auf Basis der Parameter von Plenter und der Vergleich mit den Literaturwerten von Spirko [91]. Durch eine Optimierungsrechnung wird anhand des Abgleichs der numerisch bestimmten Energien der ersten zehn Zustände mit den Literaturwerten ein besserer Wert für die Potentialtiefe des Manning-Potentials zur Beschreibung des Ammoniakmoleküls angestrebt. Zuletzt werden die Energien und die Energieaufspaltung benachbarter Zustände, die mittels optimaler Potentialtiefe bestimmt wurden, mit den Literaturwerten, den ursprünglichen Werten von Manning und den Ergebnissen moderner Ab-initio-Rechnung von Aquino et al. verglichen. Im Folgenden entspricht eine Numerierung der Zustände durch $n = 0, 1, 2, \dots$ der Notation mit Unterteilung in Zustände gerader und ungerader Parität 0+, 0-, 1+, 1-, 2+, 2-, Mit Werten der Literatur sind im Folgenden die experimentell bestimmten Werte von Spirko [91] gemeint.

4.1 Vergleich mit den Ergebnissen der Variationsrechnung von Plenter

Zur Berechnung und dem anschließenden Vergleich wurden die Daten $C' = 11505,58059$ und $D' = 7032,864897$ [15] von Plenter genutzt. Die Berechnung von C' und D' , basierte auf²⁶

- $\tilde{V}_a = -5,0608 \text{ eV}$
- $\tilde{V}_0 = -4,8102 \text{ eV}$
- $\tilde{a} = 0,39685 \text{ Å}$

und wurde über die Berechnung von C , D und ρ durchgeführt [16]. Das Potential wurde mittels $\frac{C'^2}{4D'}$ auf die Nulllinie angehoben, sodass das Numerov-Verfahren die Schrödinger-Gleichung der Form Gleichung 3.16 löst. Die resultierenden Energien ergaben sich mittels

$$E = \frac{\hbar^2}{8\mu\rho^2} \left[\hat{e} - \frac{C'^2}{4D'} \right], \quad (4.1)$$

wobei $\frac{\hbar^2}{8\mu\rho^2} = 0,00107546 \text{ eV}$ [16]. Die ermittelten Energien der ersten beiden gebundenen Zustände sind in Tabelle 4.4 dargestellt.

Tabelle 4.4: Energiewerte in [eV] des Grundzustands (+) und des ersten angeregten Zustands (-) des Ammoniakmoleküls mittels Numerov-Verfahren und Variationsrechnung von Plenter.

Numerov		Variationsrechnung[17]	
E^+	E^-	E^+	E^-
-5,00026 eV	-5,00017 eV	-4,99997 eV	-4,99995 eV

Die resultierende Energiedifferenz zwischen dem Grundzustands und dem ersten angeregten Zustand sind in Tabelle 4.5 den Werten von Plenter und den experimentell bestimmten Werten gegenübergestellt.

Die Variationsrechnung ermöglicht die genauere Bestimmung der Energie von gebundenen Zuständen durch Angabe einer energetischen oberen Schranke. Dieses konnte erneut durch die Werte in Tabelle 4.4 bestätigt werden. Die Schwäche dieser Näherung wird

²⁶Dabei wurde die hier etablierte Notation verwendet. Plenter nutzt die Bezeichnungen V_a , V_0 und a .

4.2 BERECHNUNG DER ENERGIEN HÖHERER GEBUNDENER ZUSTÄNDE MIT DEN PARAMETERN VON PLENTER

Tabelle 4.5: Energiedifferenz in [eV] des Grundzustandes und des ersten angeregten Zustandes des Ammoniakmoleküls mittels Numerov, Variationsrechnung und Experiment.

Numerov	Variationsrechnung [16]	Literatur [91]
$8,49 \cdot 10^{-5}$ eV	$2,21 \cdot 10^{-5}$ eV	$9,79 \cdot 10^{-5}$ eV
Abweichung vom Literaturwert		
$1,30 \cdot 10^{-5}$ eV	$7,59 \cdot 10^{-5}$ eV	–

bei der Differenzbildung wie der Energieaufspaltung zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand deutlich. Plenter schlussfolgert, dass „die Genauigkeit des Variationsverfahren offenbar nicht aus[reicht]“ [19], da die Energieaufspaltung „ ΔE ungefähr fünf Größenordnungen kleiner als der Wert des Energieniveaus selber ist“ [19]. Für den Variationsrechnungsansatz müssen die Testwellenfunktionen so gewählt werden, dass sie die realen Wellenfunktionen möglichst genau abbilden. Die Testwellenfunktionen von Plenter müssen idealerweise ihr Maximum in der Gleichgewichtsposition des Stickstoffatoms N haben. Zudem sollte die korrespondierende Energie des Grundzustands der Dissoziationsenergie entsprechen²⁷. Plenter musste „durch Ausprobieren [...] Werte für V_a und a “ [14] finden, „für die die Dissoziationsenergie ($-E^+ = 5$ eV) und der Abstand des Stickstoffatoms ($2\rho\alpha = 0,383$ Å) passen“ [14]. Plenter merkt selbst an, dass aufgrund der Näherung durch Testwellenfunktionen „die Position der Maxima der Testwellenfunktion bei $x = 2\rho\alpha$ etwas näher am Ursprung liegt, als die Minima des Potenzials bei $x = a$ “ [19]. Zusammengefasst ermittelt Plenter die Potentialtiefe und die Position der Minima für das Manning-Potential durch die optimale Form der Testwellenfunktion. Anhand der Ergebnisse in Tabelle 4.5 und der Aussagen von Plenter kann gefolgert werden, dass das Variationsverfahren als Berechnungsmethode für die Analyse der Inversionsschwingung des Ammoniakmoleküls aufgrund der geringen Genauigkeit ungeeignet ist. Die Güte der Parameter von Plenter ($C' = 11505,58059$ und $D' = 7032,864897$) mit denen auch die Rechnung mittels des Numerov-Verfahrens durchgeführt wurde, gilt es noch zu bestimmen.

4.2 Berechnung der Energien höherer gebundener Zustände mit den Parametern von Plenter

Im Vergleich zum Variationsansatz von Plenter, welcher auf adäquater Wahl von Testwellenfunktion zu den Wellenfunktionen des Grundzustandes und des ersten angeregten Zustandes basiert, lässt sich das Numerov-Verfahren auf die Betrachtung der Energien höherer Zustände ohne zusätzlichen Aufwand erweitern. Überlegungen, analog zur Konstruktion von passenden Testwellenfunktionen zu den Wellenfunktionen höherer Zustände die beim Variationsansatz anfallen, müssen beim Numerov-Verfahren nicht getätigter werden, sondern lediglich das Intervall der betrachteten Quantenzahlen auf den gewünschten Bereich vergrößert werden. Analog zur Berechnung der Energien des Grundzustands und des ersten angeregten Zustands in Abschnitt 4.1 wurden die Energien zu höheren Zuständen berechnet und mit den Literaturwerten in Tabelle A.7.1 verglichen. Die Energie des Grundzustands wurde auf das Nullniveau gesetzt.

In den Gegenüberstellungen in Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2 der numerisch berechneten Werte mit den Literaturwerten auf Basis der Daten von Plenter ist die abnehmende Übereinstimmung für höhere gebundene Zustände ersichtlich. Die Abweichung der Energien und auch die der Energiedifferenzen benachbarter gebundener Zustände nehmen mit der Hauptquantenzahl zu. Aufgrund der aus dem Tunneleffekt resultierenden Dubletts im Inversionsspektrum von Ammoniak ist der ansteigende Trend der Abweichung bei den Energiedifferenzen nicht unmittelbar erkennbar. Da Plenter die Parameter explizit für die

²⁷Plenter betrachtet ein negatives Potential, welches für $x \rightarrow \pm\infty$ gegen Null konvergiert. Der Wert der Energie des Grundzustand entspricht somit der Dissoziationsenergie.

4.2 BERECHNUNG DER ENERGIEN HÖHERER GEBUNDENER ZUSTÄNDE MIT DEN PARAMETERN VON PLENTER

Testwellenfunktionen der ersten beiden gebundenen Zustände anpasst, ist die zunehmende Abweichung mit der Hauptquantenzahl n keine Überraschung. Die Wellenfunktionen höherer gebundener Zustände weichen immer stärker von Plenters Testwellenfunktionen ab, sodass auch die Berechnungsparameter nicht mehr für die Berechnung geeignet sind. Folglich beschränkt sich die Eignung der Parameter von Plenter ($C' = 11505,58059$ und $D' = 7032,864897$) auf die Analyse der beiden untersten gebundenen Zustände des Ammoniakmoleküls.

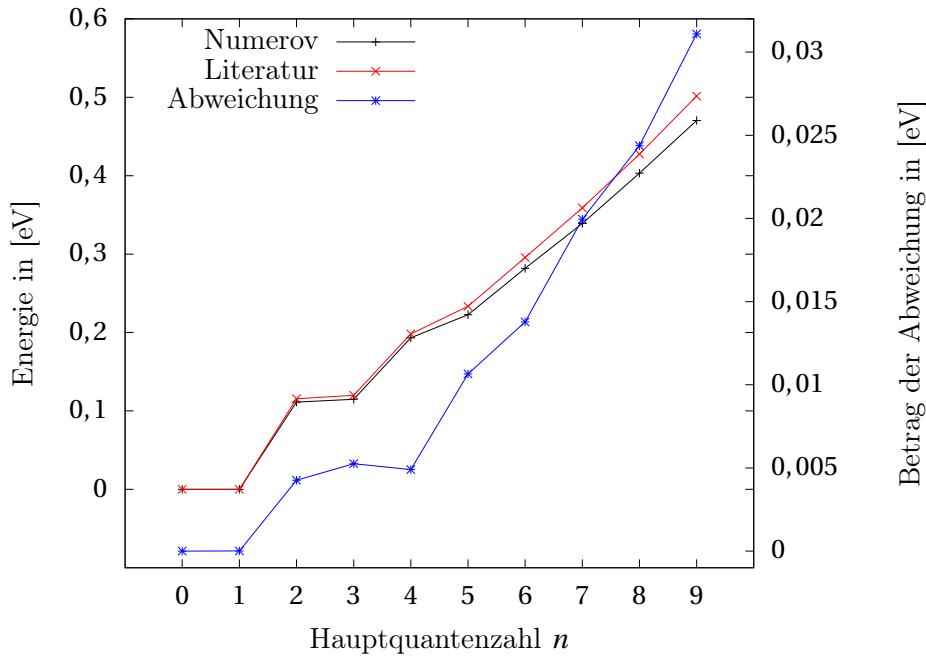


Abbildung 4.1: Vergleich der mittels Numerov berechneten Energien der ersten zehn gebundenen Zustände des Ammoniakmoleküls mit den Literaturwerten auf Basis der Daten von Plenter ($C' = 11505,58059$ und $D' = 7032,864897$). Die Daten zur Grafik sind in Abschnitt A.7 aufgeführt. Die Verbindungslien zwischen den diskreten Energiewerten dienen rein der Veranschaulichung.

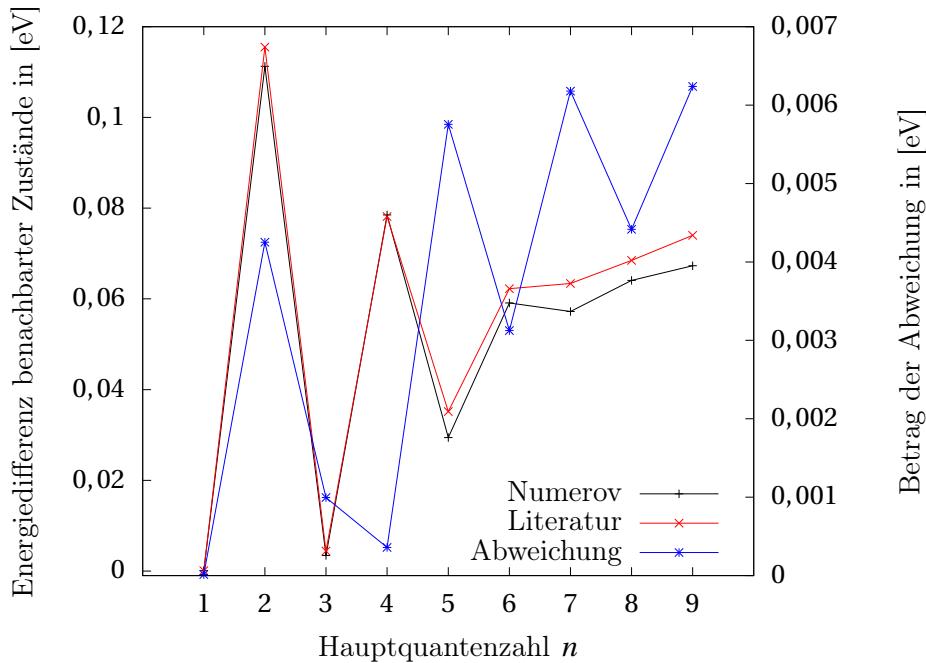


Abbildung 4.2: Vergleich der mittels Numerov berechneten Energiedifferenzen benachbarter Zustände des Ammoniakmoleküls mit den Literaturwerten auf Basis der Daten von Plenter ($C' = 11505,58059$ und $D' = 7032,864897$). Die Daten zur Grafik sind in Abschnitt A.7 aufgeführt. Die Verbindungslien zwischen den diskreten Energiedifferenzen dienen rein der Veranschaulichung.

4.3 Bestimmung der optimalen Potentialtiefe des Manning-Potentials zur Beschreibung von NH₃

Die Güte des Manning-Potentials zur Beschreibung des Ammoniakmoleküls basiert grundlegend auf der Wahl der charakteristischen Parameter. Besonders das Verhalten des Potentials für $x \rightarrow \pm\infty$ ist schwer auf experimentelle Weise zu bestimmen. Für ein auf Nullniveau (Wert des Potentials in den Minima $V_a := V(\pm a) = 0$) angehobenes Manning-Potential entspricht dieses gerade der Potentialtiefe $V_T := \lim_{x \rightarrow \pm\infty} V(x)$. Anders als die Position der Minima $a = 0,383\text{\AA}$ und die Höhe der Barriere $V_0 = (0,2506 \pm 0,0025)$ eV ist die Dissoziationsenergie von ungefähr 5eV gemäß Manning [56] nicht genauer bekannt und dient als ein Anhaltspunkt für die Potentialtiefe des Manning-Potentials. Setzt man die Parameter von Manning [58] in dessen Potential [57] ein, so ergibt sich für die Potentialtiefe in Mannings Berechnungen ein Wert von 5,5966 eV. Die angesprochenen Parameter dieser Rechnung sind jedoch gemäß Swalen und Ibers [67] veraltet, sodass der Wert von 5,5966 eV analog zu der ungefähren Dissoziationsenergie von 5eV nur als grober Referenzwert für die Potentialtiefe gilt. Eine simple Aufarbeitung des Manning-Potentials durch das Numerov-Verfahren mit den experimentellen Werten für a und V_0 sowie der Potentialtiefe $V_T = 5,5966$ eV von Manning entfällt somit. Die Dissoziationsenergie ist eine theoretische Größe und entspricht in diesem Fall jener Energie, die aufgebracht werden muss, um das Stickstoffatom aus den Bindungen und somit aus dem Ammoniakmolekül selbst zu lösen. Generell wird zwischen zwei Definitionen für ein auf Nullniveau gehobenes Potential unterschieden:

- $E_D = V_T - E_n$: Die Dissoziationsenergie entspricht der Differenz der Energie eines Zustands zu der Potentialtiefe.
- $E_D^* = V_T$: Die Dissoziationsenergie entspricht der Potentialtiefe.

Plenter [19] betrachtet in seiner Arbeit ein negatives Potential, welches für $x \rightarrow \pm\infty$ gegen Null konvergiert. Seine Definition der Dissoziationsenergie orientiert sich an E_D , jedoch be-

schränkt er sich nur auf die Energie des Grundzustands (Plenter [14]: $-E^+ = 5 \text{ eV}$). Es ist leider nicht explizit bekannt auf welche Definition der Dissoziationsenergie sich Manning mit seiner Aussage von 5 eV bezogen hat, jedoch deuten die anderen Parameter seines Potentials daraufhin, dass die 5 eV ebenfalls dem Abstand zwischen Grundzustandsenergie und dem Potential im Unendlichen $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} V(x) = 0$ entsprechen. In dieser Arbeit wird die Definition der Grundzustandsenergie analog zu Plenter und Manning gewählt. Bezieht man sich bei der Definition E_D nur auf den Grundzustand, so entspricht die Abweichung der Definitionen

$$E_D - E_D^* = E^+ \quad (4.2)$$

der Grundzustandsenergie. Plenter [19] wies bereits auf das Fehlen des absoluten Wertes der Grundzustandsenergie in der Literatur hin und leitete daher einen ungefähren Wert für diese anhand einer Grafik her. Es resultierte ein Wert von $E^+ \approx 0,0608 \text{ eV}$ [20]. Anhand dieser Einschätzung der Größenordnung der absoluten Grundzustandsenergie und der Ungenauigkeit in der Aussage von Manning bezüglich der 5 eV kann der Unterschied der beiden Definitionen vernachlässigt werden. In welcher Weise die berechnete Potentialtiefe von 5,5966 eV aus Mannings Rechnungen mit dieser Erkenntnis kompatibel ist, liegt vor allem in der Interpretation und dem einhergehenden „Spielraum“ des ungefähren Wertes der Dissoziationsenergie von 5 eV.

Aufgrund der Tatsache, dass weder die Dissoziationsenergie noch die absolute Grundzustandsenergie für das Manning-Potential exakt bekannt sind, die Daten zur Berechnung der Potentialtiefe von 5,5966 eV gemäß Swalen und Ibers [67] veraltet sind und aus Plenters Vorgehen einer einfachen Addition der beiden ungefähren Werte zur Berechnung der Potentialtiefe ($V_T = 5,0608 \text{ eV}$ [16]) in den in Abschnitt 4.2 erläuterten Abweichungen für höhere gebundene Zustände resultiert, wird die Potentialtiefe als variable Größe für eine Optimierungsrechnung genutzt.

Im Folgenden wird daher anhand der mittels Numerov-Verfahren berechneten Energien der ersten zehn gebundenen Zustände die Potentialtiefe bestimmt, die die Summe der quadratischen Abweichungen der numerisch ermittelten Energien von den experimentell bestimmten Werten von Spirko [91] minimiert. Die funktionale Form des Potentials, die Höhe der Potentialbarriere, die Position der Minima und die konstante reduzierte Masse sind dabei vorgegeben.

4.3.1 Umformung der Schrödinger-Gleichung für die Optimierungsrechnung

Die einheitenbehaftete Schrödinger-Gleichung in Gleichung 3.11 ermöglicht die gewünschte unabhängige Änderung der Potentialtiefe bei konstanter Position der Minima und Höhe der Barriere. Jegliche Änderung der Potentialtiefe affektiert die charakterisierenden Parameter C und D , von denen auch die Position der Minima a und die Höhe der Potentialbarriere V_0 abhängig ist. Die Argumentation über C , D und ρ als veränderliche Variablen zur Bestimmung der Potentialform fällt einfacher aus. Sieht man die Parameter V_0 , V_T und a als mehrdimensionale Funktionen dieser Variablen an, so gilt

$$V_0 = V_0(C, D) = -C + D + \frac{C^2}{4D} \quad (4.3)$$

$$V_T = V_T(C, D) = +\frac{C^2}{4D} \quad (4.4)$$

$$a = a(\rho, C, D) = 2\rho \operatorname{arcosh} \left(\sqrt{\frac{2D}{C}} \right). \quad (4.5)$$

Das totale Differential einer mehrdimensionalen Funktion gibt an, wie sich die Funktion an einem Punkt bei kleinen Veränderungen der Variablen verhält. Da hier lediglich von Interesse ist, ob eine Veränderung der Potentialtiefe unabhängig von der Position der Minima

und dem Wert des Potentials an der Barriere durchgeführt werden kann, wird eine vereinfachte Notation benutzt. An der genauen Art der Veränderung, die sich mittels dem totalen Differential berechnen lässt, besteht in diesem Fall kein Interesse. In der folgenden Notation entspricht Δ einer beliebigen Veränderung des Parameters, auf den es angewendet wird. Nun soll bei einer Veränderung der Potentialtiefe V_T gelten

$$\Delta V_0 \stackrel{!}{=} 0 \quad (4.6)$$

$$\Delta a \stackrel{!}{=} 0. \quad (4.7)$$

Eine Änderung in V_T kann durch eine Änderung in C oder D erreicht werden. Damit V_0 unter dieser Veränderung konstant bleibt, muss der jeweils andere Parameter entsprechend angepasst werden²⁸. Anders als bei den Formen des Manning-Potential mit keinem Parameter in den sech-Funktionen wie in Gleichung 3.13 und 3.16, kann in dieser Form eine Änderung in C , D und folglich eine Änderung in $\text{arcosh}\left(\sqrt{\frac{2D}{C}}\right)$ durch eine entsprechende Anpassung von ρ kompensiert werden, sodass keine Änderung in a resultiert. Auf die Limitierung der Potentialformen ohne einem Parameter im Argument der sech-Funktion wurde auch in Plenter [3] hingewiesen. Für die Bearbeitung mit dem Numerov-Verfahren muss die Anhebung auf das Nullniveau erfolgen, sodass resultiert

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \frac{2m}{\hbar^2} \left[\left(E + \frac{C^2}{4D} \right) - \left(-C \text{sech}^2\left(\frac{x}{2\rho}\right) + D \text{sech}^4\left(\frac{x}{2\rho}\right) + \frac{C^2}{4D} \right) \right] \psi(x) = 0, \quad (4.8)$$

wobei $m = \mu$ bzw. $m = \mu_0$ entspricht und x und ρ in Å angegeben sind. Die Parameter C , D und ρ berechnen sich gemäß

$$C = 2V_T + 2\sqrt{V_T V_0} \quad (4.9)$$

$$D = C + V_0 - V_T \quad (4.10)$$

$$\rho = \frac{a}{2\text{arcosh}\left(\sqrt{\frac{2D}{C}}\right)}. \quad (4.11)$$

Die durch Variation der Potentialtiefe V_T zu minimierende Größe ist durch die Summe

$$Sn(V_T) = \sum_{i=0}^9 |E_i^{\text{Numerov}} - E_i^{\text{Literatur}}|^2 \quad (4.12)$$

gegeben, wobei die Summe über die ersten zehn gebundenen Zustände gebildet wird. E_i^{Numerov} ist die Energie des i -ten gebundenen Zustands, welche mit dem Numerov-Verfahren bestimmt wurde und $E_i^{\text{Literatur}}$ ist der korrespondierende Literaturwert.

4.3.2 Bestimmung der funktionalen Form von $Sn(V_T)$

Die Optimierungsrechnung kann durch Kenntnis des groben Zusammenhangs zwischen der Potentialtiefe V_T und $Sn(V_T)$ vereinfacht werden. So ist entscheidend, ob der betrachtete Zusammenhang nur durch ein globales Minimum charakterisiert ist, oder ob mehrere lokale Extrema die Berechnungen erschweren. Es wurde folglich ein Programm geschrieben, welches den Wert von $Sn(V_T)$ für eine Zahl von verschiedenen Potentialtiefen V_T ermittelt. Die resultierenden Datenpunkte wurden in Abbildung 4.3 dargestellt.

Der Zusammenhang zwischen der Potentialtiefe V_T und der zu minimierenden Größe $Sn(V_T)$ ist durch ein einziges globales Minimum charakterisiert. Dieses liegt zwischen $V_T = 6,32 \text{ eV}$ und $V_T = 6,34 \text{ eV}$. Es liegen zudem keine lokalen Extrema vor. Die Funktion fällt von beiden Seiten zum globalen Minimum hin streng monoton ab.

²⁸Möchte man V_T durch Änderung von C verändern, so muss D entsprechend angepasst werden, um die Änderung von C nicht auf eine Änderung von V_0 zu übertragen.

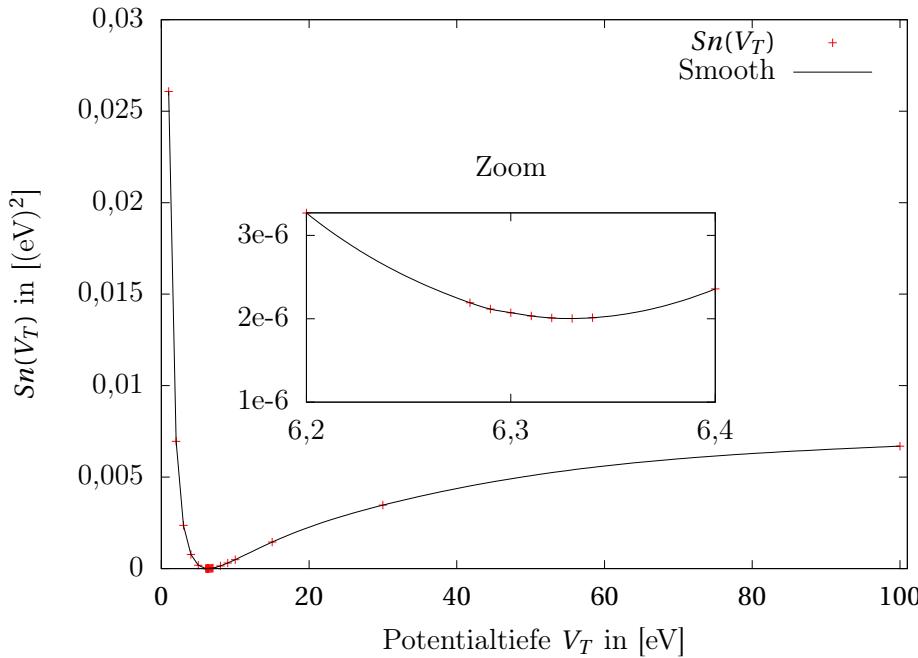


Abbildung 4.3: Grafische Darstellung der funktionalen Form von $Sn(V_T)$. Die Daten dieser Grafik sind in Abschnitt A.8 in Tabelle A.8.1 aufgelistet.

4.3.3 Programme zur Bestimmung der optimalen Potentialtiefe

Auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse über die funktionale Form von $Sn(V_T)$ wurden drei Programme in Fortran zur Ermittlung der optimalen Potentialtiefe V_T^{opt} durch Minimierung von $Sn(V_T)$ entworfen. Im Folgenden bezieht sich die Schrittweite²⁹ s auf die Iteration durch die Potentialtiefe V_T und ist von der Schrittweite h des Numerov-Verfahrens zu unterscheiden.

Ermittlung des Minimums durch sukzessive Berechnung der Funktionswerte: Das einfachste Programm zur Bestimmung der optimalen Potentialtiefe bestimmt das globale Minimum durch sukzessives Berechnen von $Sn(V_T)$ zu anwachsenden Potentialtiefen. Sobald $Sn(V_T)$ mit ansteigender Potentialtiefe nicht mehr abnimmt, wird die zugehörige Potentialtiefe³⁰ als optimale Potentialtiefe V_T^{opt} mit minimalem Wert von $Sn(V_T^{opt})$ ausgegeben. Die Berechnungsgeschwindigkeit ist dabei von der Schrittweite, welche auch der gewünschten Genauigkeit entspricht und von dem Startwert der Potentialtiefe abhängig. Die Schrittweite wird während der Optimierung konstant gehalten. Ein adäquater Startwert lässt sich aus der funktionalen Form von $Sn(V_T)$ ermitteln. Dieses Verfahren kann entweder von $V_T < V_T^{opt}$ aus mit steigenden Potentialtiefen oder von $V_T > V_T^{opt}$ aus mit sinkenden Potentialtiefen betrieben werden. Bei gleichem Abstand vom Optimum besteht kein Vorteil der Berechnungsgeschwindigkeit in einer der Berechnungsrichtungen. Durch Anwendung des Verfahrens in beide Berechnungsrichtungen kann die optimale Potentialtiefe jedoch auf ein Intervall $[V_T^{\min}, V_T^{\max}]$ beschränkt werden, da aus der Rechnung in Richtung steigender Potentialtiefen eine untere Schranke und aus der anderen Berechnungsrichtung eine obere Schranke resultiert.

Ermittlung des Minimums durch sukzessive Reduktion der Schrittweite: Eine offensichtliche Verbesserung und Beschleunigung des Programms resultiert durch die Implementierung einer sukzessiv reduzierten Schrittweite. Das Vorgehen ist analog zum vorherigen

²⁹In den Programmen mit *step* bezeichnet.

³⁰Von der Potentialtiefe, welche in einem ansteigenden Wert von $Sn(V_T)$ resultiert, muss eine Schrittweite abgezogen werden, um die optimale Potentialtiefe zu erhalten.

Programm, jedoch wird die Optimierungsrechnung mit einer großen Schrittweite begonnen. Sobald die Berechnung von $Sn(V_T)$ analog zum einfachsten Programm aufgrund eines ansteigenden Funktionswerts abbricht, wird jedoch nicht die korrespondierende Potentialtiefe ausgegeben, sondern die Schrittweite reduziert. Die Optimierungsrechnung wird mit der neuen kleineren Schrittweite beim vorletzten Wert der Potentialtiefe fortgeführt. Dieses wird bis zu einer gewünschten Schrittweite durchgeführt. Als optimale Potentialtiefe V_T^{opt} wird die letzte Potentialtiefe vor dem Abbruch bei der kleinsten Schrittweite ausgegeben. Analog zum vorherigen Programm ist auch hier die Berechnung von $V_T < V_T^{opt}$ und $V_T > V_T^{opt}$ möglich. Resultierend lässt sich ein Intervall $[V_T^{\min}, V_T^{\max}]$ für die optimale Potentialtiefe V_T^{opt} bestimmen.

Bei diesem Verfahren und der Form von $Sn(V_T)$ ist es essentiell, dass bei Abbruch aufgrund von ansteigenden $Sn(V_T)$ -Werten der Schritt zurück zum vorletzten Wert (zwei Schrittweiten zurück) erfolgt. Vor allem bei größeren Schrittweiten ist es möglich, einen Wert

$$Sn(V_T^a) > Sn(V_T^{opt}) \text{ mit } V_T^a < V_T^{opt} \quad (4.13)$$

vor³¹ dem globalen Minimum zu erzeugen, der größer ist als der benachbarte Wert

$$Sn(V_T^b) < Sn(V_T^a) \text{ mit } V_T^a = (V_T^b - s) < V_T^{opt} < V_T^b, \quad (4.14)$$

welcher bereits hinter dem Minimum liegt. Der Abbruch erfolgt erst durch die Berechnung eines weiteren Wertes

$$Sn(V_T^b) < Sn(V_T^c) \text{ mit } V_T^a = (V_T^c - 2s) < V_T^{opt} < V_T^b + s = V_T^c, \quad (4.15)$$

welcher zwei Schrittweiten vom ursprünglichen Wert vor dem Minimum entfernt ist und aufgrund des Monotonieverhaltens von $Sn(V_T)$ hinter dem globalen Minimum auf jeden Fall zum Abbruch führt. Würde nun das Programm analog zum ersten Verfahren zur vorherigen Potentialtiefe V_T^b zurückgehen, so würde nach jeder Reduktion der Schrittweite die Berechnung jedes beliebigen neuen Wertes $Sn(V_T^b) < Sn(V_T^{neu}) < Sn(V_T^c)$ mit $V_T^b < V_T^{neu} < V_T^c$ in einem Abbruch resultieren und schlussendlich V_T^b als optimale Potentialtiefe ausgegeben werden³². Dieses wird zudem dadurch verstärkt, dass $Sn(V_T)$ von dem globalen Minimum aus nach rechts flacher ansteigt als nach links. Umso stärker die Differenz der Steigung der Bereiche $V_T < V_T^{opt}$ und $V_T > V_T^{opt}$, umso größer fällt die Abweichung von der wahren optimalen Potentialtiefe aus. Die Argumentation ist für beide Richtungen der Optimierungsrechnung gültig, auch wenn im vorliegenden Fall eine Optimierungsrechnung mit wachsenden V_T mehr davon betroffen wäre. Die endgültige Ausgabe nach dem letzten Abbruch ist jedoch nicht der vorletzte Wert von V_T sondern der letzte, da dieser ja in einem niedrigeren $Sn(V_T)$ resultierte als der vorherige³³.

Intervallschachtelung nach dem goldenen Schnitt: Das dritte Verfahren stellt das komplizierteste dar. Die beiden vorherigen Programme nähern sich der optimalen Potentialtiefe V_T^{opt} sukzessive nur von einer Seite an. Zwar erfolgt die Berechnung von beiden Seiten her, jedoch werden dabei „separate Programme“ durchlaufen, die untereinander keine Informationen austauschen. Die Berechnungsgeschwindigkeit ist einem Ansatz, bei dem das Intervall um die optimale Potentialtiefe V_T^{opt} von beiden Seiten her sukzessive eingeschränkt wird, unterlegen. Die Intervallschachtelung nach dem goldenen Schnitt ist der Bisektion

³¹Argumentation mit dem Verfahren in Richtung wachsender Potentialtiefen.

³²Der Index *neu* repräsentiert jene Werte, welche von ^b aus durch kleinere Schrittweiten als die ursprüngliche berechnet wurden.

³³Bei hoher Genauigkeit (entsprechend kleiner minimaler Schrittweite) ist dies zu vernachlässigen.

aus dem Numerov-Verfahren sehr ähnlich, jedoch halbiert sich das Intervall hier in jedem Iterationsschritt nicht, sondern verkleinert sich auf das 0,61803-fache [90] der ursprünglichen Größe in Analogie mit dem goldenen Schnitt. Als Referenz für die Intervallschachtelung nach dem goldenen Schnitt dient die Arbeit von Hartke [90]. Zu Beginn wird mittels Abbildung 4.3 ein Intervall $[\alpha, \beta]$ um die optimale Potentialtiefe definiert. Es folgt die Definition eines beliebigen Punktes γ innerhalb dieses Intervalls. Analog zur Berechnung der Daten als Grundlage für die Abbildung 4.3 werden nun für die Potentialtiefen α, β und γ die korrespondierenden Funktionswerte $Sn(V_T)$ berechnet und in Variablen gespeichert. Aus der funktionalen Form von $Sn(V_T)$ folgt, dass $Sn(\gamma)$ kleiner als $Sn(\alpha)$ und $Sn(\beta)$ ist. Als nächstes wird ein vierter Punkt δ innerhalb von $[\alpha, \beta]$ erzeugt. Der Wert von δ berechnet sich je nach Größe der Intervalle $[\alpha, \gamma]$ bzw. $[\gamma, \beta]$ mittels [90]

- $[\alpha, \gamma] < [\gamma, \beta] \rightarrow \delta = \gamma + w \cdot (\beta - \gamma)$
- $[\alpha, \gamma] > [\gamma, \beta] \rightarrow \delta = \gamma - w \cdot (\gamma - \alpha)$,

wobei $w = \frac{3-\sqrt{5}}{2} \approx 1 - 0,61803$. Es folgt die Berechnung von $Sn(\delta)$. Nachdem alle $Sn(\alpha)$, $Sn(\beta)$, $Sn(\gamma)$ und $Sn(\delta)$ berechnet wurden, beginnt die Optimierungsrechnung. Aus α, β, γ und δ müssen neue Punkte³⁴ α', β' und γ' folgen, sodass $V_T^{opt}, \gamma' \in [\alpha', \beta']$ und

$$Sn(\alpha') + Sn(\beta') + Sn(\gamma') \stackrel{!}{=} \min. \quad (4.16)$$

Die $Sn(\alpha')$, $Sn(\beta')$ und $Sn(\gamma')$ resultieren durch Initialisierung der korrespondierenden Werte aus den $Sn(\alpha)$, $Sn(\beta)$, $Sn(\gamma)$ und $Sn(\delta)$. Es folgt die Berechnung von δ' und $Sn(\delta')$. Das Verfahren wird so sukzessive fortgeführt. Die Berechnung von $Sn(\alpha)$, $Sn(\beta)$ und $Sn(\gamma)$ erfolgt nur einmalig zu Anfang des Programms. Danach wird in jedem Iterationsschritt immer nur δ und $Sn(\delta)$ neu berechnet.

Die Umsetzung dieses Algorithmus, das heißt die Kriterien für die Auswahl der α', β' und γ' aus den Werten α, β, γ und δ des vorherigen Iterationsschrittes gestaltet sich im Programm wie folgt:

- für $Sn(\gamma) > Sn(\delta)$ folgt $Sn(\gamma') = Sn(\delta)$ und $\gamma' = \delta$ und
 - für $[\alpha, \gamma] < [\gamma, \beta]$ folgt $Sn(\alpha') = Sn(\gamma)$ und $\alpha' = \gamma$
 - für $[\alpha, \gamma] > [\gamma, \beta]$ folgt $Sn(\beta') = Sn(\gamma)$ und $\beta' = \gamma$
- für $Sn(\gamma) < Sn(\delta)$ folgt
 - für $[\alpha, \gamma] < [\gamma, \beta]$ folgt $Sn(\beta') = Sn(\delta)$ und $\beta' = \delta$
 - für $[\alpha, \gamma] > [\gamma, \beta]$ folgt $Sn(\alpha') = Sn(\delta)$ und $\alpha' = \delta$.

Die Optimierungsrechnung wird abgebrochen, sobald die Differenz zwischen α und β einen bestimmten Grenzwert³⁵ unterschreitet. Aus diesem Grenzwert folgt auch die Genauigkeit der Berechnung. Das Minimum der vier resultierenden Werte α', β', γ' und δ' wird als optimale Potentialtiefe V_T^{opt} ausgegeben.

4.3.4 Ergebnisse der Optimierungsrechnung

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Optimierungsrechnungen der verschiedenen Programme erläutert. Es folgt eine Analyse des Einflusses der reduzierten Masse und der Unsicherheit in der Höhe der Potentialbarriere. Abschließend werden die Energien der ersten zehn gebundenen Zustände mittels der bestimmten optimalen Potentialtiefe mit dem

³⁴Das ' soll nur einen weiteren Iterationsschritt repräsentieren. Im Programm werden die alten Daten einfach überschrieben.

³⁵Im Programm der Parameter *grenze*.

Numerov-Verfahren berechnet und mit den Literaturwerten, den ursprünglichen Werten von Manning und den Ergebnissen der Ab-initio-Rechnung von Aquino et al. verglichen. Die beliebige Berechnungsgenauigkeit und die resultierenden Ergebnisse sind stets von den als realistisch sinnvollen und physikalisch verifizierbaren Ergebnissen zu trennen.

Vergleich der Ergebnisse der unterschiedlichen Berechnungsverfahren: Für $a = 0,383\text{\AA}$, $V_0 = 0,2506\text{ eV}$ und mit μ wurde gemäß der vorgestellten Optimierungsrechnungen die optimale Potentialtiefe V_T^{opt} ermittelt³⁶.

Tabelle 4.6: Ergebnisse des ersten Optimierungsverfahrens. Die erste Zahl für die Iterations schritte korrespondiert zu der Berechnung von V_T^{min} mittels des Verfahrens in Richtung auf steigender V_T und die zweite Zahl für die Iterationsschritte gehört zu der Berechnung von V_T^{max} mittels des Verfahrens in Richtung absteigender V_T .

Schrittweite in [eV]	Iterationsschritte		V_T^{min} in [eV]	V_T^{max} in [eV]
0,1	4	8	6,3	6,3
0,01	34	68	6,33	6,33
0,001	274	592	6,273	6,409
0,0001	3	4	6,0002	6,9997
0,00001	4	3	6,00000	6,99998

In Tabelle 4.6 sind die Resultate der Rechnungen mit dem ersten Verfahren dargestellt. Das Verfahren wurde in beide Richtungen und mit verschiedenen Schrittweiten durchlaufen. Die Anzahl der Iterationsschritte und das resultierende Intervall für V_T^{opt} indiziert, dass die Genauigkeit des Verfahrens auf eine Schrittweite von 0,001 eV beschränkt ist. Für kleinere Schrittweiten bricht das Verfahren nahezu instantan ab, welches der geringen Anzahl von Iterationsschritten zu entnehmen ist. Aufgrund der beschränkten Genauigkeit und den fluktuerenden Werten je nach Schrittweite eignet sich das einfachste Verfahren nicht zur genaueren Bestimmung der optimalen Potentialtiefe. Mit dem einfachsten Verfahren lässt sich die optimale Potentialtiefe V_T^{opt} jedoch auf ein Intervall [6,273 eV; 6,409 eV] beschränken, da kein offensichtlicher Widerspruch mit Abbildung 4.3 besteht und die Berechnung aus einer höheren Anzahl von Iterationsschritten resultiert.

Tabelle 4.7: Ergebnisse des zweiten Optimierungs Verfahrens. V_T^{min} korrespondiert zu der Berechnung des Verfahrens in Richtung aufsteigender V_T und V_T^{max} gehört zu der Berechnung des Verfahrens in Richtung absteigender V_T .

Kleinste Schrittweite in [eV]	V_T^{min} in [eV]	V_T^{max} in [eV]
$1 \cdot 10^{-10}$	6,322200000	6,336964537

Das zweite Verfahren ist wesentlich schneller als das erste Verfahren, sodass die minimale Schrittweite deutlich verkleinert werden kann ohne in endlos langen Berechnungen zu resultieren. Die Rechnungen von verschiedenen Startpunkten $V_T < V_T^{opt}$ bzw. $V_T > V_T^{opt}$ aus resultieren in einem kleineren Intervall [6,322200000 eV; 6,336964537 eV] für die optimale Potentialtiefe V_T^{opt} . Dieses Intervall liegt vollständig im Intervall des ersten Programms. Das zweite Programm hat folglich zu einer erhöhten Genauigkeit der Berechnung der optimalen Potentialtiefe geführt. Bei der beliebigen Wahl der Schrittweite und der korrespondierenden Genauigkeit ist stets die Unsicherheit der anderen Parameter des Programms³⁷ zu berücksichtigen.

³⁶Für die Diskussion der reduzierten Masse siehe Abschnitt 2.1.

³⁷Die Genauigkeit der von außen an das Programm übergebenen Werte sowie die Genauigkeit der Ergebnisse des Numerov-Verfahrens

4.3 BESTIMMUNG DER OPTIMALEN POTENTIALTIEFE DES MANNING-POTENTIALS ZUR BESCHREIBUNG VON NH₃

Für das dritte Verfahren resultiert $V_T^{opt} = 6,328851792 \text{ eV}$ mit einem Grenzwert für das Abbruchkriterium von $1 \cdot 10^{-10} \text{ eV}$ analog zum zweiten Verfahren. Dieser Wert liegt im Intervall der zweiten Rechnung. Einen Blick auf die zugrundeliegenden Daten in Tabelle A.8.1 von Abbildung 4.3 in Abschnitt A.8 verifizieren das Ergebnis des dritten Verfahrens. Die ersten beiden Programme sind in ihrem Ansatz sehr ähnlich. Daher kann nicht ausgeschlossen werden, dass ähnliche Unstimmigkeiten wie sie in dem ersten Programm auftreten auch aus dem zweiten Programm resultieren.

4.3.5 Einfluss der Barriehöhe und der reduzierten Masse auf die optimale Potentialtiefe

Aufgrund der höheren Berechnungsgeschwindigkeit, der höheren Genauigkeit und der Übereinstimmung mit der Abbildung 4.3 wird die Analyse des Einflusses der reduzierten Masse μ bzw. μ_0 und der Unsicherheit $\Delta V_0 = 0,0025 \text{ eV}$ von V_0 mit dem dritten Verfahren durchgeführt. Wie bereits in Abschnitt 2.1 erläutert, ist die Betrachtung der reduzierten Masse für die Betrachtung der Inversionsschwingung des Ammoniakmoleküls Gegenstand vieler wissenschaftlicher Arbeiten. Im Folgenden wird daher der resultierende Unterschied zwischen μ und μ_0 auf die optimale Potentialtiefe ermittelt. Die Position der Potentialminima wurde frei von Unsicherheiten angenommen. Die funktionale Form der jeweiligen $S_n(V_T)$ zu den verschiedenen reduzierten Massen und den verschiedenen Höhen der Potentialbarriere ist analog zu der in Abbildung 4.3.

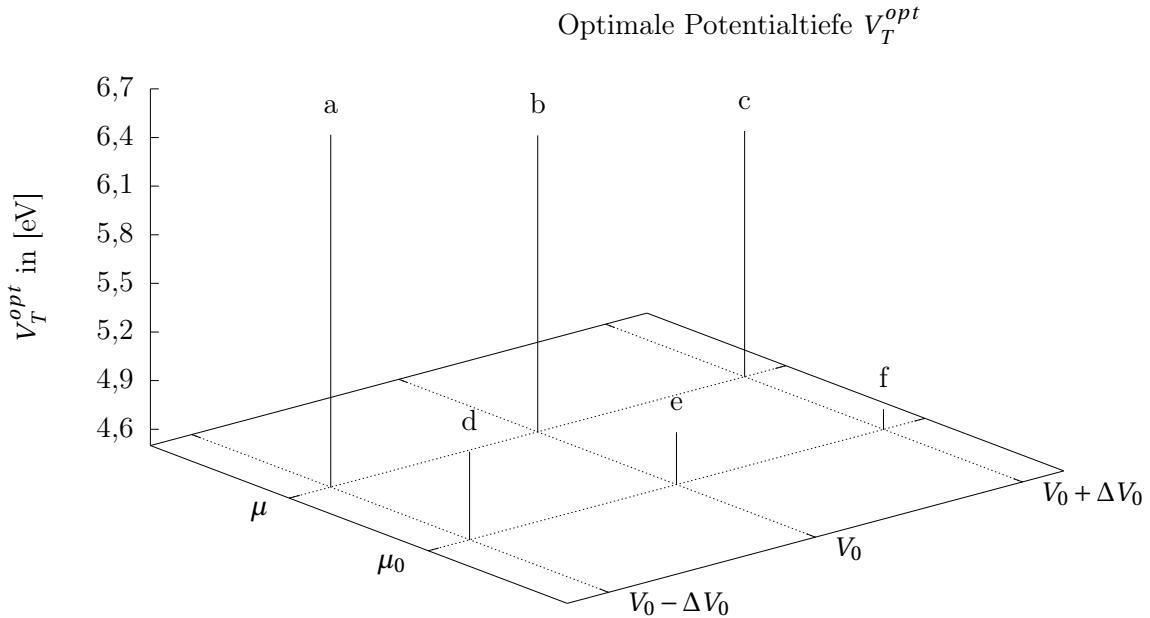


Abbildung 4.4: Dreidimensionale Darstellung des Zusammenhangs zwischen der optimalen Potentialtiefe V_T^{opt} , der reduzierten Masse μ bzw. μ_0 und der Höhe der Potentialbarriere V_0 , wobei $\Delta V_0 = 0,0025 \text{ eV}$ der Unsicherheit von V_0 entspricht.

4.3 BESTIMMUNG DER OPTIMALEN POTENTIALTIEFE DES MANNING-POTENTIALS ZUR BESCHREIBUNG VON NH₃

Tabelle 4.8: Ergebnisse der Analyse des Einflusses der reduzierten Masse μ bzw. μ_0 und der Unsicherheit von V_0 . Die Kombinationen aus V_0 und V_T^{opt} wurden in sechs Szenarien eingeteilt und durch a, b, c, d, e und f indeziert.

reduzierte Masse μ		
Index	Höhe der Potentialbarriere V_0 [eV]	optimale Potentialtiefe V_T^{opt} in [eV]
a	0,2481	6,67
b	0,2506	6,33
c	0,2531	6,02
reduzierte Masse μ_0		
Index	Höhe der Potentialbarriere V_0 [eV]	optimale Potentialtiefe V_T^{opt} in [eV]
d	0,2481	5,04
e	0,2506	4,82
f	0,2531	4,62

In Abbildung 4.4 ist zur Veranschaulichung der Zusammenhang zwischen der optimalen Potentialtiefe V_T^{opt} , der reduzierten Masse μ bzw. μ_0 und der Höhe der Potentialbarriere V_0 dargestellt. Aus der Unsicherheit in der Höhe der Potentialbarriere V_0 resultiert für die optimale Potentialtiefe für μ

$$V_T^{opt}(\mu) = \left(6,33_{-0,31}^{+0,34} \right) \text{eV} \quad (4.17)$$

und für μ_0

$$V_T^{opt}(\mu_0) = \left(4,82_{-0,20}^{+0,22} \right) \text{eV}. \quad (4.18)$$

In dieser Betrachtung überwiegt jedoch der Einfluss der reduzierten Masse deutlich. Für die Differenz der optimalen Potentialtiefen resultiert

$$V_T^{opt}(\mu) - V_T^{opt}(\mu_0) = \left(1,51_{-0,53}^{+0,54} \right) \text{eV}, \quad (4.19)$$

wobei 2,05 eV der Abweichung zwischen maximalen $V_T^{opt}(\mu)$ und minimalen $V_T^{opt}(\mu_0)$ entspricht.

Zu den obigen sechs Tupeln aus verschiedenen Kombinationen von reduzierte Masse, Höhe der Potentialbarriere und Potentialtiefe wurden die Energien der ersten zehn gebundenen Zustände des Ammoniakmoleküls und die korrespondierenden Werte von Sn berechnet. Die Ergebnisse sind für μ in Tabelle 4.9 und für μ_0 in Tabelle 4.10 dargestellt. In Abbildung 4.6 sind die jeweiligen Sn einander gegenübergestellt. In dieser Betrachtung resultiert der kleinste Wert von Sn aus dem Tupel des Szenarios a mit ($V_T = 6,68$ eV, $V_0 = 0,2481$ eV, μ). Der Wert von Sn nimmt für μ und μ_0 streng monoton mit kleineren Werten von V_0 ab. Bildet man einen Mittelwert von Sn der jeweiligen drei Szenarien zu μ bzw. μ_0 , so resultieren die Werte zu μ in einem geringeren Mittelwert³⁸. Die reduzierte Masse μ eignet sich folglich besser für die Berechnungen zu dem Ammoniakmolekül, da die resultierenden Ergebnisse für die Energien der ersten zehn gebundenen Zustände näher an den Literaturwerten liegen.

In Abbildung 4.5 ist die Entwicklung der Werte der Sn mit der Hauptquantenzahl n für die sechs Szenarien gegenübergestellt. Für die Hauptquantenzahlen $n = 0$ und $n = 1$ lässt

³⁸Nur Szenario d aus den Rechnungen mit μ_0 resultiert in einem geringeren Wert für Sn als das „schlechteste“ Szenario c von μ .

4.3 BESTIMMUNG DER OPTIMALEN POTENTIALTIEFE DES MANNING-POTENTIALS ZUR BESCHREIBUNG VON NH₃

sich optisch kein Unterschied zwischen den Szenarien ausmachen. Die weitere Entwicklung der Werte von Sn mit n für die verschiedenen Szenarien fällt sehr unterschiedlich aus. Mit der Berücksichtigung von $n = 2$ in der Berechnung von Sn trennen sich die Szenarien a und d durch einen Anstieg in Sn von den übrigen Szenarien ab. Der weitere Verlauf Sn des Szenarios a ist relativ zu den anderen Szenarien konstant mit n . Die Szenarien c, e und f hingegen erfahren einen besonders starken Anstieg von Sn für $n = 3$ bis $n = 6$. Für diese n ist die Abweichung von dem jeweiligen Literaturwert groß. Im Bereich $n = 6$ bis $n = 8$ hingegen verbleibt Sn für alle Szenarien nahezu konstant. Der Anstieg von Sn durch das Einbinden der korrespondierenden Werte zu $n = 9$ bei der Berechnung der Werte von Sn ist bei den Szenarien c, d, e und f besonders stark. Es fällt zudem auf, dass Szenario b bis zur letzten Hauptquantenzahl $n = 9$ mit dem niedrigsten Wert von Sn korrespondiert und erst mit der Berücksichtigung von $n = 9$ in einem höheren Wert von Sn als Szenario a resultiert.

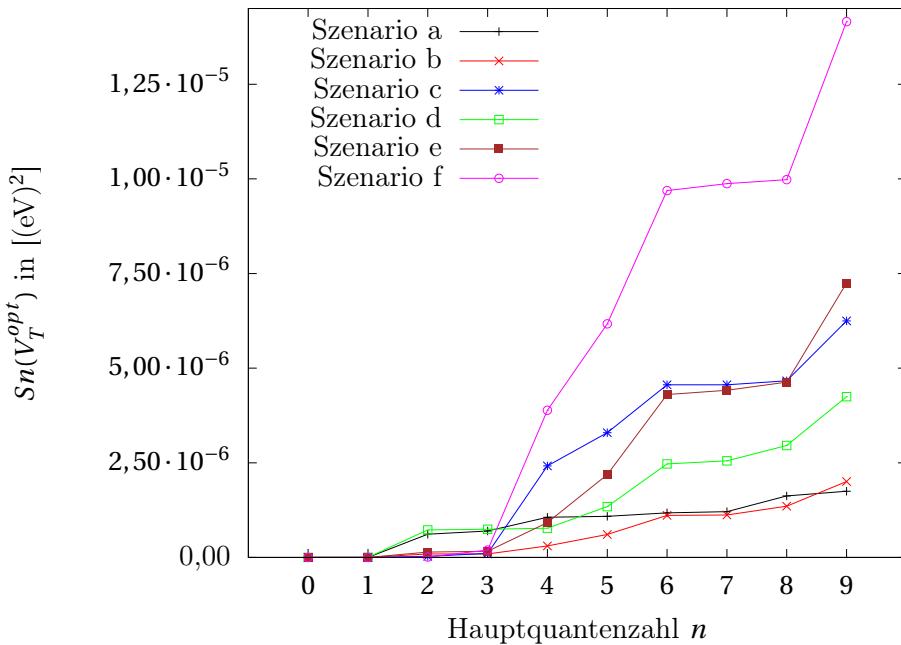


Abbildung 4.5: Gegenüberstellung der Entwicklung der Werte von Sn mit der Hauptquantenzahl n für die Szenarien a, b, c, d, e und f. Die Daten dieser Grafik sind in Abschnitt A.8 in der Tabelle A.8.2 aufgeführt. Die Verbindungslien zwischen den diskreten Energiewerten dienen rein der Veranschaulichung.

Aus der Rechnung auf Basis der Parameter von Plenter in Abschnitt 4.2 resultierte $Sn(V_T = 5,0608 \text{ eV}, a = 0,39685 \text{ Å}, V_0 = 0,2506 \text{ eV}) = 2,3327 \cdot 10^{-3} (\text{eV})^2$. Die Werte für Sn fallen für alle Szenarien der Optimierungsrechnung mehrere Größenordnungen kleiner aus, als für die Rechnung mit den Parametern von Plenter. Jedoch sind Plenters Parameter in der Lage, das beste Ergebnis für die energetische Aufspaltung zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand zu erzeugen. Die Abweichung zum Literaturwert betrug in der Berechnung auf Basis der Parameter von Plenter $1,30 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$, während das beste Resultat $1,79 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$ der Optimierungsrechnung aus Szenario c folgt. Dies entsprach auch der Absicht und der theoretischen Grundlage des Ansatzes von Plenter. Die „Entfremdung“ der Parameter, welche passend zu den Testwellenfunktionen der ersten beiden gebundenen Zustände des Ammoniakmoleküls bestimmt wurden, zur Berechnung der Energien höherer Zustände war nicht vorgesehen und resultiert in den berechneten Abweichungen bei höheren gebundenen Zuständen. Die Güte der Parameter ($C' = 11505,58059$ und $D' = 7032,864897$) von Plenter zur Analyse der energetischen Aufspaltung zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand gilt somit im Rahmen der betrachteten Alternativen als bestätigt.

Betrachtet man für die Daten der Optimierungsrechnung lediglich die energetische Aufspaltung zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand, so ergeben

4.3 BESTIMMUNG DER OPTIMALEN POTENTIALTIEFE DES MANNING-POTENTIALS ZUR BESCHREIBUNG VON NH₃

kleinere Werte von V_0 für μ und μ_0 die besseren Ergebnisse relativ zum Literaturwert. Die Ergebnisse zu μ fallen erneut besser aus als zu μ_0 .

Ein genauerer Vergleich mit der von Manning angegebenen Dissoziationsenergie von 5 eV (bzw. der ermittelten Potentialtiefe von 5,5966 eV aus Mannings Rechnung) ist nicht sinnvoll. Die Tiefe des Manning-Potentials wurde zu den gegebenen reduzierten Massen und den verschiedenen Höhen der Potentialbarriere so angepasst, dass sich eine möglichst hohe Übereinstimmung der resultierenden Energien mit den Literaturwerten ergibt. Es war dabei nicht das Ziel die Dissoziationsenergie möglichst gut nachzubilden, sodass ein Vergleich der resultierenden Potentialtiefen mit der Dissoziationsenergie keine Bewertung der Güte der Optimierungsrechnung zulässt. Dazu müsste die Variation eines anderen Parameters erfolgen, sodass eine Potentialtiefe resultiert, die möglichst gut mit der Dissoziationsenergie übereinstimmt. Der Vergleich mit einer Dissoziationsenergie für das Ammoniakmolekül aus einer theoretischen Arbeit, wie der von Manning, würde in der vorliegenden Optimierungsrechnung lediglich Aufschluss über die Abweichung der konstanten Parameter dieser Rechnung zu den Parametern aus Mannings Rechnung ergeben. Da hier zusätzlich verschiedene reduzierte Massen betrachtet wurden, kann mittels der korrespondierenden optimalen Potentialtiefen in Referenz zur Dissoziationsenergie geschlussfolgert werden, dass durch μ die reduzierte Masse zu hoch und durch μ_0 zu niedrig angesetzt ist. Die höhere reduzierte Masse μ wird in der Optimierungsrechnung durch ein tieferes Potential kompensiert. Je nach V_0 fällt die Kompensation unterschiedlich stark aus.

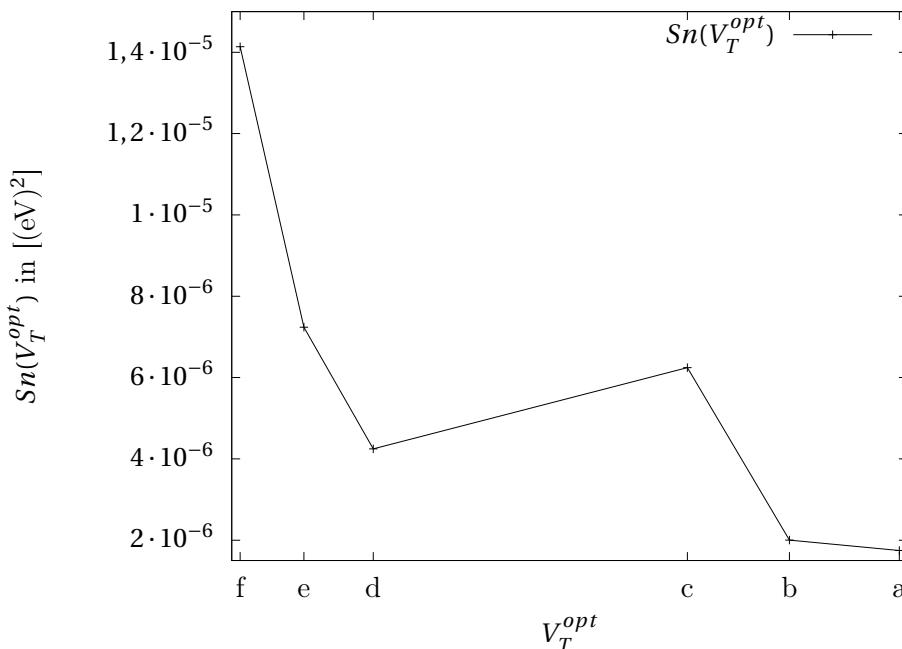


Abbildung 4.6: Gegenüberstellung der $Sn(V_T^{opt})$ für die verschiedenen Szenarien a, b, c, d, e und f aus Tabelle 4.8. Die Verbindungslienien repräsentieren keinen mathematischen Zusammenhang, sondern dienen rein der Veranschaulichung.

Tabelle 4.9: Vergleich der aus den optimalen Potentialtiefen $V_T^{opt}(\mu)$ resultierenden Energien der ersten zehn gebundenen Zustände von Ammoniak. Hier sind Szenario a, b, c dargestellt. Zudem ist für jedes Szenario $Sn(V_T^{opt})$ angegeben. E^+ entspricht der Energie des Grundzustands bei einem Potential auf Nullniveau.

n	Szenario			Lit. [91]
	a	b	c	
	6,67	6,33	6,02	
Energien der gebundenen Zustände in [eV]				
E^+	$6,33404 \cdot 10^{-2}$	$6,34535 \cdot 10^{-2}$	$6,35651 \cdot 10^{-2}$	–
0	0	0	0	0
1	$1,255 \cdot 10^{-4}$	$1,204 \cdot 10^{-4}$	$1,158 \cdot 10^{-4}$	$9,79 \cdot 10^{-5}$
2	0,1148232	0,1153034	0,1157744	0,1156066
3	0,1197419	0,1200286	0,1203113	0,1200316
4	0,1975839	0,1986445	0,1997050	0,1981850
5	0,2335206	0,2339098	0,2342969	0,2333606
6	0,2959036	0,2963098	0,2967244	0,2955994
7	0,3588293	0,3589038	0,3589854	0,3590099
8	0,4281412	0,4279783	0,4278229	0,4274975
9	0,5011677	0,5007083	0,5002583	0,5015161
Sn in [(eV) ²]	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$6,2 \cdot 10^{-6}$	–

Tabelle 4.10: Vergleich der aus den optimalen Potentialtiefen $V_T^{opt}(\mu_0)$ resultuierten Energien der ersten zehn gebundenen Zustände von Ammoniak. Hier sind Szenario d, e, f dargestellt. Zudem ist für jedes Szenario $Sn(V_T^{opt})$ angegeben. E^+ entspricht der Energie des Grundzustands bei einem Potential auf Nullniveau.

n	Szenario			Lit.[91]
	d	e	f	
	5,04	4,82	4,62	
Energien der gebundenen Zustände in [eV]				
E^+	$6,32166 \cdot 10^{-2}$	$6,33340 \cdot 10^{-2}$	$6,34547 \cdot 10^{-2}$	–
0	0	0	0	0
1	$1,410 \cdot 10^{-4}$	$1,353 \cdot 10^{-4}$	$1,302 \cdot 10^{-4}$	$9,79 \cdot 10^{-5}$
2	0,1147559	0,1152346	0,1157095	0,1156066
3	0,1198957	0,1201752	0,1204600	0,1200316
4	0,1980172	0,1990571	0,2001063	0,1981850
5	0,2341147	0,2344861	0,2348718	0,2333606
6	0,2966629	0,2970537	0,2974757	0,2955994
7	0,3592887	0,3593476	0,3594369	0,3590099
8	0,4281366	0,4279579	0,4278219	0,4274975
9	0,5003816	0,4998971	0,4994728	0,5015161
Sn in [(eV) ²]	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$	$1,42 \cdot 10^{-5}$	–

4.3.6 Vergleich mit den Ergebnissen von Manning und Aquino et al.

Da für Szenario a mit $V_T^{opt}(\mu) = 6,67 \text{ eV}$ und $V_0 = 0,2481 \text{ eV}$ der minimale Wert von Sn für die ersten zehn gebundenen Zustände resultiert, wird zuerst der Vergleich mit diesen Daten angestrebt. Die Energien der ersten acht gebundenen Zustände des Ammoniakmoleküls aus dem Numerov-Verfahren, der ursprünglichen Rechnungen von Manning aus 1935, der Ab-initio-Rechnung von Aquino et al. und der experimentellen Bestimmung sind in Tabelle 4.11 dargestellt. Zudem wurde der korrespondierende Wert für Sn für die drei theoretischen Verfahren bestimmt. Die Ergebnisse für die Energien sind grafisch in Abbildung 4.7 einander gegenübergestellt. Die verschiedenen Verfahren liefern allesamt Ergebnisse, die so gut miteinander und der Literatur übereinstimmen, dass die Differenz grafisch kaum auszumachen ist. Nur für höhere gebundene Zustände ab $n = 5$ weichen die Ergebnisse von Manning zu tieferen Energien hin von den anderen Verfahren und der Literatur ab. Diese Abweichung spiegelt auch der Wert für Sn des Manning-Verfahrens $Sn = 6,17 \cdot 10^{-5} \text{ (eV)}^2$ im Vergleich zu dem Numerov-Verfahren $Sn = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ (eV)}^2$ und der Ab-initio-Rechnung von Aquino et al. $Sn = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ (eV)}^2$ wieder. Erstaunlich ist jedoch, dass hinsichtlich des Wertes für Sn das Numerov-Verfahren mit optimaler Potentialtiefe die deutlich aufwendigere Ab-initio-Rechnung mit positions-abhängiger reduzierter Masse von Aquino et al. übertrifft³⁹.

Soll die Unsicherheit der Höhe der Potentialbarriere analog zu der Unsicherheit der Position der Minima vernachlässigt werden, so ergeben sich die Ergebnisse für Szenario b in Tabelle 4.12. Der resultierende Wert für Sn der ersten acht gebundenen Zustände des Ammoniakmoleküls liegt mit $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ (eV)}^2$ unterhalb des Wertes für Szenario a. Dieses entspricht auch der Abbildung 4.5. Betrachtet man die Summe der quadratischen Abweichung für die Zustände mit Hauptquantenzahl $n = 8$ und $n = 9$

$$Sn^*(V_T) = \sum_{i=8}^9 |E_i^{\text{Numerov}} - E_i^{\text{Literatur}}|^2, \quad (4.20)$$

so ergibt sich für Szenario a $Sn^* = 5 \cdot 10^{-7} \text{ (eV)}^2$ und für Szenario b $Sn^* = 8 \cdot 10^{-7} \text{ (eV)}^2$. Die Abweichungen der Zustände mit Hauptquantenzahl $n = 8$ und $n = 9$ von den Literaturwerten fallen für Szenario b höher aus als für Szenario a. Für die Betrachtung der ersten acht gebundenen Zustände für den Vergleich mit den ursprünglichen Ergebnissen von Manning und den Ergebnissen der Ab-initio-Rechnung von Aquino et al. liefert folglich Szenario b die bessere Übereinstimmung mit den Literaturwerten. Aus Abbildung 4.5 und den Ergebnissen der Szenarien für Sn^* folgt jedoch auch, dass der Unterschied sehr gering ausfällt.

Beide Szenarien zeigen jedoch bessere Resultate bezüglich der Summe der quadratischen Abweichungen der Energien zu den Literaturwerten als die ursprünglichen Ergebnisse von Manning und die Ergebnisse der Ab-initio-Rechnung von Aquino et al.. Jedoch muss auch erwähnt werden, dass die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und ersten angeregten Zustand für die Szenarien a und b größer von dem Literaturwert abweichen als die Ergebnisse von Manning und Aquino et. al. .

In Analogie zu der Berechnung auf Basis der Parameter von Plenter sind in Tabelle 4.13 und Tabelle 4.14 die Energieaufspaltungen benachbarter Zustände für die beiden Szenarien im Vergleich mit den Ergebnissen der ursprünglichen Rechnung von Manning, der Ab-initio-Rechnung von Aquino et al. und den Literaturwerten angegeben. Des Weiteren kann ein Szenario zwar in einem geringen Wert für Sn resultieren, jedoch trotzdem eine schlechte Übereinstimmung mit den Energieaufspaltungen benachbarter Zustände der Literatur aufweisen. Aufgrund der Tatsache, dass zur Berechnung von Sn die Betragsquadrate der Abweichungen der Energien zu den Literaturwerten genutzt werden, spielt es für den Wert einer Abweichung keine Rolle, ob die numerisch bestimmte Energie über oder unter dem

³⁹Ein geringerer Wert für Sn .

4.3 BESTIMMUNG DER OPTIMALEN POTENTIALTIEFE DES MANNING-POTENTIALS ZUR BESCHREIBUNG VON NH₃

Literaturwert liegt. Für die Betrachtung der Energieaufspaltung ist es von Relevanz, ob die numerisch bestimmte Energie zu einem gebundenen Zustand n über bzw. unter dem Literaturwert liegt und zudem die numerisch bestimmte Energie zu $n \pm 1$ (benachbarter Zustand) unter bzw. über dem Literaturwert liegt. Ein klares Fazit bezüglich der Abweichungen der mittels Numerov-Verfahren bestimten Energieaufspaltungen zu den Literaturwerten lässt sich nicht ziehen. Zu manchen benachbarten Zuständen fallen die Abweichungen der Ergebnisse des Numerov-Verfahrens geringer als die Resulata von Aquino et al. aus, und gegenüber anderen ist die Berechnungsmethodik von Aquino et al. überlegen.

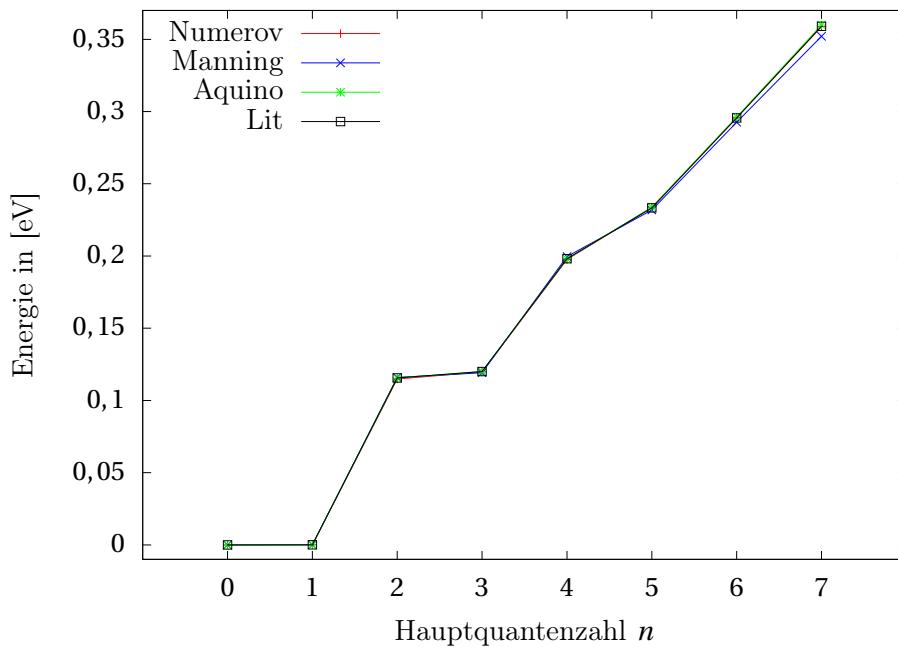


Abbildung 4.7: Grafische Darstellung des Vergleich der Energien der ersten acht gebundenen Zustände des Ammoniakmoleküls aus den Rechnungen mit Numerov, von Manning, von Aquino et. al. und den experimentellen Werten. Eine Unterscheidung zwischen den Werten aus Szenario a und den Werten aus Szenario b würde optisch nicht erkennbar sein. Die Grafik wurde mit den Daten aus Szenario a angefertigt. Die Verbindungslien zwischen den diskreten Energiewerten dienen rein der Veranschaulichung.

Tabelle 4.11: Vergleich der aus der optimalen Potentialtiefe $V_T^{opt}(\mu) = 6,67 \text{ eV}$ und $V_0 = 0,2481 \text{ eV}$ (Szenario a) resultierenden Energien der ersten acht gebundenen Zustände von Ammoniak mit den ursprünglichen Ergebnissen von Manning, den Ergebnissen aus der Ab-initio-Rechnung von Aquino et al. und den experimentellen Ergebnissen. Zudem sind die jeweiligen Werte für Sn angegeben.

n	Energien der gebundenen Zustände in [eV]			
	Numerov Szenario a	Manning[59]	Aquino et al.[50]	Literatur[91]
0	0	0	0	0
1	1,254 · 10 ⁻⁴	1,029 · 10 ⁻⁴	1,038 · 10 ⁻⁴	9,79 · 10 ⁻⁵
2	0,1148246	0,1159252	0,1155186	0,1156066
3	0,1197441	0,1191488	0,1200998	0,1200316
4	0,1975844	0,1996146	0,1979730	0,1981850
5	0,2335238	0,2318504	0,2337511	0,2333606
6	0,2959088	0,2926027	0,2962156	0,2955994
7	0,3588358	0,3521151	0,3599249	0,3590099
Sn in [(eV) ²]	1,2 · 10 ⁻⁶	6,17 · 10 ⁻⁵	1,4 · 10 ⁻⁶	–

Tabelle 4.12: Vergleich der aus der optimalen Potentialtiefe $V_T^{opt}(\mu) = 6,33\text{eV}$ und $V_0 = 0,2506\text{eV}$ (Szenario b) resultierenden Energien der ersten acht gebundenen Zustände von Ammoniak mit den ursprünglichen Ergebnissen von Manning, den Ergebnissen aus der Ab-initio-Rechnung von Aquino et al. und den experimentellen Ergebnissen. Zudem sind die jeweiligen Werte für Sn angegeben.

<i>n</i>	Energien der gebundenen Zustände in [eV]			
	Numerov Szenario b	Manning[59]	Aquino et al.[50]	Literatur[91]
0	0	0	0	0
1	1,204 · 10 ⁻⁴	1,029 · 10 ⁻⁴	1,038 · 10 ⁻⁴	9,79 · 10 ⁻⁵
2	0,1153034	0,1159252	0,1155186	0,1156066
3	0,1200286	0,1191488	0,1200998	0,1200316
4	0,1986445	0,1996146	0,1979730	0,1981850
5	0,2339098	0,2318504	0,2337511	0,2333606
6	0,2963098	0,2926027	0,2962156	0,2955994
7	0,3589038	0,3521151	0,3599249	0,3590099
Sn in [(eV) ²]	1,1 · 10 ⁻⁶	6,17 · 10 ⁻⁵	1,4 · 10 ⁻⁶	–

Tabelle 4.13: Vergleich der aus der optimalen Potentialtiefe $V_T^{opt}(\mu) = 6,67 \text{ eV}$ und $V_0 = 0,2481 \text{ eV}$ (Szenario a) resultierenden Energieaufspaltungen benachbarter Zustände der ersten acht gebundenen Zustände von Ammoniak mit den ursprünglichen Ergebnissen von Manning, den Ergebnissen aus der Ab-initio-Rechnung von Aquino et al. und den experimentellen Ergebnissen.

<i>n</i>	Energiedifferenzen der benachbarten Zustände in [eV]			
	Numerov Szenario a	Manning[59]	Aquino et al.[50]	Literatur[91]
0→1	$1,255 \cdot 10^{-4}$	$1,029 \cdot 10^{-4}$	$1,038 \cdot 10^{-4}$	$9,79 \cdot 10^{-5}$
1→2	0,1146977	0,1158223	0,1154148	0,1155086
2→3	$4,9187 \cdot 10^{-3}$	$3,2236 \cdot 10^{-3}$	$4,5812 \cdot 10^{-3}$	$4,4250 \cdot 10^{-3}$
3→4	$7,78419 \cdot 10^{-2}$	$8,04657 \cdot 10^{-2}$	$7,78732 \cdot 10^{-2}$	$7,81534 \cdot 10^{-2}$
4→5	$3,59367 \cdot 10^{-2}$	$3,22359 \cdot 10^{-2}$	$3,57781 \cdot 10^{-2}$	$3,517556 \cdot 10^{-2}$
5→6	$6,23830 \cdot 10^{-2}$	$6,07523 \cdot 10^{-2}$	$6,24645 \cdot 10^{-2}$	$6,22388 \cdot 10^{-2}$
6→7	$6,29257 \cdot 10^{-2}$	$5,95124 \cdot 10^{-2}$	$6,37093 \cdot 10^{-2}$	$6,34105 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 4.14: Vergleich der aus den optimalen Potentialtiefe $V_T^{opt}(\mu) = 6,33 \text{ eV}$ und $V_0 = 0,2506 \text{ eV}$ (Szenario b) resultierenden Energieaufspaltungen benachbarter Zustände der ersten acht gebundenen Zustände von Ammoniak mit den ursprünglichen Ergebnissen von Manning, den Ergebnissen aus der Ab-initio-Rechnung von Aquino et al. und den experimentellen Ergebnissen.

n	Energiedifferenzen der benachbarten Zustände in [eV]			
	Numerov Szenario b	Manning[59]	Aquino et al.[50]	Literatur[91]
0→1	1,204·10 ⁻⁴	1,029·10 ⁻⁴	1,038·10 ⁻⁴	9,79·10 ⁻⁵
1→2	0,11151830	0,11158223	0,11154148	0,11155086
2→3	4,7251·10 ⁻³	3,2236·10 ⁻³	4,5812·10 ⁻³	4,4250·10 ⁻³
3→4	7,86159·10 ⁻²	8,04657·10 ⁻²	7,78732·10 ⁻²	7,81534·10 ⁻²
4→5	3,52653·10 ⁻²	3,22359·10 ⁻²	3,57781·10 ⁻²	3,51756·10 ⁻²
5→6	6,24000·10 ⁻²	6,07523·10 ⁻²	6,24645·10 ⁻²	6,223388·10 ⁻²
6→7	6,25940·10 ⁻²	5,95124·10 ⁻²	6,37093·10 ⁻²	6,34105·10 ⁻²

5 Schlussfolgerung

Im ersten Teil dieser Arbeit konnte das in Fortran programmierte Numerov-Verfahren anhand des Potentials des harmonischen Oszillators und des Pöschl-Teller Potentials als funktionstüchtig etabliert werden.

Der Vergleich mit den Rechnungen von Plenter bestätigte die zu Grunde liegende Theorie. Die Ergebnisse aus der Variationsrechnung von Plenter stellten immer nur obere Schranken dar, welche von den Ergebnissen des Numerov-Verfahrens stets unterschritten wurden. Es resultierten genauere Ergebnisse für alle Rechnungen. Zudem konnten die Ergebnisse des Numerov-Verfahrens Aufschluss über den Irrtum in der Arbeit von Christiansen und Cunha geben.

Bei der Betrachtung der energetischen Aufspaltung des Grundzustands zum ersten angeregten Niveau des Ammoniakmoleküls führte das Numerov-Verfahren $8,49 \cdot 10^{-5}$ eV mit den Parameter von Plenter im Vergleich zur Variationsrechnung $2,21 \cdot 10^{-5}$ eV zu einer deutlichen Verbesserung des Ergebnisses im Vergleich zum Literaturwert [91] von $9,79 \cdot 10^{-5}$ eV. Zur Bestimmung der Energien höherer gebundener Zustände des Ammoniakmoleküls eignen sich die Parameter von Plenter nicht mehr.

Mittels der Optimierungsrechnung konnten bessere Parameter zur Beschreibung der Inversionsschwingung des Ammoniakmoleküls durch das Manning-Potential bestimmt werden. Dazu wurde die funktionale Form $Sn(V_T)$ der Summe der quadratischen Abweichungen der mittels Numerov-Verfahren berechneten Energien der ersten zehn gebundenen Zustände von den Werten der Literatur als Funktion der Potentialtiefe bestimmt. Aus der Tatsache, dass diese funktionale Form nur aus einem globalen Minimum und keinen weiteren lokalen Extrema bestand, wurden drei Programme zur Bestimmung der optimalen Potentialtiefe durch Minimierung von $Sn(V_T)$ in Fortran geschrieben. Nach Analyse der Güte der Programme wurde die Intervallschachtelung nach dem goldenen Schnitt zur Berechnung der optimalen Potentialtiefen zu den konstanten reduzierten Massen $\mu = 4,25652928924809 \cdot 10^{-27}$ kg und $\mu_0 = 4,12906991140916 \cdot 10^{-27}$ kg sowie den Höhen der Potentialbarriere $V_0 + \Delta V_0 = 0,2531$ eV, $V_0 = 0,2506$ eV und $V_0 - \Delta V_0 = 0,2481$ eV genutzt. Für die optimale Potentialtiefe resultierte für μ

$$V_T^{opt}(\mu) = \left(6,33_{-0,31}^{+0,34} \right) \text{eV} \quad (5.1)$$

und für μ_0

$$V_T^{opt}(\mu_0) = \left(4,82_{-0,20}^{+0,22} \right) \text{eV}. \quad (5.2)$$

Für die sechs Tupel aus reduzierter Masse, Höhe der Potentialbarriere und optimale Potentialtiefe wurden mittels des Numerov-Verfahrens die Energie der ersten zehn gebundenen Zustände berechnet. Aus dem Vergleich der korrespondierenden Sn -Werte resultierte für das Tupel ($V_T = 6,67$ eV, $V_0 = 0,2481$ eV, μ) der kleinste Wert. Die Rechnungen mit μ schnitten in Bezug auf die Werte von Sn und den Ergebnissen für die unterste Energieaufspaltung besser als die Ergebnisse von μ_0 ab. Zudem bestätigte die Berechnung von Sn für die Ergebnisse auf Basis der Parameter von Plenter die berechneten Abweichungen für höhere gebundene Zustände. Die Betrachtung der Entwicklung der Werte von Sn mit der Hauptquantenzahl n für die verschiedenen Szenarien offenbarte, dass Szenario b mit ($V_T = 6,33$ eV, $V_0 = 0,2506$ eV, μ) bis zur Berücksichtigung von $n = 9$ bei der Berechnung von Sn mit einem niedrigeren Wert von Sn korrespondierte als Szenario a.

Die Energien zu Szenario a mit ($V_T = 6,67$ eV, $V_0 = 0,2481$ eV, μ) und Szenario b mit ($V_T = 6,33$ eV, $V_0 = 0,2506$ eV, μ) wurden abschließend mit den Ergebnissen der ursprünglichen Rechnung von Manning, den Ergebnissen der Ab-initio-Rechnung von Aquino et al. und den Literaturwerten verglichen. Für das Numerov-Verfahrens mit optimaler Potentialtiefe aus Szenario a resultierte der Wert für $Sn = 1,2 \cdot 10^{-6}$ (eV)² und für Szenario b der Wert

$Sn = 1,1 \cdot 10^{-6}$ (eV)². Der Wert von Aquino et al. betrug $Sn = 1,4 \cdot 10^{-6}$ (eV)². Für Manning ergab sich $Sn = 6,17 \cdot 10^{-5}$ (eV)², welches vor allem auf der Abweichung für höhere gebundene Zustände basiert. Durch eine verbesserte Wahl der Parameter konnten die Ergebnisse des Numerov-Verfahrens mit dem Manning-Potential nicht nur die ursprünglichen Ergebnisse von Manning optimieren, sondern auch die deutlich aufwendigere und komplexere Ab-initio-Rechnung von Aquino et al. übertreffen.

Eine direkte Verbesserung der Optimierungsrechnung könnte durch Anpassung der zu minimierenden Summe $Sn(V_T)$ resultieren. Durch Kenntnis der Unsicherheiten der einzelnen Energien der gebundenen Zustände für die Werte aus der Literatur lässt sich $Sn(V_T)$ durch

$$\chi^2 = \sum_{i=0}^N \frac{|E_i^{\text{Numerov}} - E_i^{\text{Literatur}}|^2}{(\Delta E_i^{\text{Literatur}})^2} \quad (5.3)$$

ersetzen. Die Rechnung würde die Literaturwerte dann mit ihrer Unsicherheit gewichten, welches dazu führen würde, dass beispielsweise die experimentell gut bestimmbarer energetische Aufspaltung von Grundzustand und erstem angeregten Zustand stärker in der Berechnung der Energien berücksichtigt wird als jene Werte, welche mit einer größeren Unsicherheit verbunden sind. Zu den verwendeten Literaturwerten konnten jedoch keine Unsicherheiten gefunden werden, sodass sich mit der Minimierung von $Sn(V_T)$ abgefunden werden musste.

Ein weiterer Aspekt ist die Behandlung der reduzierten Masse in den Berechnungen. Aquino et al. [54] sowie Rush und Wiberg [63] reklamierten in ihren Arbeiten die schlechten Resultate aus den Rechnungen mit einer konstanten reduzierten Masse. In [63] wird die Abweichung der Energien von den Literaturwerten auf über 5% beziffert. Durch die Optimierung der ohnehin unbekannten Potentialtiefe konnten die nachteiligen Effekte der konstanten reduzierten Masse auf die Energien der gebundenen Zustände der Inversionsschwingung des Ammoniakmoleküls ausgeglichen werden. Rein Mathematisch ist ein solches Vorgehen nicht falsch und ermöglicht eine genauere Berechnung der Energien der gebundenen Zustände des Ammoniakmoleküls durch Anpassung der funktionalen Form des Manning-Potentials. Die komplizierte Betrachtung einer positions-abhängigen reduzierten Masse in der Schrödinger-Gleichung konnte somit umgangen werden, ohne dabei die Resultate gemäß der Aussagen von Aquino et al sowie Rush und Wiberg drastisch zu verschlechtern.

Durch eine Optimierungsrechnung ist man in der Lage, die Abweichungen aus theoretischen Näherungen oder die Unsicherheiten aus experimentellen Messungen durch Variation einer Größe⁴⁰ so zu kompensieren, dass die resultierenden Ergebnisse von gewissen Referenzgrößen minimal abweichen. Dadurch verliert der Wert der variierten Größe jedoch seine physikalische Interpretation⁴¹. Umso geringer die Abweichungen bzw. die Unsicherheiten der konstanten Parameter, umso weniger weicht der Wert der variierten Größe von einer physikalischen Referenzgröße ab. Verringert man nun die aus Näherungen wie einer konstanten reduzierten Masse resultierenden Abweichungen, so gewinnt die optimierte Größe wieder an Güte als physikalischer Referenzwert. Durch die Wahl einer positions-abhängigen reduzierten Masse könnte die resultierende optimale Potentialtiefe als grober Referenzwert für die Dissoziationsenergie dienen. Die Wahl der räumlichen Koordinate zur Beschreibung dieser Positionsabhängigkeit kann gemäß Aquino et al. [53] auf die Inversionskoordinate x oder gemäß Rush und Wiberg [64] auf eine Winkelkoordinate fallen. Die positionsabhängige Masse auf Basis der Inversionskoordinate x ermöglicht jedoch die einfache Integration in das vorliegende Verfahren und liefert im direkten Vergleich bessere

⁴⁰Je nach Anzahl der Referenzpunkte (hier die Literaturwerte) können auch mehrere Größen variiert bzw. optimiert werden.

⁴¹Eine Optimierung mittels der Position der Minima a hätte bei willkürlicher und konstanter Wahl der Potentialtiefe zu einem Wert von a geführt, der nicht mehr der experimentell bestimmten Gleichgewichtsposition des Stickstoffatoms entsprechen würde.

Resultate [50]. Es gilt jedoch zu berücksichtigen, dass alleine die Vorgabe der funktionalen Form des Manning-Potentials eine Näherung der physikalischen Realität darstellt und somit die optimierte Größe stets versucht, diese Abweichung zu kompensieren.

Die Abweichungen der Ergebnisse der Berechnungen auf Basis der Parameter von Plenter können auch in der Annahme der konstanten reduzierten Masse begründet liegen⁴². Der Anteil der Abweichung der auf die Näherung der konstanten reduzierten Masse zurückgeht, müsste genauer mit Hilfe einer positions-abhängigen Masse untersucht werden.

Zur Bewertung der Güte des Manning-Potentials mit der optimalen Potentialtiefe als Inversionspotential für das Ammoniakmolekül würde ein Vergleich mit den aus den Ab-initio-Rechnungen von Aquino et al. [48] sowie Rush und Wiberg [60] stammenden Potentialen sinnvoll sein. Vor allem das Potential aus der Arbeit von Spirko [91], welches analog zur Berechnung der optimalen Potentialtiefe des Manning-Potentials aus dem Abgleich der berechneten Energien mit den experimentellen Werten folgt, könnte interessante Folgerungen für die Qualität des Manning-Potentials ergeben.

Um die Qualität des Numerov-Verfahrens zur Berechnung der Energien des Ammoniakmoleküls zu bestimmen, würde sich ein Vergleich zum neueren Matrix-Ansatz von Förster et al. [71] anbieten. Das von Kemper [42] vorgestellte renormalisierte Numerov-Verfahren für beliebige Potentiale übersteigt in vielen Belangen die Anforderung an ein Programm zur Lösung von spiegelsymmetrischen Potentialen wie sie bei der Betrachtung der Inversionsschwingung des Ammoniakmoleküls auftauchen. Jedoch könnte das Einbinden des Fehlermaßes [46] und das somit mögliche Ersetzen des Schießverfahrens durch ein Matching-Verfahren [44] und des Bisektionsverfahrens durch ein Sekantenverfahren die Genauigkeit und Geschwindigkeit des Programms erhöhen. Kemper [47] merkt jedoch selbst an, dass es auf das jeweilige Problem ankommt, ob das Matchingverfahren oder das Sekantenverfahren überlegen ist.

Zusammenfassend kann die Aussage von Swalen und Ibers [67] bezüglich der Güte der Arbeit von Manning im Jahre 1935 bestätigt werden. Das Manning-Potential eignet sich hervorragend zur Beschreibung der Inversionsschwingung des Ammoniakmoleküls. Da die Rechnungen auf Basis des Manning-Potentials jedoch nicht einer Ab-initio-Rechnung entsprechen, sind die Berechnungen stark von den vorgegebenen Parametern abhängig. Diese Arbeit konnte den Einfluss einiger Parameter in der Berechnung der Inversionenergien darstellen und bezüglich der Potentialtiefe des Manning-Potentials mit Rücksicht auf die betrachtete reduzierte Masse ein sinnvolles Intervall etablieren, sodass die berechneten Inversionenergien des Ammoniakmoleküls möglichst nah an den experimentellen Werten lagen.

⁴²Es findet keine Kompensation der Näherung durch eine Optimierungsrechnung statt.

Literatur

- [1] T. Plenter; *Anwendung des Ritzschen Variationsverfahren auf das Manning-Potential* (2017), Bachelorarbeit WWU Münster
- [2] a. a. O., S.4
- [3] a. a. O., S.5
- [4] a. a. O., S4-6
- [5] a. a. O., S.8-10
- [6] a. a. O., S.11-15
- [7] a. a. O., S.11 Gleichung (4.2)
- [8] a. a. O., S.11 Gleichung (4.3)
- [9] a. a. O., S.13 Tabelle 1
- [10] a. a. O., S.16
- [11] a. a. O., S.16 Tabelle 2
- [12] a. a. O., S.16-17
- [13] a. a. O., S.17 Tabelle 4
- [14] a. a. O., S.21
- [15] a. a. O., S.21-22
- [16] a. a. O., S.22
- [17] a. a. O., S.22 Tabelle 7
- [18] a. a. O., S.21-25
- [19] a. a. O., S.24
- [20] a. a. O., S.25
- [21] a. a. O., S.30 Tabelle 8
- [22] L. J. Papenfort; *Numerische Lösung der Schrödingergleichung mit dem Numerov-Verfahren* (2011), Bachelorarbeit WWU Münster
- [23] a. a. O., S.7
- [24] a. a. O., S.7-9
- [25] a. a. O., S.10
- [26] a. a. O., S.10 Gleichung (2.28)
- [27] a. a. O., S.11 Gleichung (2.31) und (2.32)
- [28] a. a. O., S.11
- [29] a. a. O., S.12
- [30] a. a. O., S.12-13
- [31] a. a. O., S.12 Gleichung (2.36)

- [32] a. a. O., S.13 Gleichung (2.38)
- [33] a. a. O., S.13
- [34] a. a. O., S.14 Abbildung 2.1
- [35] a. a. O., S.15
- [36] a. a. O., S.19 Gleichung (3.1)
- [37] a. a. O., S.20-29
- [38] a. a. O., S.26-28
- [39] a. a. O., S.28 Gleichung (3.22)
- [40] a. a. O., S.28 Gleichung (3.25)
- [41] a. a. O., S.41
- [42] M. Kemper; *Numerische Verfahren zur Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung* (2012), Bachelorarbeit WWU Münster
- [43] a. a. O., S.11
- [44] a. a. O., S.18
- [45] a. a. O., S.19
- [46] a. a. O., S.19 Gleichung G3.35
- [47] a. a. O., S.44
- [48] N. Aquino, G. Campoy, H. Yee-Madeira. *The inversion potential for NH₃ using a DFT approach* (1998), Chemical Physics Letter 296 S.111-116
- [49] a. a. O., S.112
- [50] a. a. O., S.112 Tabelle 2
- [51] a. a. O., S.113
- [52] a. a. O., S.113-114
- [53] a. a. O., S.114 Gleichung 3
- [54] a. a. O., S. 114
- [55] 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> aufgerufen am 02.05.2018
- [56] a. a. O., S.136
- [57] a. a. O., S.137
- [58] a. a. O., S.138
- [59] a. a. O., S.138 Tabelle 1
- [60] D. J. Rush, K. B. Wiberg; *Ab Initio CBS-QCI Calculations of the Inversion Mode of Ammonia* (1997), Journal of Physical Chemistry A 101 S.3143-3151

- [61] a. a. O., S.3143
- [62] a. a. O., S.3144
- [63] a. a. O., S.3148
- [64] a. a. O., S.3144-3145
- [65] J.D. Swalen, J. A. Ibers; *Potential Function for the Inversion of Ammonia* (1961), Journal of Chemical Physics 36 S.1914-1918
- [66] a. a. O., S.1914
- [67] a. a. O., S.1918
- [68] a. a. O., S.1917
- [69] a. a. O., S.1917 Gleichung 11
- [70] a. a. O., S.1917 Gleichung 10 und 11
- [71] J. Förster, A. Saenz, U. Wolff; *Matrix algorithm for solving Schrödinger equations with position-dependent mass or complex optical potentials* (2011)
- [72] a. a. O., S.7 Gleichung 21
- [73] a. a. O., S.9 Gleichung 22
- [74] I.V. Hertel, C.-P. Schulz; *Atome, Moleküle und optische Physik 2* (2010), S.104-125
- [75] a. a. O., S.104
- [76] a. a. O., S.107
- [77] a. a. O., S.111
- [78] G. Münster; *Quantentheorie* (2010) (2. Auflage) De Gruyter
- [79] a. a. O., S.10-11
- [80] a. a. O., S.31
- [81] a. a. O., S.65
- [82] a. a. O., S.74
- [83] a. a. O., S.81-82
- [84] D. J. Griffiths; *Quantenmechanik* (2012) (2. aktualisierte Auflage) Pearson
- [85] a. a. O., S.34
- [86] a. a. O., S.52
- [87] W. Klopper, C. C. M. Samson, G. Tarczay, 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
- [88] G. Pöschl, E. Teller, *Bemerkungen zur Quantenmechanik des anharmonischen Oszillators* (1933) Z. Physik 83 S.141-151
- [89] 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

- [90] B. Hartke; *Einführung in die Numerische Mathematik für Chemiker* (2017) (1. Auflage) S.65, <https://ravel.pctc.uni-kiel.de/wp-content/uploads/numerik.pdf> aufgerufen am: 20.06.2018
- [91] V.J. Spirko; (1983) Journal of Molecular Spektroscopy 101 S.30
- [92] C.H. Townes, A.L. Schawlow; *Microwave Spectroscopy* (1955) (British issue of first edition) McGraw-Hill Publishing Company LTD S.306
- [93] J.F. Rivas-Silva, G. Campoy, A. Palma; (1991) International Journal of Quantum Chemistry 40 S.455
- [94] W. Nolting; *Grundkurs Theoretische Physik 5/1: Quantenmechanische-Grundlagen* (2009) (7. aktualisierte Auflage) Springer Verlag S.251-252
- [95] F.T. Wall, G. Glockler, (1937) Journal of Chemical Physics 5 S.314
- [96] H. Sheng, E. F. Barker, D. M. Dennison; *Further Resolution of Two Parallel Bands of Ammonia and the Interaction between Vibration and Rotation* (1941) Physical Review 60 S.786-794

Abbildungsverzeichnis

2.1 Schematische Darstellungen der pyramidalen Form des Ammoniakmoleküls [49].	4
2.2 Schematische Darstellung des Manning-Potentials.	4
3.1 „Schematische Darstellung des Verhaltens der nicht normierten Lösungen der Schrödingergleichung bei Variation des Energiewertes E im Bereich $F(x) < 0$ “ [34].	14
3.2 Vergleich der mittels Numerov-Verfahren ermittelten Energien der ersten 25 Zustände des Harmonischen Oszillators mit den analytischen Resultaten. Die Daten dieser Grafik und die absolute Abweichung der numerischen von den analytischen Werten sind in Abschnitt A.4 aufgeführt. Die Verbindungslien zwischen den diskreten Energiewerten dienen rein der Veranschaulichung.	21
3.3 Vergleich der mittels Numerov-Verfahren ermittelten Energien der ersten 13 Zustände des Pöschl-Teller Potentials mit den analytischen Resultaten. Die Daten dieser Grafik und die absolute Abweichung der numerischen von den analytischen Werten sind in Abschnitt A.5 aufgeführt. Die Verbindungslien zwischen den diskreten Energiewerten dienen rein der Veranschaulichung.	22
3.4 Abweichungen zwischen den Ergebnissen des Numerov-Verfahrens und der Variationsrechnung von Plenter für $\hat{V}_0 = 2,56$ und $\tilde{a}_r = 1,146$. Mit $A_1(\hat{V}_T) := \hat{\epsilon}_r^{+,V} - \hat{\epsilon}_r^{+,N}$, $A_2(\hat{V}_T) := \hat{\epsilon}_r^{-,V} - \hat{\epsilon}_r^{-,N}$ und $A_3(\hat{V}_T) := \Delta\epsilon_r^N - \Delta\epsilon_r^V $. Die Daten der Berechnungen sind in Abschnitt A.6 aufgeführt. Die Verbindungslien repräsentieren keinen mathematischen Zusammenhang, sondern dienen rein der Veranschaulichung.	23
3.5 Abweichungen zwischen den Ergebnissen des Numerov-Verfahrens und der Variationsrechnung von Plenter für $\hat{V}_0 = 1,44$ und $\tilde{a}_r = 0,7834$. Mit $A_1(\hat{V}_T) := \hat{\epsilon}_r^{+,V} - \hat{\epsilon}_r^{+,N}$, $A_2(\hat{V}_T) := \hat{\epsilon}_r^{-,V} - \hat{\epsilon}_r^{-,N}$ und $A_3(\hat{V}_T) := \Delta\epsilon_r^N - \Delta\epsilon_r^V $. Die Daten der Rechnungen sind in Abschnitt A.6 aufgeführt. Die Verbindungslien repräsentieren keinen mathematischen Zusammenhang, sondern dienen rein der Veranschaulichung.	24
4.1 Vergleich der mittels Numerov berechneten Energien der ersten zehn gebundenen Zustände des Ammoniakmoleküls mit den Literaturwerten auf Basis der Daten von Plenter ($C' = 11505,58059$ und $D' = 7032,864897$). Die Daten zur Grafik sind in Abschnitt A.7 aufgeführt. Die Verbindungslien zwischen den diskreten Energiewerten dienen rein der Veranschaulichung.	29
4.2 Vergleich der mittels Numerov berechneten Energiedifferenzen benachbarter Zustände des Ammoniakmoleküls mit den Literaturwerten auf Basis der Daten von Plenter ($C' = 11505,58059$ und $D' = 7032,864897$). Die Daten zur Grafik sind in Abschnitt A.7 aufgeführt. Die Verbindungslien zwischen den diskreten Energiedifferenzen dienen rein der Veranschaulichung.	30
4.3 Grafische Darstellung der funktionalen Form von $Sn(V_T)$. Die Daten dieser Grafik sind in Abschnitt A.8 in Tabelle A.8.1 aufgelistet.	33
4.4 Dreidimensionale Darstellung des Zusammenhangs zwischen der optimalen Potentialtiefe V_T^{opt} , der reduzierten Masse μ bzw. μ_0 und der Höhe der Potentialbarriere V_0 , wobei $\Delta V_0 = 0,0025$ eV der Unsicherheit von V_0 entspricht.	37
4.5 Gegenüberstellung der Entwicklung der Werte von Sn mit der Hauptquantenzahl n für die Szenarien a, b, c, d, e und f. Die Daten dieser Grafik sind in Abschnitt A.8 in der Tabelle A.8.2 aufgeführt. Die Verbindungslien zwischen den diskreten Energiewerten dienen rein der Veranschaulichung.	39
4.6 Gegenüberstellung der $Sn(V_T^{opt})$ für die verschiedenen Szenarien a, b, c, d, e und f aus Tabelle 4.8. Die Verbindungslien repräsentieren keinen mathematischen Zusammenhang, sondern dienen rein der Veranschaulichung.	40

- 4.7 Grafische Darstellung des Vergleich der Energien der ersten acht gebundenen Zustände des Ammoniakmoleküls aus den Rechnungen mit Numerov, von Manning, von Aquino et. al. und den experimentellen Werten. Eine Unterscheidung zwischen den Werten aus Szenario a und den Werten aus Szenario b würde optisch nicht erkennbar sein. Die Grafik wurde mit den Daten aus Szenario a angefertigt. Die Verbindungslien zwischen den diskreten Energiewerten dienen rein der Veranschaulichung. 44

Tabellenverzeichnis

3.1	Energiewerte des Grundzustands (+) und des ersten angeregten Zustands (-) des Manning-Potentials mittels Numerov-Verfahren und Variationsrechnung.	25
3.2	Energiewerte des Grundzustands (+) und des ersten angeregten Zustands(-) des Manning-Potentials mittels Numerov-Verfahren und Variationsrechnung von Plenter sowie den Ergebnissen von Christiansen und Cunha.	26
3.3	Energieaufspaltung $\Delta\epsilon = \epsilon^- - \epsilon^+$ des Manning-Potentials mittels Numerov-Verfahren, Variationsrechnung von Plenter sowie den Ergebnissen von Christiansen und Cunha.	26
4.4	Energiewerte in [eV] des Grundzustands (+) und des ersten angeregten Zu-stands (-) des Ammoniakmoleküls mittels Numerov-Verfahren und Variations-rechnung von Plenter.	27
4.5	Energiedifferenz in [eV] des Grundzustandes und des ersten angeregten Zu-standes des Ammoniakmoleküls mittels Numerov, Variationsrechnung und Ex-periment.	28
4.6	Ergebnisse des ersten Optimierungsverfahren. Die erste Zahl für die Iterati-onsschritte korrespondiert zu der Berechnung von V_T^{min} mittels des Verfah-rens in Richtung aufsteigender V_T und die zweite Zahl für die Iterationsschrit-te gehört zu der Berechnung von V_T^{max} mittels des Verfahrens in Richtung ab-steigender V_T	36
4.7	Ergebnisse des zweiten Optimierungs Verfahren. V_T^{min} korrespondiert zu der Berechnung des Verfahrens in Richtung aufsteigender V_T und V_T^{max} gehört zu der Berechnung des Verfahrens in Richtung absteigender V_T	36
4.8	Ergebnisse der Analyse des Einflusses der reduzierten Masse μ bzw. μ_0 und der Unsicherheit von V_0 . Die Kombinationen aus V_0 und V_T^{opt} wurden in sechs Szenarien eingeteilt und durch a, b, c, d, e und f indeziert.	38
4.9	Vergleich der aus den optimalen Potentialtiefen $V_T^{opt}(\mu)$ resultierenden Energi-en der ersten zehn gebundenen Zustände von Ammoniak. Hier sind Szenario a, b, c dargestellt. Zudem ist für jedes Szenario $Sn(V_T^{opt})$ angegeben. E^+ ent-spricht der Energie des Grundzustands bei einem Potential auf Nullniveau.	41
4.10	Vergleich der aus den optimalen Potentialtiefen $V_T^{opt}(\mu_0)$ resultierenden Ener-gien der ersten zehn gebundenen Zustände von Ammoniak. Hier sind Szena-rio d, e, f dargestellt. Zudem ist für jedes Szenario $Sn(V_T^{opt})$ angegeben. E^+ entspricht der Energie des Grundzustands bei einem Potential auf Nullniveau.	42
4.11	Vergleich der aus der optimalen Potentialtiefe $V_T^{opt}(\mu) = 6,67 \text{ eV}$ und $V_0 = 0,2481 \text{ eV}$ (Szenario a) resultierenden Energien der ersten acht gebundenen Zustände von Ammoniak mit den ursprünglichen Ergebnissen von Manning, den Ergeb-nissen aus der Ab-initio-Rechnung von Aquino et al. und den experimentellen Ergebnissen. Zudem sind die jeweiligen Werte für Sn angegeben.	45
4.12	Vergleich der aus der optimalen Potentialtiefe $V_T^{opt}(\mu) = 6,33 \text{ eV}$ und $V_0 = 0,2506 \text{ eV}$ (Szenario b) resultierenden Energien der ersten acht gebundenen Zustände von Ammoniak mit den ursprünglichen Ergebnissen von Manning, den Ergeb-nissen aus der Ab-initio-Rechnung von Aquino et al. und den experimentellen Ergebnissen. Zudem sind die jeweiligen Werte für Sn angegeben.	46
4.13	Vergleich der aus der optimalen Potentialtiefe $V_T^{opt}(\mu) = 6,67 \text{ eV}$ und $V_0 = 0,2481 \text{ eV}$ (Szenario a) resultierenden Energieaufspaltungen benachbarter Zustände der ersten acht gebundenen Zustände von Ammoniak mit den ursprünglichen Ergebnissen von Manning, den Ergebnissen aus der Ab-initio-Rechnung von Aquino et al. und den experimentellen Ergebnissen.	47

4.14 Vergleich der aus der optimalen Potentialtiefe $V_T^{opt}(\mu) = 6,33 \text{ eV}$ und $V_0 = 0,2506 \text{ eV}$ (Szenario b) resultierenden Energieaufspaltungen benachbarter Zustände der ersten acht gebundenen Zustände von Ammoniak mit den ursprünglichen Ergebnissen von Manning, den Ergebnissen aus der Ab-initio-Rechnung von Aquino et al. und den experimentellen Ergebnissen.	48
A.1.1 Naturkonstanten [21]	60
A.2.1 Umrechnung der Energieeinheiten [21]	60
A.3.1 Literaturwerte der Energien der Zustände von Ammoniak	60
A.4.1 Vergleich der mittels Numerov-Verfahren bestimmten Energieeigenwerte der Quantenzahlen von 0 bis 25 des harmonischen Oszillators mit den analytischen Werten	61
A.5.1 Vergleich der mittels Numerov-Verfahren bestimmten Energieeigenwerte der Quantenzahlen von 0 bis 13 des Pöschl-Teller-Potentials mit den analytischen Werten	62
A.6.1 Resultierende Abweichungen aus dem Vergleich zwischen Numerov-Verfahren und Variationsrechnung von Plenter. Die Daten für die Rechnungen entstammen Tabelle 3.1	62
A.7.1 Vergleich der mittels Numerov berechneten Energien der Zustände von Ammoniak mit den Literaturwerten.	63
A.7.2 Vergleich der Energiedifferenzen der Zustände von Ammoniak.	64
A.8.1 Bestimmung der funktionalen Form von $Sn(V_T)$	65
A.8.2 Entwicklung von Sn in $[(\text{eV})^2]$ mit der Hauptquantenzahl n für die verschiedenen Szenarien	66

A Anhang

A.1 Naturkonstanten

Für die Berechnungen mit Einheiten behafteten Größen wurden folgende Naturkonstanten benutzt:

Tabelle A.1.1: Naturkonstanten [21]

c	$299792458 \text{ ms}^{-1}$
e	$1,6021766208 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
h	$4,135667662 \cdot 10^{-15} \text{ eVs}$
\hbar	$6,582119514 \cdot 10^{-16} \text{ eVs}$

A.2 Umrechnungstabelle Energieeinheiten

Für die Umrechnung der Energiewerte und der Parameter aus der Literatur wurden folgende Umrechnungen benutzt:

Tabelle A.2.1: Umrechnung der Energieeinheiten [21]

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

A.3 Umrechnung der Literaturwerte für die Energieeigenwerte von Ammoniak

Es ergeben sich folglich für die Energiewerte von Ammoniak aus [91] mit der Energie des Grundzustandes auf Null gesetzt:

Tabelle A.3.1: Literaturwerte der Energien der Zustände von Ammoniak

Zustand	E in cm^{-1}	E in eV
0+	0	0
0-	0,79	0,0000979475159
1+	932,43	0,1156065851817
1-	968,12	0,1200315811869
2+	1598,47	0,1981850200180
2-	1882,18	0,2333605766623
3+	2384,17	0,2955994039152
3-	2895,61	0,3590098818334
4+	3448	0,4274975126352
4-	4045	0,5015160784830

A.4 Vergleich mit den analytischen Ergebnissen des harmonischen Oszillators – Daten

Tabelle A.4.1: Vergleich der mittels Numerov-Verfahren bestimmten Energieniveaus der Quantenzahlen von 0 bis 25 des harmonischen Oszillators mit den analytischen Werten

n	Numerov	Analytisch	Abweichung
0	0,50000	0,5	$1 \cdot 10^{-6}$
1	1,50000	1,5	$2 \cdot 10^{-6}$
2	2,50001	2,5	$8 \cdot 10^{-6}$
3	3,50001	3,5	$6 \cdot 10^{-6}$
4	4,49998	4,5	$-1,7 \cdot 10^{-5}$
5	5,50002	5,5	$2,1 \cdot 10^{-5}$
6	6,50002	6,5	$2,0 \cdot 10^{-5}$
7	7,49999	7,5	$-9 \cdot 10^{-6}$
8	8,50002	8,5	$1,7 \cdot 10^{-5}$
9	9,50002	9,5	$2,0 \cdot 10^{-5}$
10	10,50003	10,5	$2,9 \cdot 10^{-5}$
11	11,49998	11,5	$-1,8 \cdot 10^{-5}$
12	12,50003	12,5	$2,9 \cdot 10^{-5}$
13	13,49999	13,5	$-8 \cdot 10^{-6}$
14	14,50006	14,5	$5,7 \cdot 10^{-5}$
15	15,49994	15,5	$-5,8 \cdot 10^{-5}$
16	16,49996	16,5	$-4,0 \cdot 10^{-5}$
17	17,50000	17,5	0
18	18,49994	18,5	$-5,8 \cdot 10^{-5}$
19	19,50000	19,5	0
20	20,49996	20,5	$-4,5 \cdot 10^{-5}$
21	21,49999	21,5	$-1,3 \cdot 10^{-5}$
22	22,50009	22,5	$9,2 \cdot 10^{-5}$
23	23,49993	23,5	$-7,0 \cdot 10^{-5}$
24	24,50001	24,5	$1,1 \cdot 10^{-5}$
25	25,50009	25,5	$9,3 \cdot 10^{-5}$

A.5 Vergleich mit den analytischen Ergebnissen des Pöschl-Teller Potentials – Daten

Tabelle A.5.1: Vergleich der mittels Numerov-Verfahren bestimmten Energieeigenwerte der Quantenzahlen von 0 bis 13 des Pöschl-Teller-Potentials mit den analytischen Werten

n	Numerov	Abweichung
0	6,82551	$2,1 \cdot 10^{-5}$
1	19,97649	$3,0 \cdot 10^{-5}$
2	32,12734	$-8,6 \cdot 10^{-5}$
3	43,27853	$1,26 \cdot 10^{-4}$
4	53,42932	$-5,3 \cdot 10^{-5}$
5	62,58030	$-4,4 \cdot 10^{-5}$
6	70,73139	$7,6 \cdot 10^{-5}$
7	77,88194	$-3,54 \cdot 10^{-4}$
8	84,03326	$-3 \cdot 10^{-6}$
9	89,18411	$-1,27 \cdot 10^{-4}$
10	93,33540	$1,80 \cdot 10^{-4}$
11	96,48580	$-3,99 \cdot 10^{-4}$
12	98,63750	$3,46 \cdot 10^{-4}$
13	99,78780	$-2,90 \cdot 10^{-4}$

A.6 Abweichungen zwischen dem Numerov-Verfahren und der Variationsrechnung von Plenter

Tabelle A.6.1: Resultierende Abweichungen aus dem Vergleich zwischen Numerov-Verfahren und Variationsrechnung von Plenter. Die Daten für die Rechnungen entstammen Tabelle 3.1

Parameter			Abweichung		
\hat{V}_0	\tilde{a}_r	\hat{V}_T	$A_1(V_T) := \hat{\epsilon}_r^{+,V} - \hat{\epsilon}_r^{+,N}$	$A_2(V_T) := \hat{\epsilon}_r^{-,V} - \hat{\epsilon}_r^{-,N}$	$A_3(V_T) := \Delta\epsilon_r^V - \Delta\epsilon_r^N $
			100	0,00808	0,001594
			1000	0,0179	0,00832
2,560	1,146	1000000	0,0244	0,01423	0,0174
			100	0,00157	0,000256
			1000	0,00625	0,00486
1,440	0,7834	1000000	0,0105	0,0103	0,000224

A.7 Tabellen mit Daten zu Energien höherer Zustände des Ammoniakpotentials

Tabelle A.7.1: Vergleich der mittels Numerov berechneten Energien der Zustände von Ammoniak mit den Literaturwerten.

Zustand	Numerov E in [eV]	Literaturwert E in [eV] []	Betrag der Abweichung in [eV]
0+	0	0	0
0-	$8,49 \cdot 10^{-5}$	$9,79 \cdot 10^{-5}$	$1,30 \cdot 10^{-5}$
1+	0,1113427	0,1156066	$4,2639 \cdot 10^{-3}$
1-	0,1147725	0,1200316	$5,2591 \cdot 10^{-3}$
2+	0,1932852	0,1981850	$4,8998 \cdot 10^{-3}$
2-	0,2227060	0,2333606	$1,06545 \cdot 10^{-2}$
3+	0,2818196	0,2955994	$1,37798 \cdot 10^{-2}$
3-	0,3390522	0,3590099	$1,99577 \cdot 10^{-2}$
4+	0,4031241	0,4274975	$2,43734 \cdot 10^{-2}$
4-	0,4704189	0,5015161	$3,10972 \cdot 10^{-2}$

Tabelle A.7.2: Vergleich der Energiedifferenzen der Zustände von Ammoniak.

benachbarte Zustände	Numerov ΔE in [eV]	Literaturwert ΔE in [eV]	Betrag der Abweichung in [eV]
0 \rightarrow 0-	$8,49 \cdot 10^{-5}$	$9,79 \cdot 10^{-5}$	$1,30 \cdot 10^{-5}$
0 \rightarrow 1+	0,1112577	0,1155086	$4,2509 \cdot 10^{-3}$
1+ \rightarrow 1-	$3,4298 \cdot 10^{-3}$	$4,4250 \cdot 10^{-3}$	$9,952 \cdot 10^{-4}$
1- \rightarrow 2+	$7,85127 \cdot 10^{-2}$	$7,81534 \cdot 10^{-2}$	$3,593 \cdot 10^{-4}$
2+ \rightarrow 2-	$2,94208 \cdot 10^{-2}$	$3,51756 \cdot 10^{-2}$	$5,7547 \cdot 10^{-3}$
2- \rightarrow 3+	$5,91137 \cdot 10^{-2}$	$6,22388 \cdot 10^{-2}$	$3,1252 \cdot 10^{-3}$
3+ \rightarrow 3-	$5,72325 \cdot 10^{-2}$	$6,34105 \cdot 10^{-2}$	$6,1780 \cdot 10^{-3}$
3- \rightarrow 4+	$6,40719 \cdot 10^{-2}$	$6,84876 \cdot 10^{-2}$	$4,4157 \cdot 10^{-3}$
4+ \rightarrow 4-	$6,72948 \cdot 10^{-2}$	$7,40186 \cdot 10^{-2}$	$6,2376 \cdot 10^{-3}$

A.8 Abbildungen und Daten zur Optimierungsrechnung

Tabelle A.8.1: Bestimmung der funktionalen Form von $Sn(V_T)$.

Potentialtiefe V_T in [eV]	$Sn(V_T)$ in $[(\text{eV})^2]$
1,00	$2,6077897 \cdot 10^{-2}$
2,00	$6,951416 \cdot 10^{-3}$
3,00	$2,362752 \cdot 10^{-3}$
4,00	$7,72654 \cdot 10^{-4}$
5,00	$1,83991 \cdot 10^{-4}$
6,00	$1,0583 \cdot 10^{-5}$
6,10	$6,066 \cdot 10^{-6}$
6,20	$3,267 \cdot 10^{-6}$
6,28	$2,189 \cdot 10^{-6}$
6,29	$2,121 \cdot 10^{-6}$
6,30	$2,067 \cdot 10^{-6}$
6,31	$2,027 \cdot 10^{-6}$
6,32	$2,015 \cdot 10^{-6}$
6,33	$2,001 \cdot 10^{-6}$
6,34	$2,001 \cdot 10^{-6}$
6,40	$2,355 \cdot 10^{-6}$
6,50	$4,018 \cdot 10^{-6}$
6,60	$6,982 \cdot 10^{-6}$
6,70	$1,1148 \cdot 10^{-5}$
6,80	$1,6436 \cdot 10^{-5}$
6,90	$2,2777 \cdot 10^{-5}$
7,00	$3,0126 \cdot 10^{-5}$
8,00	$1,44737 \cdot 10^{-4}$
9,00	$3,06932 \cdot 10^{-4}$
10,00	$4,92034 \cdot 10^{-4}$
15,00	$1,448606 \cdot 10^{-3}$
30,00	$3,468586 \cdot 10^{-3}$
100,00	$6,695825 \cdot 10^{-3}$

Tabelle A.8.2: Entwicklung von Sn in $[(\text{eV})^2]$ mit der Hauptquantenzahl n für die verschiedenen Szenarien

n	SzENARIO					
	a	b	c	d	e	f
0	0	0	0	0	0	0
1	$8 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-09}$	$1 \cdot 10^{-09}$	$1 \cdot 10^{-09}$
2	$6 \cdot 10^{-07}$	$9 \cdot 10^{-08}$	$3 \cdot 10^{-08}$	$7 \cdot 10^{-07}$	$1 \cdot 10^{-07}$	$1 \cdot 10^{-08}$
3	$7 \cdot 10^{-07}$	$9 \cdot 10^{-08}$	$1 \cdot 10^{-07}$	$7 \cdot 10^{-07}$	$1 \cdot 10^{-07}$	$2 \cdot 10^{-07}$
4	$1,1 \cdot 10^{-06}$	$3 \cdot 10^{-07}$	$2,4 \cdot 10^{-06}$	$8 \cdot 10^{-07}$	$9 \cdot 10^{-07}$	$3,9 \cdot 10^{-06}$
5	$1,1 \cdot 10^{-06}$	$6 \cdot 10^{-07}$	$3,3 \cdot 10^{-06}$	$1,3 \cdot 10^{-06}$	$2,2 \cdot 10^{-06}$	$6,2 \cdot 10^{-06}$
6	$1,2 \cdot 10^{-06}$	$1,1 \cdot 10^{-06}$	$4,6 \cdot 10^{-06}$	$2,5 \cdot 10^{-06}$	$4,3 \cdot 10^{-06}$	$9,7 \cdot 10^{-06}$
7	$1,2 \cdot 10^{-06}$	$1,1 \cdot 10^{-06}$	$4,6 \cdot 10^{-06}$	$2,5 \cdot 10^{-06}$	$4,4 \cdot 10^{-06}$	$9,9 \cdot 10^{-06}$
8	$1,6 \cdot 10^{-06}$	$1,4 \cdot 10^{-06}$	$4,7 \cdot 10^{-06}$	$3,0 \cdot 10^{-06}$	$4,6 \cdot 10^{-06}$	$9,9 \cdot 10^{-06}$
9	$1,7 \cdot 10^{-06}$	$2,0 \cdot 10^{-06}$	$6,2 \cdot 10^{-06}$	$4,2 \cdot 10^{-06}$	$7,2 \cdot 10^{-06}$	$1,42 \cdot 10^{-05}$

A.9 Übersicht und Erläuterung der Dateien

Die Fortran-Programme der jeweiligen Berechnungen befinden sich auf der beigefügten CD. Zu jedem Programm (.f03) ist auch die ausgegebene Textdatei (.txt) mit den Daten der Rechnung aufgeführt. Die Programme für die Bearbeitung der verschiedenen Probleme sind in Ordnern sortiert:

- Harmonischer Oszillator:
 - Numerov_Harmonischer_Oszillator.f03 → In dieser Datei ist das Numerov-Verfahren erläutert und dient als Referenz für die verwendeten Numerov-Verfahren in den restlichen Dateien.
 - Numerov_Harmonischer_Oszillator.txt
- Pöschl-Teller:
 - Numerov_modifiziertes_Poeschl_Teller_Potential.f03
 - Numerov_modifiziertes_Poeschl_Teller_Potential.txt
- Vergleich Plenter:
 - Numerov_Manning_Vergleich_Plenter.f03
 - Numerov_Manning_Vergleich_Plenter.txt
 - Numerov_Manning_Vergleich_Christiansen_und_Cunha.f03
 - Numerov_Manning_Vergleich_Christiansen_und_Cunha.txt
- Ammoniakmolekül:
 - Daten Plenter:
 - * Numerov_Ammoniak_Vergleich_Plenter.f03
 - * Numerov_Ammoniak_Vergleich_Plenter.txt
 - * Numerov_Ammoniak_hoehere_Zustaende.f03
 - * Numerov_Ammoniak_hoehere_Zustaende.txt
 - Optimierungsrechnung:
 - * Numerov_Ammoniak_Optimierung_Zusammenhang.f03
 - * Numerov_Ammoniak_Optimierung_Zusammenhang.txt
 - * Numerov_Ammoniak_Optimierung_Programm_1_Combi.f03
 - * Numerov_Ammoniak_Optimierung_Programm_1_Combi.txt
 - * Numerov_Ammoniak_Optimierung_Programm_2_Combi.f03
 - * Numerov_Ammoniak_Optimierung_Programm_2_Combi.txt
 - * Numerov_Ammoniak_Optimierung_Programm_3.f03
 - * Numerov_Ammoniak_Optimierung_Programm_3.txt
 - * Numerov_Ammoniak_Optimale_Potentialtiefe.f03
 - * Numerov_Ammoniak_Optimale_Potentialtiefe.txt
 - * Umrechnung_Aquino_Manning_Berechnung_Sn.f03
 - * Umrechnung_Aquino_Manning_Berechnung_Sn.txt

Die einzelnen Dateien sollten in obiger Reihenfolge chronologisch betrachtet werden, da die Kommentierung des Quelltextes aus Gründen der Übersicht und zur Vermeidung von Redundanz nicht in jeder Datei erneut vollständig vorliegt.