

441 Computerphysik - Hausaufgabe 4

Lars Döpfer

22. Juni 2020

H.9: Grundzustand für (m,n)-Potentiale

In dieser Hausaufgabe beschäftigen wir uns mit allgemeinen Potentialen der Form:

$$V_{m,n}(r) = V_0 \left(\left(\frac{R}{r} \right)^m - \frac{m}{n} \left(\frac{R}{r} \right)^n \right) \frac{n}{m-n} \quad (1)$$

Mit den Einschränkungen $V_0 > 0$ und $m > n$. Ziel dieser Hausaufgabe ist die Bestimmung der Grundzustandsenergie des Lennard-Jones-Potentials mit $m = 12$ & $n = 6$. Dazu gehen wir wieder von der zeitunabhängigen Schrödingergleichung aus:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta \phi(\vec{x}) + V(\vec{x}) \phi(\vec{x}) = E \phi(\vec{x}) \quad (2)$$

Und setzen in diese dann das (m,n)-Potential ein und suchen nach dem ersten Eigenwert dieses Problems. Wir interessieren uns allerdings nur für die sog. s-Wellen, also für die Wellen mit Drehimpulsquantenzahl $l = 0$. Somit ist das Potential nicht mehr Richtungsabhängig und wir können das Potential im Impulsraum schreiben als:

$$V^{l=0}(p, p') = \frac{(4\pi)^2}{(2\pi)^3} \int_0^\infty r^2 dr V(r) \frac{\sin(pr)}{pr} \frac{\sin(p'r)}{p'r} \quad (3)$$

Für allgemeine (m,n)-Potentiale müssen wir dieses Integral zumeist numerisch lösen. In dieser Hausaufgabe verwenden wir dafür die Integrationsmethode nach Gauß und Legendre.

9.1: Das (2,1)-Potential

Um unsere Methoden zu entwickeln und auf ihre Richtigkeit zu prüfen, untersuchen wir zunächst das (2,1)-Potential. Dieses lautet dann:

$$V(r) = V_0 \left(\left(\frac{R}{r} \right)^2 - 2 \left(\frac{R}{r} \right) \right) \quad (4)$$

Umformung der Schrödingergleichung

Wir wechseln jetzt in ein neues Koordinatensystem mit $\vec{y} = \vec{x}/R$. Unter Zuhilfenahme der Kettenregeln transformieren wir so unsere Schrödingergleichung. Es gilt dabei:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_i} &= \frac{\partial y_i}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial y_i} \\ &= \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial y_i} \end{aligned}$$

Und somit weiter:

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} &= \frac{\partial y_i}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial y_i} \left(\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial y_i} \right) \\ &= \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2}{\partial y_i^2}\end{aligned}$$

Für das Potential gilt zudem:

$$\begin{aligned}V(x) &= V_0 \left(\left(\frac{R}{x} \right)^2 - 2 \left(\frac{R}{x} \right) \right) \\ &= V(x = yR) \\ &= V_0 \left(\left(\frac{1}{y} \right)^2 - 2 \left(\frac{1}{y} \right) \right)\end{aligned}$$

Mit diesen Ausdrücken können wir nun die Schrödingergleichung umformen zu:

$$0 = \left[-\frac{\hbar^2}{2MR^2} \sum_{i=0}^3 \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + V(y) - E \right] \Phi(yR) \quad (5)$$

$$0 = \left[-\frac{1}{2} \sum_{i=0}^3 \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + v(y) - \epsilon \right] \Psi(y) \quad (6)$$

Wobei gilt:

$$\begin{aligned}v_0 &= \frac{V_0 MR^2}{\hbar^2} \\ \epsilon &= \frac{EMR^2}{\hbar^2}\end{aligned}$$

Die Energie wird also in Einheiten von $\frac{\hbar^2}{MR^2}$ angegeben.

Schrödingergleichung im Impulsraum

Wir können die Schrödingergleichung auch in den Impulsraum transformieren. Dann lautet die Schrödingergleichung:

$$\epsilon \tilde{\Psi}(p) = \frac{1}{2} p^2 \tilde{\Psi}(p) + \int_0^\infty dp' p'^2 v^{l=0}(p, p') \tilde{\Psi}(p') \quad (7)$$

Mit dem Potential in Gleichung 9. Diese Differentialgleichung lösen wir im Verlaufe der Hausaufgabe mit dem Arnoldi-Verfahren.

Potential im Impulsraum

Wir modifizieren dieses Potential allerdings etwas, um eine Konvergenz des Integrals für beliebige p und p' sicherzustellen. Das modifizierte Potential lautet dann:

$$v_\mu(y) = v_0 \left[\left(\frac{1}{y} \right)^2 - \frac{2}{y} \right] e^{-\mu y} \quad (8)$$

Das Potential im Impulsraum lautet dann:

$$v^{l=0}(p, p') = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty y^2 dy v_\mu(y) \frac{\sin(py) \sin(p'y)}{py p'y} \quad (9)$$

Dieses Integral lösen wir nun einmal numerisch und einmal analytisch und vergleichen dann die Ergebnisse. Für die numerische Integration verwenden wir die Gauß-Legendere-Methode. Für das analytische integrieren setzen wir zunächst das modifizierte Potential ein und teilen dann das Integral in zwei Unterintegrale auf. Es gibt dann nach einsetzen:

$$v_{\mu}^{l=0}(p, p') = \frac{2v_0}{\pi p p'} \int_0^{\infty} dy \left[\frac{1}{y^2} - \frac{2}{y} \right] e^{-\mu y} \sin(py) \sin(p'y) \quad (10)$$

Dieses Integral teilen wir jetzt auf und für die Unterintegrale gilt dann:

$$I_1(\mu) = \int_0^{\infty} dy e^{-\mu y} \frac{\sin(py) \sin(p'y)}{y^2}$$

$$I_2(\mu) = -2 \int_0^{\infty} dy e^{-\mu y} \frac{\sin(py) \sin(p'y)}{y}$$

Wir können jetzt I_1 und I_2 jeweils zwei bzw. ein mal nach μ ableiten, sodass die Nenner wegfallen. Danach können wir das Integral durchführen und wieder zwei bzw. ein mal nach μ integrieren. Dabei gilt:

$$\int_0^{\infty} e^{-\mu y} \sin(py) \sin(p'y) dy = \frac{2\mu p p'}{(\mu^2 + (p' - p)^2)(\mu^2 + (p' + p)^2)}$$

Damit folgt dann für die Integrale unter Zuhilfenahme des Hinweises 2:

$$I_2 = -\frac{\ln\left(\frac{(\mu^2 + (p' + p)^2)}{(\mu^2 + (p' - p)^2)}\right)}{2} \quad (11)$$

$$I_1 = -\frac{1}{4} \left[\mu \ln\left(\frac{(\mu^2 + (p' + p)^2)}{(\mu^2 + (p' - p)^2)}\right) + 2(p + p') \arctan \frac{\mu}{p + p'} + 2(p - p') \arctan \frac{\mu}{p' - p} \right] \quad (12)$$

Damit ergibt sich dann für die analytische Lösung:

$$v_{\mu}^{l=0}(p, p') = \frac{2v_0}{\pi p p'} (I_1 + I_2) \quad (13)$$

Dies können wir noch ein wenig umformen und erhalten so die fertige analytische Lösung

$$v_{\mu}^{l=0}(p, p') = \frac{v_0}{2\pi p p'} \left[2(p' - p) \arctan\left(\frac{p - p'}{\mu}\right) + 2(p' + p) \arctan\left(\frac{p + p'}{\mu}\right) + (2 + \mu) \left(\ln\left(1 + \frac{(p - p')^2}{\mu^2}\right) - \ln\left(1 + \frac{(p + p')^2}{\mu^2}\right) \right) \right] \quad (14)$$

Wir vergleichen jetzt die analytische Lösung mit der numerischen Lösung und lassen uns den maximalen relativen Fehler in Abhängigkeit der Anzahl der Stützstellen n_y ausgeben. Es ergeben sich die folgenden Werte: Wir sehen, dass der Fehler für $n_y \geq 1000$ nicht mehr signifikant sinkt, deswegen wählen wir ab

n_y	maximaler relativer Fehler
100	3.553726e-01
1000	2.788099e-04
10000	2.788130e-04
100000	2.788146e-04

Tabelle 1: Relativer Fehler der numerischen Integration

jetzt $n_y = 1000$ als unsere Diskretisierung für die Berechnung des Potentials im Impulsraum. Die gleiche Relation kann man auch in Abbildung 1 sehen.

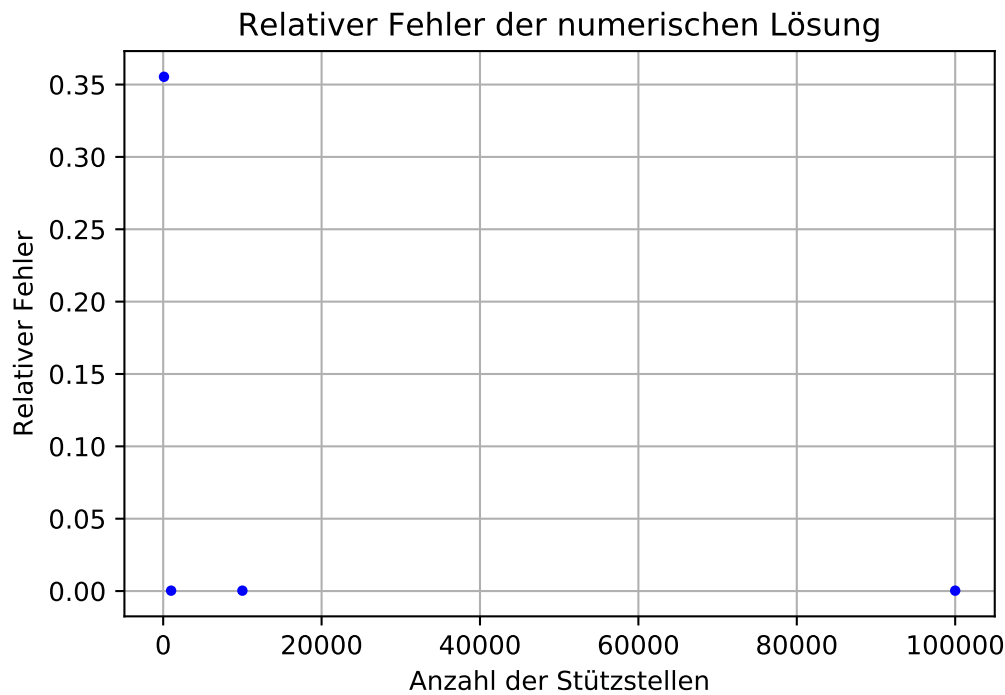


Abbildung 1: Relativer Fehler der numerischen Integration.

Berechnung der Grundzustandsenergie

Jetzt verwenden wir das Arnoldi-Verfahren, um die Grundzustandsenergie dieses Potentials zu bestimmen. Für die Parameter $\mu = 1$, $v_0 = 400$, $n_y = 1000$, $n_p = 400$ und $p_{max} = 200$ ergeben sich die numerischen und analytischen Lösungen jeweils zu:

$$\epsilon_{numerisch} = -149,532 \quad (15)$$

$$\epsilon_{analytisch} = -149,533 \quad (16)$$

Wir sehen also, dass diese Werte sehr nahe beieinander sind. Jetzt variieren wir die Anzahl der Stützstellen n_y und n_p und den Maximalimpuls p_{max} . Für jede Variation berechnen wir jeweils den maximalen relativen Fehler und geben diesen graphisch aus. Die Graphen der Fehler sieht man in Abbildung 2. Man kann aus den Graphen erkennen, dass die relativen Fehler für die Anzahl der Stützstellen n_y sehr schnell klein werden und sich dann nicht mehr stark unterscheiden. Für die Anzahl der Impulsstellen n_p fällt der relative Fehler exponentiell ab. Zuletzt lässt sich für p_{max} kein klares Muster erkennen, allerdings sinkt der relative Fehler ab $p_{max} = 270$ stark und bleibt danach auch sehr klein.

Harmonische Näherung

Wir entwickeln nun das Potential im Ortsraum in einer Taylorreihe und bestimmen aus der Näherung bis zur Ordnung y^2 die Grundzustandsenergie verglichen mit dem harmonischen Oszillator. Dafür suchen wir zunächst den Tiefpunkt des Potentials. Es gilt:

$$\frac{\partial v}{\partial y}(y) = v_0 e^{-\mu y} \left[-\mu \left(\frac{1}{y^2} - \frac{2}{y} \right) - \frac{2}{y^3} + \frac{2}{y^2} \right]$$

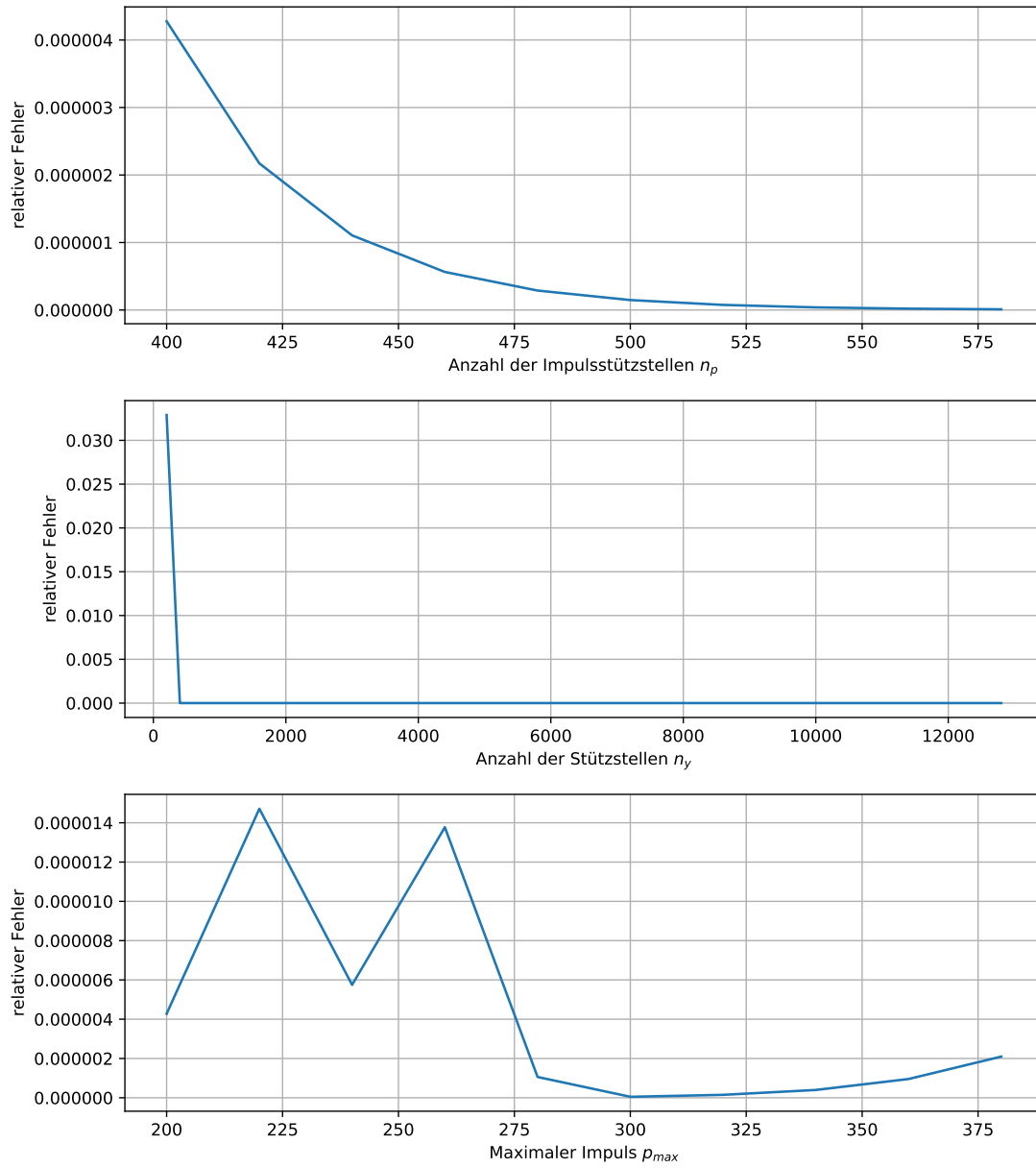


Abbildung 2: Verlauf der Relativen Fehler bei Variation der Parameter.

n_p	maximaler relativer Fehler 10^{-6}
400	4,2769
420	2,1720
440	1,1056
460	0,5639
480	0,2882
500	0,1476
520	0,0757
540	0,0389
560	0,0200
580	0,0103

Tabelle 2: Variation der Stützstellen n_p

n_y	maximaler relativer Fehler 10^{-6}
200	32890,35
400	4,2769
800	4,2769
1600	4,2769
3200	4,2769
6400	4,2769
12800	4,2769

Tabelle 3: Variation der Stützstellen n_y

p_{max}	maximaler relativer Fehler 10^{-6}
200	4,2769
220	14,7135
240	5,7478
260	13,7732
280	1,0584
300	0,04905
320	0,1487
340	0,3972
360	0,9542
380	2,0958

Tabelle 4: Variation des maximalen Impulses p_{max}

Damit ergibt sich für eine Extremstelle mit der Einschränkung $\mu = 1$:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial v}{\partial y}(y) &= 0 \\
 \Leftrightarrow v_0 e^{-\mu y} \left(\frac{2}{y} + \frac{1}{y^2} - \frac{2}{y^3} \right) &= 0 \\
 \Leftrightarrow \frac{2}{y} + \frac{1}{y^2} - \frac{2}{y^3} &= 0 \\
 \Leftrightarrow 2y^2 + y - 2 &= 0 \\
 \Leftrightarrow y_{1,2} &= \pm \frac{\sqrt{17}}{4} - \frac{1}{4}
 \end{aligned}$$

Wir betrachten allerdings das Potential nur für $y > 0$ und nach dem Vorzeichenkriterium ist $y_0 = \frac{\sqrt{17}-1}{4}$ auch ein Tiefpunkt. Für die Taylorentwicklung bis zur quadratischen Ordnung unter Einbeziehung, dass wir um einen Tiefpunkt entwickeln, gilt dann:

$$v(y) \approx v(y_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2}(y_0)(y - y_0)^2 \quad (17)$$

Und unter Berechnung der zweiten Ableitung, Einsetzen der Zahlenwerte ergibt sich damit:

$$v(y) \approx -168,78 + 1587,15(y - y_0)^2$$

Das vergleichen wir nun mit dem Potential des harmonischen Oszillators, für welches gilt:

$$V(y) = \frac{1}{2} M \omega^2 y^2 \quad (18)$$

Und für dessen Energie gilt:

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (19)$$

Unter Einbeziehung der richtigen Dimensionalität des Problems ergibt sich somit:

$$1587,15(y - y_0)^2 \frac{\hbar^2}{MR^4} = \frac{1}{2} M \omega^2 y^2 \quad (20)$$

Wir erhalten damit für die Frequenz und Grundzustandsenergie die Relation:

$$\begin{aligned}
 \omega &= \sqrt{2 * 1587,15} \frac{\hbar}{MR^2} \\
 E_0 &\approx 28,17 \frac{\hbar^2}{MR^2}
 \end{aligned}$$

Wir haben hier allerdings noch nicht die Verschiebung unseres Potentials entlang der y-Achse berücksichtigt. Wenn wir dies Berücksichtigen, ergibt sich für die Energie:

$$E_{n,korr} = E_0 + V(y_0) = -140,61 \frac{\hbar^2}{MR^2}, 0 \quad (21)$$

Dies bedeutet eine ungefähr 6% Abweichung vom numerisch und analytisch errechneten Wert und liegt somit nahe am berechneten Wert. Allerdings zeigt das auch, dass die harmonische Näherung nicht ganz präzise zu diesem Potential passt.

9.2: Das Lennard-Jones-Potential

In diesem Aufgabenteil wenden wir unsere Erkenntnisse aus dem (2,1)-Potential auf das Lennard-Jones-Potential mit (12,6) an.

Das numerische Potential

Zunächst berechnen wir numerisch den Wert des Potentials im Impulsraum. Wir haben als Parameter $p' = 1$, $p_{max} = 400$, $y_{min} = 0.4$ und $n_y = 20000$ gewählt. Den Verlauf sieht man in Abbildung 3.

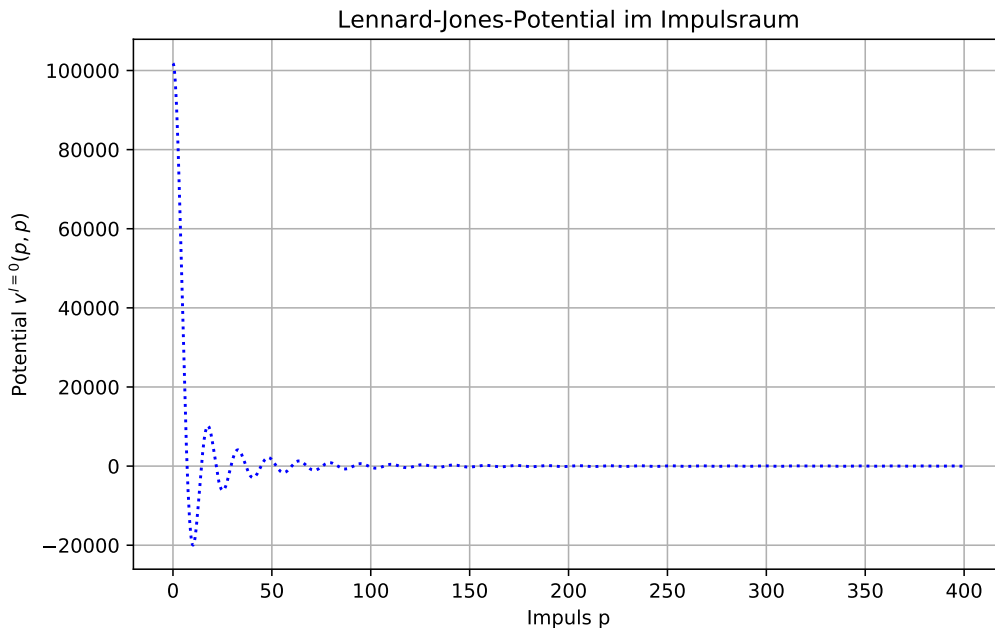


Abbildung 3: Verlauf des Lennard-Jones-Potentials im Impulsraum

Die Grundzustandsenergie

Wir verwenden wieder das Arnoldi-Verfahren, um die Grundzustandsenergie zu finden. Zunächst führen wir diese Berechnung einmal für die vorgegebenen Parameter durch. Diese lauten $n_y = 20000$, $n_p = 2000$, $0, 4 \leq y \leq 10$ und $p_{max} = 400$. Mit diesen Parametern erhalten wir eine Grundzustandsenergie von:

$$\epsilon_0 = -320,33 \quad (22)$$

In der momentanen Version des Programm haben wir allerdings die Parameter etwas anders gewählt, um die Kalkulation zu beschleunigen. Im Programm gilt $n_p = 500$ und $n_y = 5000$. Diese Werte haben wir gewählt, da die Variation dieser Werte keinen großen Einfluss auf den Energieeigenwert hat. Mit diesen Werten ergibt sich ein Energieeigenwert von:

$$\epsilon_0 = -320,34$$

Als nächstes variieren wir die verschiedenen Parameter für die Integration nach Gauß und Legendre und das Arnoldi-Verfahren. Den Verlauf der Energieeigenwerte sieht man in Abbildung 4. Man erkennt aus den Graphen, dass der Energieeigenwert nicht stark von der Anzahl der Stützstellen n_y und nicht vom Startwert y_{min} abhängen, da sich dort der Eigenwert nicht ändert. Bei den Parametern n_p und p_{max} verändert sich allerdings der Eigenwert und schwankt zwischen -320 und -330. Damit können wir mit sehr hoher Genauigkeit sagen, dass der Energieeigenwert zwischen -320 und -330 liegt, wobei er wahrscheinlich näher an -320 liegt. Da der Energieeigenwert aber für große n_p stabil ist, müssen wir die Kalkulation nicht immer für $n_p = 2000$ durchführen. Deswegen haben wir dies auch in unserem Programm geändert.

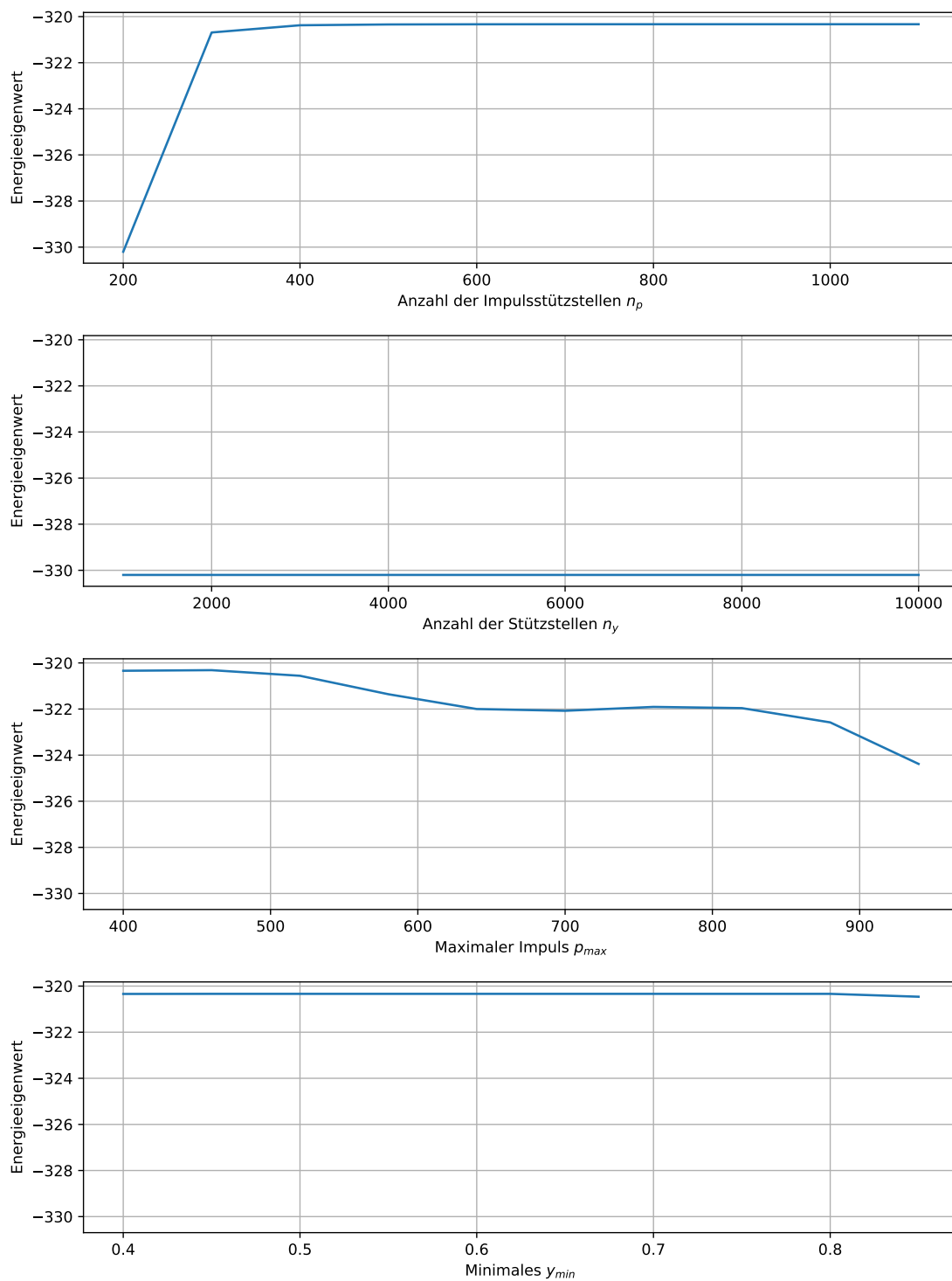


Abbildung 4: Verlauf der Eigenwerte bei Variation der Parameter

Harmonische Näherung

Wir entwickeln das Lennard-Jones-Potential in einer Taylorreihe bis zur Ordnung y^2 und vergleichen dieses mit dem Potential des harmonischen Oszillator. Dafür entwickeln wir zunächst das Potential in eine Taylorreihe um $y_0 = 1$, da dies offensichtlich der Tiefpunkt des Potentials ist. Für das Potential gilt dann:

$$\begin{aligned}v(y) &\approx v(1) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2}(1)(y-1)^2 \\&= -v_0 + 36v_0(y-1)^2 \\&= v_0(36(y-1)^2 - 1)\end{aligned}$$

Unter Verwendung von Gleichungen 18 und 19 können wir so wieder die Grundzustandsenergie berechnen. Für diese gilt dann:

$$E_0 = \frac{\sqrt{72v_0}}{2} \frac{\hbar^2}{MR^2} \approx 84,86 \frac{\hbar^2}{MR^2}$$

Diese Energie müssen wir jetzt wieder aufgrund der Koordinatenverschiebung korrigieren und erhalten so schließlich:

$$E_{0,korr} = E_0 + v(y_0) = -315,15 \frac{\hbar^2}{MR^2} \quad (23)$$

Dies entspricht einer Abweichung von ungefähr 2% und ist somit eine bessere Näherung als beim (2,1)-Potential. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass das Potential einen tieferen Potentialtopf aufweist, sodass der harm. Oszillator eine bessere Näherung darstellt.

Abbildungsverzeichnis

1	Relativer Fehler der numerischen Integration.	4
2	Verlauf der Relativen Fehler bei Variation der Parameter.	5
3	Verlauf des Lennard-Jones-Potentials im Impulsraum	8
4	Verlauf der Eigenwerte bei Variation der Parameter	9

Tabellenverzeichnis

1	Relativer Fehler der numerischen Integration	3
2	Variation der Stützstellen n_p	6
3	Variation der Stützstellen n_y	6
4	Variation des maximalen Impulses p_{max}	6