

Lehrstuhl für Theoretische Chemie

Wintersemester 2020/2021

Modellierung molekularer Wechselwirkungen durch eindimensionale quantenharmonische Oszillationen im Zweiteilchensystem

Name:	Judith Leson
Matrikelnr.:	<div></div>
1. Abgabe:	08.04.2021
2. Abgabe:	16.05.2021

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	II
Tabellenverzeichnis	III
Abkürzungssymbolik	IV
1 Einleitung	1
2 Theoretischer Hintergrund	2
2.1 Quantenmechanische Grundlagen	2
2.2 Eindimensionaler quantenmechanischer harmonischer Oszillator	2
2.3 Gekoppeltes System zweier eindimensionaler harmonischer Oszillatoren	3
3 Durchführung	6
4 Auswertung	7
4.1 Variation der technischen Parameter	7
4.2 Variation der Oszillatorabstände	7
5 Fazit	11
Literatur	VI
Anhang	VII
A.1 julia-Dateien	VII
A.1.1 Anlegen der Systemeingabedatei, „systeminput.jl“	VII
A.1.2 Hauptprogramm, „main.jl“	VII
A.1.3 Datei für technische Eingaben, „tecDetails.jl“	XI
A.1.4 Datei für Systemspezifikationen, „SystemParam.jl“	XI
A.1.5 Datei für normierte Hermitepolynome, „normhermitepoly.jl“	XII
A.1.6 Funktionen der Störungstheorie, „PTMatEl.jl“	XII
A.2 Ein- und Ausgabedateien	XIV
A.2.1 Eingabedateien	XIV
A.2.2 Ausgabedaten der Systemvariation	XX

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung des Systems	3
4.1	Übersicht der berechneten Grundzustandsenergien in Abhängigkeit vom Abstand der Ruhelagen der Oszillatoren	8
4.2	Grundzustandsenergien für geringe Abstände	9
4.3	Energiedifferenzen der Grundzustandsenergien zwischen den unterschiedlichen Oszillatoranordnungen	10

Tabellenverzeichnis

3.1	Übersicht der verwendeten, unverändert verbleibenden Programmparameter . .	6
4.1	Varierte Parameter der Gaußquadratur und resultierende Energien für konstante Abstände	7
4.2	Berechnete Endwerte	8
4.3	Maximale Unterschiede der Energien und zugehörige Abstände der Systemvariation	10
A.1	Grundzustandsenergien der Systemvariation durch orthogonale Verschiebung . .	XX
A.2	Grundzustandsenergien der Systemvariation durch parallele Verschiebung . . .	XXII
A.3	Grundzustandsenergien der Systemvariation durch diagonale Verschiebung . . .	XXIV

Abkürzungssymbolik

Nachfolgend sind die verwendeten Symbole aufgelistet. Sofern nicht anderweitig angegeben liegen den Größen atomare Einheiten zugrunde. Gegebenenfalls sind die entsprechenden Programmvariablen in Klammern nachgestellt.

Operatoren:

\hat{H}	Hamiltonoperator (zeitunabhängig)
\hat{h}	Hamiltonoperator des Zwei-Oszillator-Systems nach Separation, abhängig von den Linearkombinationen σ oder δ
\mathbf{H}	Hamiltonmatrix (Hamiltonian)
\hat{T}	Operator der kinetischen Energie
\hat{V}	Operator der potentiellen Energie
\hat{V}_O	potentielle Energie einer harmonischen Oszillation
\hat{V}_C	Operator der Coulombwechselwirkung V_C (pot)
\hat{F}	Operator der Rückstellkraft harmonischer Oszillation
∇	Nabla-Operator, Operator der ersten Ableitungen nach den Ortskoordinaten
Δ	Laplace-Operator, Operator der zweiten Ableitungen nach den Ortskoordinaten

Funktionen:

Ψ	zeitunabhängige (Gesamt-)Wellenfunktion
ψ	Wellenfunktion eines harmonischen Oszillators
c	Koeffizient der Linearkombination der Wellenfunktionen ψ
N	Normierungsfaktor der Wellenfunktionen ψ
H	Hermite-Polynom
\tilde{H}	Hermite-Polynom unter Einbezug der Normierung
y	Variable für den Einsatz in Hermite-Polynomen H_n
$\text{erf}()$	Fehlerfunktion (erf)
r_{Sep}	Korrekturparameter der Fehlerfunktion $\text{erf}()$ (rSep)
β	Faktor im Exponentialterm der Wellenfunktionen ψ
δ	Kronecker-Delta

Energien:

V	potentielle Energie
V_c	Coulombwechselwirkung
E	(Gesamt-)Energie
E_0	störungskorrigierte Grundzustandsenergie
ΔE	Energiedifferenz (als Betrag)
e	Schwingungsenergien in der Hamiltonmatrix \mathbf{H} (eigval)
\mathbf{V}	Matrix der potentiellen Energien (potval)

Längen:

r	Abstand zweier Teilchen (r)
q	Ortskoordinate der Auslenkung (hier eindimensional)
X	paralleler Abstand der Oszillatoren (xDist)
Z	orthogonaler Abstand der Oszillatoren (zDist)

R	Abstand der Ruhelagen der Oszillatoren
x	parallele Koordinate des Zwei-Oszillator-Systems
z	orthogonale Koordinate des Zwei-Oszillator-Systems
x_1	Auslenkung des ersten Oszillators
x_2	Auslenkung des zweiten Oszillators
σ	positive Linearkombination der Auslenkungen x_1 und x_2
δ	negative Linearkombination der Auslenkungen x_1 und x_2

Zählparameter:

nb_E	Anzahl ausgegebener Energieeigenwerte (nbEigval)
nb_F	Anzahl verwendeter Gaußfunktionen (nbFcts)
nb_p	Anzahl verwendeter Integrationsstützpunkte (nbGHpoints)
n	Hauptquantenzahl, u.a. verwendet als Index der Wellenfunktionen ψ , Hermite-Polynome H bzw. \tilde{H} und Oszillationsenergien E
α	Index der Linearkombination der Wellenfunktionen ψ
μ	Zeilenindex
ν	Spaltenindex
λ	Ordnung der Störungstheorie (mxPTord)

Einheiten:

R_h	Hartree-Energie, atomare Energieeinheit
a.u.	atomare Einheit („atomic units“)
J	Joule
eV	Elektronvolt

Sonstiges:

m	Teilchenmasse, als Vielfaches der Elektronenmasse (mass)
Q	Teilchenladung, bestehend aus Vielfachem der Elementarladung
k	Kraftkonstante (fConst)
ω	Kreisfrequenz der harmonischen Schwingung (omega)
F	Rückstellkraft harmonischer Oszillation
γ	prozentuale Abweichung von $0.5 E_h$

1 Einleitung

Zwischenmolekulare Kräfte sind die Grundlage aller chemischen Effekte. Die Summe der atomaren Wechselwirkungen bestimmt die chemischen Eigenschaften einer Substanz und zum Verständnis experimenteller Beobachtungen oder allgemeiner chemischer Phänomene sind Kenntnisse über diese notwendig. Sei es der strukturelle Aufbau eines einzelnen Moleküls, das innerhalb einer vorgegebenen Umgebung - durch die intramolekularen Wechselwirkungen der enthaltenen Atome oder Atomgruppen - eine konkrete dreidimensionale Struktur aufweist. Oder sei es die Beeinflussung von Molekülen untereinander, die sich über intermolekulare Kräfte einander anpassen.

Abhängig vom System und der benötigten Anwendung sind für die Erklärung unterschiedliche fundamentale Konzepte notwendig oder nützlich. Je tiefer diese Interaktionen jedoch im Detail bekannt sind, umso genauer und verlässlicher können Korrelationen verstanden werden. Dies bietet wiederum die Möglichkeit, Verknüpfungen herzustellen und mögliches Verhalten analoger Systeme vorauszusagen. Wenn geklärt werden kann, welche Effekte in welcher Weise wirken und miteinander wechselwirken, können allgemeinere Zusammenhänge geklärt werden. Abgeleitete Konzepte sind nicht mehr nur auf den untersuchten Spezialfall bezogen, sondern bieten als Erklärungsbasis eine Möglichkeit für weitere Forschungen und Anwendungen.

Zur Untersuchung der Einflüsse auf die Wechselwirkungsenergien zwischen Partikeln wird in dieser Arbeit ein vereinfachtes Modell angewandt: Zwei geladene Teilchen werden durch zwei eindimensionale quantenmechanische Oszillatoren in einer Ebene beschrieben. Es wird die Kopplung der Oszillationen betrachtet. In Abhängigkeit von der Partikelmasse, Ladung und der jeweiligen Kraftkonstanten der Oszillatoren können somit Wechselwirkungsenergien des zweidimensionalen Systems berechnet werden. In diesem Fall wurden Elektronen als Repräsentanten der Teilchen ausgewählt.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Quantenmechanische Grundlagen

Ausgehend von der Hamiltonfunktion wurde zur Beschreibung quantenmechanischer Systeme der Hamiltonoperator \hat{H} entwickelt [2, S. 261]. Laut E. Schrödinger liefert die Anwendung dieses Operators \hat{H} auf eine das System beschreibende Wellenfunktion Ψ - im Falle einer Unabhängigkeit von der Zeit - die Energieeigenwerte E nach [3, S. 9]:

$$\hat{H}\Psi = E \cdot \Psi \quad (2.1)$$

An dieser Stelle sei angemerkt, dass im Folgenden alle Größen in atomaren Einheiten vermerkt werden, sofern nicht anderweitig angegeben [7, S. 41f.].

Der Hamiltonoperator \hat{H} setzt sich zusammen aus den Operatoren der Energiebeiträge der Kinetik \hat{T} sowie des Potentials \hat{V} :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.2)$$

Dabei folgt der Operator der kinetischen Energie \hat{T} eines Teilchens der Masse m der Beziehung:

$$\hat{T} = -\frac{1}{2 \cdot m} \Delta \quad (2.3)$$

Währenddessen gibt es in Systemen häufig unterschiedliche potentielle Energien V . Beispielsweise für den Spezialfall einer Betrachtung der Wechselwirkung zweier Ladungen Q gilt das Coulombgesetz, das die entsprechenden Ladungen Q mit dem Reziproken ihres Abstandes r koppelt [3, S. 14] :

$$\hat{V}_C = \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r} \quad (2.4)$$

2.2 Eindimensionaler quantenmechanischer harmonischer Oszillator

Harmonische Schwingungen verlaufen zeitlich gleichmäßig ohne Dämpfung ihrer Bewegung. Auslenkungen q aus der Ruhelage führen zu einer direkt proportionalen Rückstellkraft F , die eine symmetrische Schwingung verursacht. Aus der Kraft F resultiert die potentielle Energie \hat{V}_O .

$$\hat{F} = -\nabla \hat{V}_O = -k \cdot q \quad (2.5a)$$

$$\Leftrightarrow \hat{V}_O = \frac{k \cdot q^2}{2} \quad (2.5b)$$

Lösen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung (2.1) mittels dieser potentiellen Energie \hat{V}_O sowie der kinetischen Energie \hat{T} (s. (2.3)) führt zu folgenden Wellenfunktionen ψ , die die Oszillation beschreiben:

$$\psi_n = N_n \cdot \exp\left(-\frac{\beta}{2} \cdot q^2\right) \cdot H_n\left(\sqrt{\beta} \cdot q\right) \quad (2.6a)$$

$$\text{mit } \beta = \sqrt{m \cdot k} \quad (2.6b)$$

$$\text{und } n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.6c)$$

Eine Weise, die enthaltenden Hermite'schen Polynome H_n auszudrücken, ist durch die Rekursion

$$H_n(y) = 2y H_{(n-1)}(y) - 2n H_{(n-2)}(y) \quad , \quad (2.7)$$

sofern die ersten beiden Polynome bekannt sind.

$$H_0(y) = 1 \quad (2.8a)$$

$$H_1(y) = 2y \quad (2.8b)$$

Damit die Wellenfunktionen ψ_n normiert sind nach

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1 \quad (2.9)$$

sind in Gleichung (2.6a) die Faktoren N_n vorhanden:

$$N_n = \left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n \cdot n!}} = \pi^{-1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n \cdot n!}} \quad (2.10)$$

Die Kombination der Normierungsfaktoren N_n (2.10) mit den Hermite-Polynomen H_n (2.7), (2.8a), (2.8b) führt zu folgenden Funktionen \tilde{H}_n (s. A.1.5):

$$\tilde{H}_0(y) = N_0 \cdot H_0(y) = \pi^{-1/4} \cdot \tilde{H}_0(y) \quad (2.11a)$$

$$\tilde{H}_1(y) = N_1 \cdot H_1(y) = \sqrt{2}y \cdot \tilde{H}_0(y) \quad (2.11b)$$

$$\tilde{H}_n = N_n \cdot H_n(y) = \sqrt{\frac{2}{n}} \cdot y \cdot \tilde{H}_{n-1}(y) - \sqrt{\frac{n-1}{n}} \cdot \tilde{H}_{n-2}(y) \quad (2.11c)$$

Des Weiteren ergeben sich die Energieeigenwerte E_n in Abhängigkeit von der Quantenzahl n sowie der Kreisfrequenz ω der Schwingung [3, S. 62f.]:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \cdot \omega \quad (2.12a)$$

$$\text{mit } \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.12b)$$

2.3 Gekoppeltes System zweier eindimensionaler harmonischer Oszillatoren

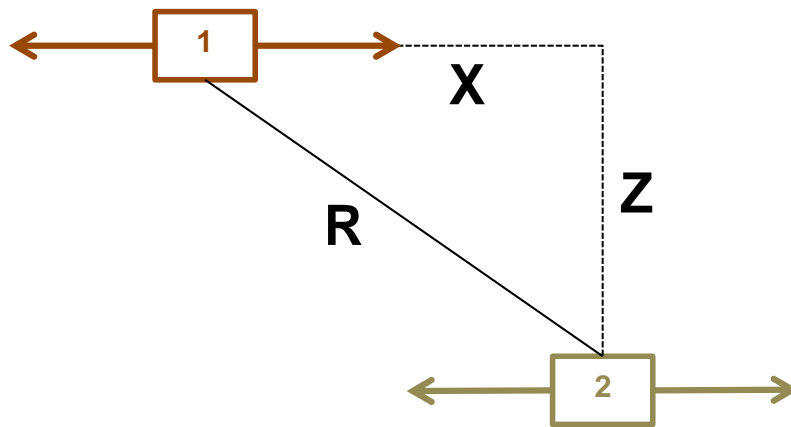


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Systems: Anordnung der (in der Bildebene) oszillierenden Teilchen 1 und 2 zueinander und Kennzeichnung der Abstände X , Z und R .

Basierend auf dem harmonischen Schwingungsverlauf wird in den hier betrachteten Rechnungen die Kopplung zweier Oszillatoren betrachtet: Zwei Partikel schwingen in einer Ebene, die durch die x - und die z -Koordinate beschrieben wird (s. 2.1). Sie besitzen die Schwingungsfrequenz ω in Abhängigkeit von ihrer gleichen Masse m und Kraftkonstanten k (s. (2.12b)). Zudem weisen die Partikel eine Ladung auf, sodass die Coulomb-Wechselwirkung (2.4) auf das System Einfluss nimmt. Im Falle gleich und einfach geladener Partikel folgt für den in Abbildung 2.1 gezeigten schematischen Aufbau des Systems somit eine Coulombabstoßung V_C von [4, S. 199]:

$$V_C(x_1, x_2) = \frac{1}{r} = \frac{1}{\sqrt{(X + x_1 - x_2)^2 + Z^2}} \quad (2.13)$$

Zur Aufstellung des Hamiltonoperators \hat{H} des Systems werden die Auslenkungen x_1 und x_2 der Oszillatoren mittels Linearkombinationen uniform transformiert zu [5, S. 241]:

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2) \quad (2.14a)$$

$$\text{sowie } \delta = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2) \quad (2.14b)$$

Verwenden der Gleichungen (2.14b) und (2.13) führt zum Coulombpotential-Operator \hat{V}_C . Um unendliche Werte bei geringen Abständen R der Ruhelagen zu verhindern, kann an dieser Stelle die Fehlerfunktion erf eingeführt werden, mit der sich die Coulombabstoßung V_C bei geringen Abständen r der Teilchen anpassen lässt [1].

$$\hat{V}_C = \frac{erf(r_{sep} \cdot r)}{r} \quad (2.15)$$

Zusammengefasst resultieren damit folgende Beiträge zur Gesamtenergie des Systems:

$$\hat{V} = \hat{V}_{O,1} + \hat{V}_{O,2} + \hat{V}_C = \frac{k}{2}\sigma^2 + \frac{k}{2}\delta^2 + \hat{V}_C \quad (2.16a)$$

$$\hat{T} = -\frac{1}{2m}\Delta_\sigma - \frac{1}{2m}\Delta_\delta \quad (2.16b)$$

$$\Leftrightarrow \hat{H} = -\frac{1}{2m}\Delta_\sigma + \frac{k}{2}\sigma^2 - \frac{1}{2m}\Delta_\delta + \frac{k}{2}\delta^2 + \frac{erf(r_{sep} \cdot r)}{r} \quad (2.16c)$$

Enthalten im Hamiltonoperator \hat{H} ist das Verhalten eines einzelnen harmonischen Oszillators, abhängig von der Koordinate σ :

$$\hat{h}_\sigma = -\frac{1}{2m}\Delta_\sigma + \frac{k}{2}\sigma^2 \quad (2.17)$$

Da dessen Lösungen aus Kapitel 2.2 bereits bekannt sind, wird der übrige, δ -abhängige Teil der Wechselwirkung separat dazu betrachtet [6, S. 52]:

$$\hat{h}_\delta = -\frac{1}{2m}\Delta_\delta + \frac{k}{2}\delta^2 + \frac{erf(r_{sep} \cdot r)}{r} \quad (2.18a)$$

$$\text{da } \hat{H} = \hat{h}_\sigma + \hat{h}_\delta \quad (2.18b)$$

Der entsprechend resultierende Faktor ψ_δ der Wellenfunktion, der abhängig von der Variablen δ ist, wird im nächsten Schritt angenähert durch eine Linearkombination von Funktionen harmonischer Oszillation ψ_μ [5, S. 100]:

$$\psi_\alpha(\delta) = \sum [c_{\mu\alpha} \cdot \psi_\mu] \quad (2.19)$$

Damit stellt

$$\hat{h}_\delta \psi_\alpha(\delta) = E_\delta \cdot \psi_\alpha(\delta) \quad (2.20)$$

nach Multiplikation von links mit $\psi_m(\delta)$ und Integration über den gesamten Funktionsbereich ein Gleichungssystem dar, dass sich in ein Matriceigenwertproblem transformieren lässt, bei dem für alle Spalten ν gilt [7, S. 37]:

$$\langle \psi_\alpha(\delta) | \hat{h}_\delta | \psi_\alpha(\delta) \rangle = E_\delta \cdot \langle \psi_\alpha(\delta) | \psi_\alpha(\delta) \rangle \quad (2.21)$$

$$\Leftrightarrow \sum_{\mu} [\mathbf{H}_{\nu\mu} \cdot c_{\mu\alpha}] = E_{\delta,\alpha} \cdot c_{\nu\alpha} \quad (2.22)$$

Die Hamiltonmatrix \mathbf{H} wird durch die verschiedenen Terme der aufeinandertreffenden Basisfunktionen ψ_μ charakterisiert. Da diese ψ_μ normierte, harmonische Schwingungswellenfunktionen darstellen, sind deren Lösungen jedoch weiterhin bekannt, sodass folgt [7, S. 15, 25]:

$$\mathbf{H}_{\nu\mu} = \langle \psi_\nu(\delta) | \hat{h}_\delta | \psi_\mu(\delta) \rangle = e_\nu \cdot \delta_{\nu\mu} + \mathbf{V}_{\nu\mu} \quad (2.23a)$$

$$\text{mit } \delta_{\nu\mu} = \begin{cases} 1 & \text{wenn } \nu = \mu \\ 0 & \text{wenn } \nu \neq \mu \end{cases}, \quad (2.23b)$$

$$e_\nu = \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot \omega \quad (2.23c)$$

$$\text{sowie } \mathbf{V}_{\nu\mu} = \left\langle \psi_\nu(\delta) \left| \frac{\text{erf}(r_{\text{Sep}} \cdot r)}{r} \right| \psi_\mu(\delta) \right\rangle \quad (2.23d)$$

Lösen des Eigenwertproblems (2.22) liefert die Koeffizienten c sowie die Energien E_δ . Gemäß des Separationsansatzes kann zurückgerechnet werden auf die Gesamtenergien E nach:

$$E = E_\sigma + E_\delta \quad (2.24)$$

sowie die Gesamtwellenfunktion Ψ des gekoppelten Systems nach [6, S. 52] [3, S. 251-255]:

$$\Psi = \psi_\sigma \cdot \psi_\delta \quad (2.25)$$

3 Durchführung

Zusätzlich zu der im Kapitel 2.3 aufgeführten Beschreibung wird das zweidimensionale System der zwei Oszillatoren mittels Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie behandelt (s. A.1.6). Dadurch entsteht der Eingabeparameter λ , der die Ordnung der störungstheoretischen Rechnung angibt.

Die Exponentialbeiträge der Wellenfunktionen ψ_n (s. (2.6a)) werden mittels Gaußquadratur berechnet, wobei nb_F Funktionen und nb_p Stützpunkte einstellbar sind.

Weitere variable Größen sind durch das System gegeben: Die Masse m sowie die Kraftkonstante k werden in dieser Betrachtung konstant bei einem Wert von Eins belassen. Ebenfalls gibt es den konstanten Parameter r_{sep} von Zwei (s. (2.15)).

Die genauen Programmskripte befinden sich im Anhang (s. A.1). Es wird die Programmiersprache „julia“ in der Version 1.5.2 verwendet. Dabei werden die Programmpakete „FastGauss-Quadrature“ für die Funktionsintegration, „SpecialFunctions“ für den Einbezug der Fehlerfunktion erf sowie „LinearAlgebra“ zur Behandlung der Matrizen genutzt.

Tabelle 3.1: Übersicht der verwendeten Programmparameter, die unverändert verblieben sind.

Konstanten	m	k	r_{sep}	nb_E	λ
Programmparameter	mass	fConst	rSep	nbEigval	mxPTord
Werte	1.0	1.0	2.0	3.0	50.0

Zu Beginn werden die Bedingungen der Gaußquadratur variiert. Dafür werden die Abstände X und Z der Oszillatoren auf einem Wert von 0.5 a.u. konstant gehalten. Währenddessen werden für die Gaußfunktionen Anzahlen nb_F von 25, 50 sowie 75 kombiniert mit nb_p -Werten von 100, 200, 1000 sowie 2000. Zusätzlich wird eine Kontrollrechnung mit 110 Funktionen nb_F und 7000 Quadraturpunkten nb_p durchgeführt (s. A.2.1).

Anschließend wird das Oszillatorsystem bei konstanten technischen Parametern nb_F und nb_p betrachtet. Dazu wird der nahe Abstand R bis 2 a.u. in Schrittweiten von 0.1 abgetastet und der nachfolgende Bereich bis 10 a.u. in 0.5-er Schritten. Für die langreichweitigen Wechselwirkungen folgen Abstände R bis einschließlich 59 a.u. mit Schrittweite von 1.0 a.u.. Die Werte X und Z werden dabei derart gewählt, dass die Abstände R entlang einer der Koordinatenachse verlaufen, beziehungsweise im 45°-Winkel zu diesen (s. A.2.1).

4 Auswertung

4.1 Variation der technischen Parameter

Zu Beginn wird der Einfluss der technischen Parameter nb_F und nb_p verändert, um einen optimalen Kompromisswert für Genauigkeit und Rechenaufwand zu finden. Die Energien E des Systems sollen unabhängig von den eingesetzten technischen Parametern sein, dazu wird eine Genauigkeit der Energien auf sechs Nachkommastellen angesetzt.

Tabelle 4.1: Variierte Parameter der Gaußquadratur und resultierende Energien E_n für Abstände X und Z von jeweils 0.5 a.u..

nb_F	nb_p	E_0 [E _h]	E_1 [E _h]	E_2 [E _h]
25.0	100.0	1.478298	2.247231	3.121271
50.0	100.0	1.478296	2.247228	3.121264
75.0	100.0	1.478296	2.247228	3.121264
25.0	200.0	1.478298	2.247231	3.121271
50.0	200.0	1.478296	2.247228	3.121264
75.0	200.0	1.478296	2.247228	3.121264
25.0	1000.0	1.478298	2.247231	3.121271
50.0	1000.0	1.478296	2.247228	3.121264
75.0	1000.0	1.478296	2.247228	3.121264
25.0	2000.0	1.478298	2.247231	3.121271
50.0	2000.0	1.478296	2.247228	3.121264
75.0	2000.0	1.478296	2.247228	3.121264
110.0	7000.0	1.478296	2.247228	3.121264

Es zeigt sich, dass bei 25 Gaußfunktionen die Energien von denen nachfolgender, aufwendigerer Rechnungen abweichen, unabhängig von der Anzahl nb_p der hier verwendeten Stützpunkte. Bereits ab einem Wert nb_F von 50 wird eine Konvergenz mit der Rechnung des hier verwendeten Maximalwertes von 110 Gaußfunktionen erreicht.

Innerhalb der betrachteten Genauigkeit und des aufgeführten Größenbereichs zeigt sich kein Einfluss durch die Variation des nb_p -Parameters.

Daher werden in nachfolgenden Rechnungen die Werte 50 für nb_F und 100 für nb_p verwendet.

4.2 Variation der Oszillatorabstände

Durch die gefundenen konstanten technischen Parameter der Rechnung kann im Folgeschritt das Verhalten des Systems mit variiertem Abstand R betrachtet werden. Die Übersicht 4.1 zeigt das Abklingen der Grundzustandsenergien E_0 mit steigendem Abstand R .

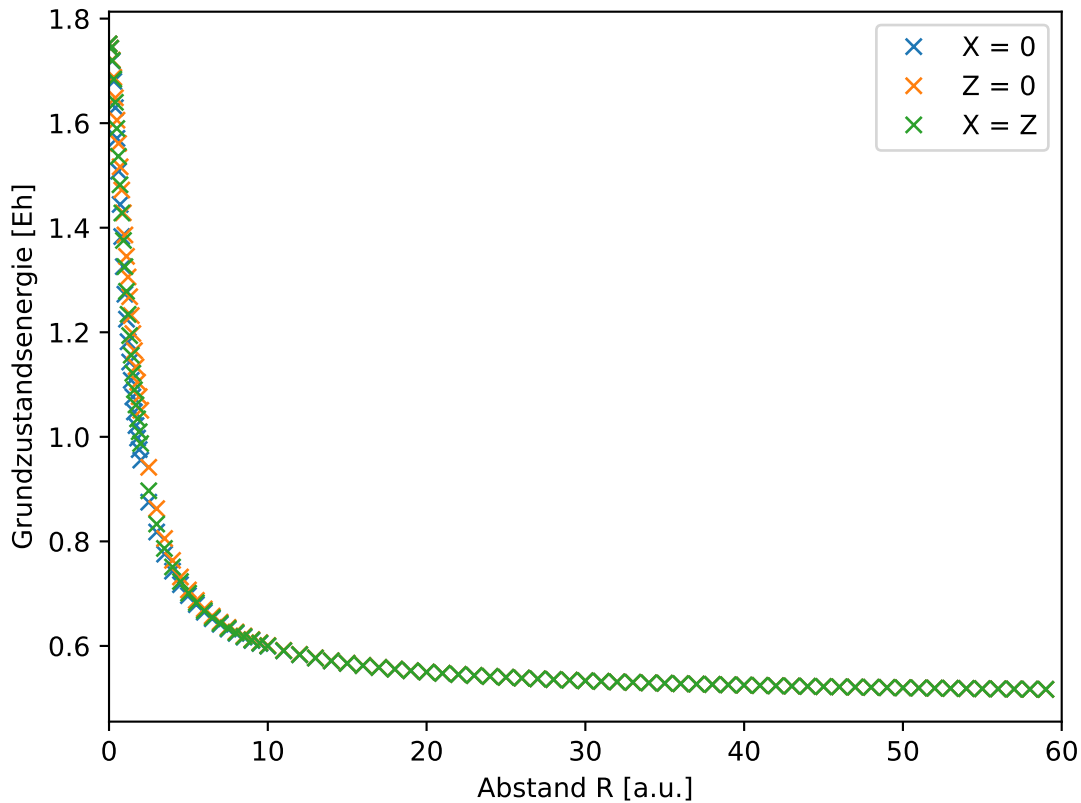


Abbildung 4.1: Übersicht der berechneten Grundzustandsenergien E_0 in Abhängigkeit vom Abstand R der Ruhelagen der Oszillatoren.

Durch größere Entfernungen sinkt die Stärke der Wechselwirkung. Daher hat die Ausrichtung der Oszillatoren bei hohen Abständen keinen bedeutenden Einfluss mehr auf das System und die Energien nähern sich einander an. Das System nähert sich einem Zustand ohne Kopplung, in dem sich zwei unabhängige Oszillatoren befinden. Bei der hier betrachteten maximalen Entfernung R von 59 a.u. fällt die prozentuale Abweichung γ von den $0.5 E_h$ eines einzelnen harmonischen Oszillators bereits für alle Anordnungen auf circa 3.4 % ab (s. 4.3).

Tabelle 4.2: Endwerte beim Abstand R von 59.0 a.u. und prozentuale Abweichung γ von $0.5 E_h$; gerundete Koordinaten X und Z .

X [a.u.]	Z [a.u.]	E_0 [E_h]	γ [%]
0.00	59.00	0.516947	3.389
59.00	0.00	0.516954	3.391
41.72	41.72	0.516950	3.390

Ein detaillierterer Blick auf die Systeme naher Oszillatoren verdeutlicht die Unterschiede der Kopplung: Im Bereich von circa 0.5 bis 2.0 a.u. zeigt sich, dass die Verschiebungen entlang der z -Koordinate ($X = 0$) niedrigere Energien aufweisen als die parallel verschobenen Oszillatoren ($Z = 0$). Ursache ist die Ausrichtung der Oszillatoren, die entlang der x -Koordinate schwingen. Im Falle von X gleich 0 a.u. können starke Überlappungen der eingenommenen Bereiche der Elektronen in ihrer Schwingungsbewegung vorliegen, während bereits bei geringeren

Abständen X der entlang x verschobenen Ruhelagen die Oszillationen unabhängiger nebeneinander verlaufen. Für geringe Abstände X sinkt die Kopplungsstärke mit steigendem Abstand Z hingegen vergleichsweise schnell aufgrund der schnellen räumlichen Trennung der Oszillationskopplung bei erhöhtem orthogonalen Abstand Z .

Zwischen diesen beiden Fällen auf den Koordinatenachsen liegen die Energiewerte der Verschiebung der Oszillatoren diagonal zu den Koordinatenachsen ($X = Z$). Hierbei tritt die Tendenz auf, dass die Rechnungen mit gleichen X - und Z -Abständen sich mit zunehmendem Abstand R stärker den Systemen auf der x -Achse annähern (s. 4.2). Da der parallele Abstand X die durch die Auslenkung beeinflusste Richtung darstellt, kann er eine bestimmte Größe erreichen, bei der die Bereiche der Auslenkungen relativ weit voneinander entfernt liegen. Die Ausrichtung ist ungünstig für eine Kopplung, sodass der Abstand X eine geringfügigere Rolle für die Kopplung spielt. In dem Fall dominiert die Größe Z die Systemeigenschaften.

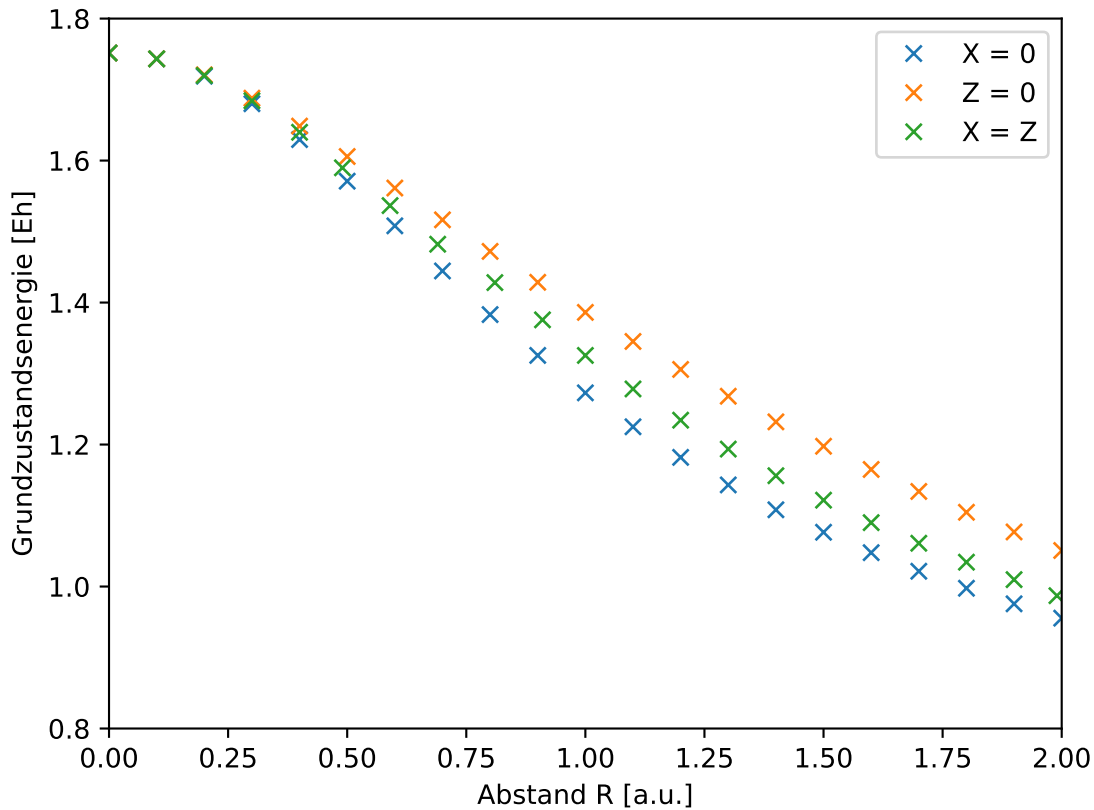


Abbildung 4.2: Grundzustandsenergien für geringe Abstände R ; Ausschnitt aus Abbildung 4.1.

Zur Verdeutlichung sind die Differenzen der Grundzustandsenergien E_0 zwischen den unterschiedlichen Oszillatoranordnungen in Abbildung 4.3 dargestellt. Die Energieunterschiede sind durchgängig maximal zwischen der Parallel- und der Orthogonal-Verschiebung. Ab Abständen R über etwa 2 a.u. überwiegt die orthogonale Kopplung der Oszillatoren, sodass sich die Energien der diagonal-verschobenen Systeme ($X = Z$) näher an denen der orthogonal-variierten Oszillatorpaaren ($X = 0$) befinden, als an denen der parallel entlang x verschobenen ($Z = 0$).

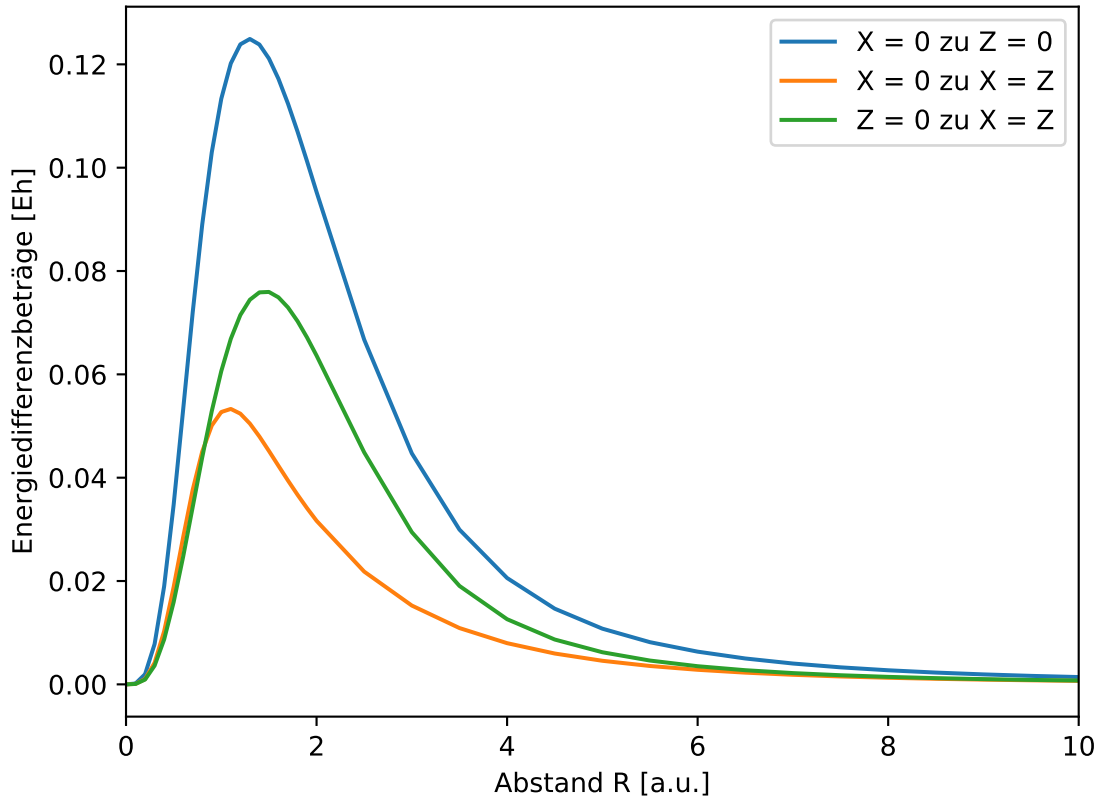


Abbildung 4.3: Energiedifferenzen ΔE_0 der Grundzustandsenergien E_0 zwischen den unterschiedlichen Oszillatoranordnungen; dargestellt sind die Beträge.

Zusätzlich zur Ausrichtungsabhängigkeit der Kopplung zeigt sich der Einfluss des Abstandes R , der für die größten Unterschiede der betrachteten Systeme und deren Geometrien im Bereich von 1 – 1.5 a.u. sorgt. Basierend auf der Schrittweite in der Abstandsvariation werden die in Tabelle 4.3 aufgelisteten Maxima erreicht. Da die unterschiedliche Stärke der Oszillatorkopplung die Energiedifferenzen zwischen den drei Anordnungen beeinflusst, würden die Maxima durch höhere Kraftkonstanten k zu geringeren Abständen R verschoben werden.

Tabelle 4.3: Maximale Unterschiede der Energien ΔE und zugehörige Abstände R der entlang x , entlang z oder diagonal verschobenen Oszillatoren.

R [a.u.]	ΔE [E _h]	geometrische Anordnung
1.3	0.124914	$X = 0$ zu $Z = 0$
1.1	0.053308	$X = 0$ zu $X = Z$
1.5	0.075951	$Z = 0$ zu $Z = X$

5 Fazit

Durch Variation der technischen Parameter der Gaußquadratur kann die Systembeschreibung bei relativ geringem Rechenaufwand und kurzen Rechenzeiten erfolgen.

In den hier betrachteten Bereichen bedingt die Größe der Gaußfunktionsanzahl bei der Integration bereits, dass diese unabhängig von der Anzahl der Stützstellen nb_p bleibt. Zur Darstellung des Effekts der Korrelation zwischen den resultierenden Energien des Systems und der Anzahl nb_p der Integrationsparameter wäre eine weitere drastische Reduktion der Anzahlen der Gaußparameter notwendig. Aufgrund der bereits erreichten geringen Rechenzeiten wird dies jedoch hier nicht weiter getestet.

Bei der Festlegung der technischen Parameter zeigen die untersten drei Energieniveaus die gleiche Tendenz, dass lediglich die Rechnung mit 25 Gaußfunktionen abweichende Energien liefert. Dabei wird zur Beurteilung der Energieniveaukonvergenz gerundet: Es wird ein Fehler von $5 \cdot 10^{-7} E_h$ akzeptiert, um eine Genauigkeit bezüglich sechs Nachkommastellen zu generieren. Entsprechend liegt dieser Fehler im Bereich von $2.18 \cdot 10^{-24} \text{ J}$ beziehungsweise $1.36 \cdot 10^{-05} \text{ eV}$ [8]. Die Genauigkeit der Ergebnisse ist begrenzt durch die Programmiersprache „julia“ und der enthaltenen Methoden, sodass beispielsweise zu hohe Werte für die Integrationsanzahlen nb_F und nb_p zu unendlichen Matrixelementen führen (s. A.1.2): Bei der Berechnung der Elemente im Vektor „integrand“ wird die Kapazität des Float64-Datentyps derart überschritten, dass unendliche Werte notiert werden. Diese führen beispielsweise zu undefinierten Elementen der Matrix „perpotmax“ der Coulombabstoßung, was ein Beenden des Programms zur Folge hat. Aufgrund der zuvor erwähnten, bereits mit geringeren Integrationsparametern nb_F sowie nb_p erreichbaren Genauigkeiten, ist dies jedoch unproblematisch, und muss lediglich bei der Wahl der technischen Parameter berücksichtigt werden. Daher wird in diesem Fall zum Vergleich ein Maximalwert von 110 Funktionen mit 7000 Stützpunkten herangezogen.

Eine Variation des Abstands der zwei Oszillatoren im System führt zu einem kontinuierlichen Absinken der Grundzustandsenergien. Zudem zeigt sich der verstärkte Kopplungseffekt bei geringen Abständen für die orthogonale Verschiebung der Oszillatoren ($Z \neq 0$). Die Überlappung der Raumbereiche der Oszillatoren bei geringen Abständen der Ruhelagen ist größer, wenn diese auf geringen parallelen Abständen (X) beruhen. Allerdings erschwert bei der orthogonalen Verschiebung der Ruhelagen zueinander die Oszillationsausrichtung die Kopplung stärker als dieser Effekt. Daher wird die Kopplung in diesen Systemen zu einem geringeren Anteil durch die parallele Entfernung (X) beeinflusst.

Wie erwartet nähern sich die Energien unabhängig von der geometrischer Anordnung im System für große Abstände dem Verhalten eines einzelnen harmonischen Oszillators an. Die Entfernung der Oszillatoren ist zu groß, um eine signifikante Kopplung zu erhalten und die Schwingungen der Teilchen beeinflussen sich bei hohen Abständen kaum.

Das System ist stark vereinfacht, da viele Effekte komplexerer Systeme vernachlässigt werden. Zum Beispiel wird hier lediglich die Wechselwirkung der Elektronen betrachtet, wobei bei der Nutzung als Analogie zu chemischen Bindung Effekte von Protonen und Neutronen der Atomkerne nicht enthalten sind. Dennoch gelingt die Beschreibung der variierten Systeme mit hoher Genauigkeit. Daher wären weitere Untersuchungen möglicher Systeme interessant. Beispielsweise für den Vergleich des Systems mit chemischen Systemen könnten gegebenenfalls die Masse und Kraftkonstante angepasst werden. Eine weitere Entwicklungsmöglichkeit wäre zudem der Einbezug höherer Ladungen der Teilchen und die Kombination unterschiedlich hoher Ladungen. Außerdem könnte die Erweiterung auf eine Dreidimensionalität hilfreich sein.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Abramowitz and I. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*. U.S. Government Printing Office, Washington, 1st edition, 1965.
- [2] P. Atkins. *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 3rd edition, 2001.
- [3] P. Atkins and R. Friedman. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, New York and London, 4th edition, 2005.
- [4] F. Ehlotzky. *Quantenmechanik und ihre Anwendungen*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1st edition, 2005.
- [5] T. Fließbach. *Quantenmechanik - Lehrbuch zur Theoretischen Physik III*. Springer, Berlin, 6th edition, 2018.
- [6] J. Reinhold. *Quantentheorie der Moleküle - Eine Einführung*. Springer Fachmedien, Wiesbaden, 5th edition, 2015.
- [7] A. Szabo and N. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Courier Corporation, New York, unaltered republ. of the 1st edition, 1996.
- [8] M. Wächter. *Tabellenbuch zur Chemie - Daten zur Analytik, Laborpraxis und Theorie*. Wiley VCH, Weinheim, 1st edition, 2012. online supporting info.

Anhang

A.1 julia-Dateien

Nachfolgend sind die verwendeten julia-Dateien aufgeführt. Die Reihenfolge basiert auf dem Aufruf der Programme in den jeweils anderen Skripten.

A.1.1 Anlegen der Systemeingabedatei, „systeminput.jl“

```

1 function ar(a, e, s)
2   global xDist
3   global zDist
4   for i in a:s:e
5     append!( xDist, [i] )
6     append!( zDist, [i] )
7   end
8 end
9
10
11 mass = 1.0
12 fConst = 1.0
13 rSep = 2.0
14 xDist = []
15 zDist = []
16
17 ar(0, 2, 0.1)
18 ar(2.5, 10, 0.5)
19 ar(11, 59, 1)
20
21 open("systems.inp", "w") do io
22   write(io, "mass\tfConst\trSep\txDist\t\t\tzDist\n")
23   for x in xDist
24     for z in zDist
25       if ( x == 0 || z == 0 )
26         write(io, string(mass) * "\t" * string( fConst) * "\t" *
27           string(rSep) * "\t" *
28           string(x) * "\t\t\t" * string(z) * "\n" )
29       elseif x == z
30         write( io, string(mass) * "\t" * string( fConst) * "\t" *
31           string(rSep) * "\t" *
32           string( x / sqrt(2) ) * "\t" *
33           * string( z / sqrt(2) ) * "\n" )
34       end
35     end
36   end
37 end

```

A.1.2 Hauptprogramm, „main.jl“

```

1 using FastGaussQuadrature
2 using SpecialFunctions

```

```

3 using LinearAlgebra
4
5 # read technical detail parameters from file "tecdetails.inp":
6 include("TecDetails.jl")
7
8 # read physical system parameters from file "systems.inp":
9 include("SystemParam.jl")
10
11 # provide "normalized" Hermite polynomials :
12 include("normhermitepoly.jl")
13
14 # provide wavefunction and energy calculation methods:
15 include("PTMatEl.jl")
16
17 #open output files: append or write
18 if isfile("eigenvalues.tab")
19     fileEval = open("eigenvalues.tab","a")
20     println("\n")
21 else
22     fileEval = open("eigenvalues.tab","w")
23     println(fileEval , "#mass\tfConst\ttrSep\txDist\tzDist\tnbFcts\t
24             tnbGHpoints\tnbEigval\tmxPTord\teigenvalues")
25 end
26
27 if isfile("contributions.tab")
28     fileContrib = open("contributions.tab","a")
29     println("\n")
30 else
31     fileContrib = open("contributions.tab","w")
32     println(fileContrib , "#mass\tfConst\ttrSep\txDist\tzDist\tnbFcts\t
33             tnbGHpoints\tnbEigval\tmxPTord\tcontributions")
34 end
35
36 for itec = 1:nbttec
37
38     # obtain Gauss-Hermite quadrature points and weights:
39     points , weights = gausshermite(details[itec].nbGHpoints)
40
41     for isys = 1:nbsys
42
43         # zeroth order Hamilton matrix elements:
44         H0mat = zeros(details[itec].nbFcts)
45         omega = sqrt(systems[isys].fConst/systems[isys].mass)
46         for i = 1:details[itec].nbFcts
47             H0mat[i] = omega*(i-0.5)
48         end
49         open("H0matrix.tab","w") do io
50             writedlm(io , H0mat)
51         end
52
53         # calculate potential at quadrature points:

```

```

53     len = 1/sqrt(sqrt(systems[isys].fConst*systems[isys].mass))
54     r(x) = sqrt((systems[isys].zDist)^2+(systems[isys].xDist-sqrt(2)*
        len*x)^2)
55     pot(x) = erf(systems[isys].rSep*r(x))/r(x)
56     potval=pot.(points)
57     totpot(x) = pot(x) + 0.5*systems[isys].fConst*(len*x)^2
58     totval=totpot.(points)
59     open("potvalues.tab","w") do io
60         println(io, "# force constant = ", systems[isys].fConst,
61             " ; mass = ", systems[isys].mass,
62             " ; range separation parameter = ", systems[isys].
                rSep,
63             " ; xDist = ", systems[isys].xDist,
64             " ; zDist = ", systems[isys].zDist)
65         println(io, "#x\tpturbation potential\ttotal potential")
66         writedlm(io, [points.*len potval totval], "\t")
67     end
68
69     # calculate (normalized) Hermite polynomials at quadrature points:
70     hvalues = normhermitepoly.(details[itec].nbFcts, points)
71
72     # perturbation potential matrix elements:
73     perpotmat = zeros(div(details[itec].nbFcts*(details[itec].nbFcts
        +1),2))
74     ij = 0
75     for i = 1:details[itec].nbFcts
76         for j = i:details[itec].nbFcts
77             ij += 1
78             integrand = zeros(details[itec].nbGHpoints)
79             for k = 1:details[itec].nbGHpoints
80                 integrand[k] = hvalues[k][i] * hvalues[k][j] * potval[
                    k]
81             end
82             perpotmat[ij] = dot(weights, integrand)
83         end
84     end
85     open("pertmatrix.tab","w") do io
86         writedlm(io, perpotmat)
87     end
88     #println( H0mat, "\n\n", perpotmat)
89     Hamiltonian = PTMatEl(H0mat, perpotmat)
90     #println(Hamiltonian)
91     # determine "exact" ground state energy and wavefunction
92     eigval, eigvec = ExactWfn(Hamiltonian)
93     print(fileEval, systems[isys].mass, "\t", systems[isys].fConst, "\t",
        systems[isys].rSep, "\t")
94     print(fileEval, systems[isys].xDist, "\t", systems[isys].zDist, "\t",
        "\t")
95     print(fileEval, details[itec].nbFcts, "\t", details[itec].
        nbGHpoints, "\t")
96     print(fileEval, details[itec].nbEigval, "\t", details[itec].
        mxPTord)

```

```

97     for n = 1:min(details[itec].nbEigval,details[itec].nbFcts)
98         print(fileEval, "\t", eigval[n])
99     end
100     print(fileEval, "\n")
101
102     # determine perturbation contributions to ground state energy and
103     wavefunction
104     energycontrib, veccontrib = RSPTWfn(Hamiltonian,details[itec].
105         mxPTord)
106     print(fileContrib, systems[isys].mass, "\t", systems[isys].fConst,
107         "\t", systems[isys].rSep, "\t")
108     print(fileContrib, systems[isys].xDist, "\t", systems[isys].zDist,
109         "\t",)
110     print(fileContrib, details[itec].nbFcts, "\t", details[itec].
111         nbGHpoints, "\t")
112     print(fileContrib, details[itec].nbEigval, "\t", details[itec].
113         mxPTord)
114     print(fileContrib, "\t", H0mat[1])
115     for n = 1:details[itec].mxPTord
116         print(fileContrib, "\t", energycontrib[n])
117     end
118     print(fileContrib, "\n")
119
120 end
121
122 close(fileEval)
123 close(fileContrib)

```

A.1.3 Datei für technische Eingaben, „tecDetails.jl“

```
1 struct TecDetails
2     nbFcts::Int
3     nbGHpoints::Int
4     nbEigval::Int
5     mxPTord::Int
6 end
7
8 using DelimitedFiles
9 tec, techead = readldm("tecdetails.inp",header=true)
10
11 nbtec = size(tec)[1]
12
13 details = Array{TecDetails,1}(undef,nbtec)
14 for i = 1:nbtec
15     details[i] = TecDetails(tec[i,1],tec[i,2],tec[i,3],tec[i,4])
16 end
```

A.1.4 Datei für Systemspezifikationen, „SystemParam.jl“

```
1 struct SystemParam
2     mass::Float64
3     fConst::Float64
4     rSep::Float64
5     xDist::Float64
6     zDist::Float64
7 end
8
9 using DelimitedFiles
10 sys, syshead = readldm("systems.inp",header=true)
11 nbsys = size(sys)[1]
12 systems = Array{SystemParam,1}(undef,nbsys)
13 for i = 1:nbsys
14     systems[i] = SystemParam(sys[i,1],sys[i,2],sys[i,3],sys[i,4],sys[i,5])
15 end
```

A.1.5 Datei für normierte Hermitepolynome, „normhermitepoly.jl“

```

1 function normhermitepoly(n,x)
2   # returns a vector containing the Hermite polynomials up to degree n
3   # evaluated at argument x
4   h = fill(0.0,n+1)
5   h[1] = 1/sqrt(sqrt(pi))
6   if n == 0 return h
7   else
8     h[2] = sqrt(2)*x*h[1]
9     if n==1 return h
10    else
11      for i = 3:n+1
12        h[i] = sqrt(2/(i-1))*x*h[i-1]-sqrt((i-2)/(i-1))*h[i-2]
13      end
14      return h
15    end
16  end
17 end

```

A.1.6 Funktionen der Störungstheorie, „PTMatEl.jl“

```

1 struct PTMatEl
2   H0El::Vector # diagonal matrix elements only (H0 should be diagonal)
3   VEl::Vector  # upper triangle only (V should be hermitian)
4 end
5
6 # This function calculates the ground state RSPT wavefunction corrections
up to
7 # "WfnOrder" and, as a byproduct, the RSPT energy corrections up to "
WfnOrder+1"
8 function RSPTWfn(PTMatEl, WfnOrder::Int)
9
10  dim = length(PTMatEl.H0El)
11  if dim == 1 error("H0 and V matrices must be larger than 1-dimensional") end
12  if length(PTMatEl.VEl) != dim*(dim+1)/2
13    error("dimension mismatch between H0 and V")
14  end
15  if WfnOrder < 1 error("perturbation wavefunction order must at least be 1") end
16
17  V00 = PTMatEl.VEl[1]
18
19  VVec = zeros(dim-1)
20  EpsInv = zeros(dim-1)
21  for i = 2:dim
22    VVec[i-1] = PTMatEl.VEl[i]
23    EpsInv[i-1] = 1/(PTMatEl.H0El[i]-PTMatEl.H0El[1])
24  end
25
26  VMat = zeros(dim-1,dim-1)

```



```

27     k = dim
28     for i = 2:dim
29         for j = i:dim
30             VMat[i-1,j-1] = PTMatEl.VEl[k+=1]
31             VMat[j-1,i-1] = conj(VMat[i-1,j-1])
32         end
33     end
34
35     PTCoeff = zeros(dim-1,WfnOrder)
36     PTEnerg = zeros(WfnOrder+1)
37     PTCoeff[:,1] = -EpsInv.*VVec
38     PTEnerg[1] = V00
39     PTEnerg[2] = VVec'*PTCoeff[:,1]
40     if WfnOrder >= 2
41         for n = 2:WfnOrder
42             PTCoeff[:,n] = -VMat*PTCoeff[:,n-1]
43             for m = 1:n-1
44                 PTCoeff[:,n] += PTEnerg[m]*PTCoeff[:,n-m]
45             end
46             PTCoeff[:,n] = EpsInv.*PTCoeff[:,n]
47             PTEnerg[n+1] = VVec'*PTCoeff[:,n]
48         end
49     end
50
51     return PTEnerg, PTCoeff
52 end
53
54 # This function calculates "exact" wavefunctions and energies as
55 # eigenvectors and eigenvalues of H0+V
56 function ExactWfn(PTMatEl)
57
58     dim = length(PTMatEl.H0El)
59     if dim == 1 error("H0 and V matrices must be larger than 1-dimensional") end
60     if length(PTMatEl.VEl) != dim*(dim+1)/2
61         error("dimension mismatch between H0 and V")
62     end
63
64     HMat = zeros(dim,dim)
65     k=0
66     for i = 1:dim
67         for j = i:dim
68             HMat[i,j] = PTMatEl.VEl[k+=1]
69             HMat[j,i] = conj(HMat[i,j])
70         end
71         HMat[i,i] += PTMatEl.H0El[i]
72     end
73
74     EigenValues = eigvals(HMat)
75     EigenVectors = eigvecs(HMat)
76     return EigenValues, EigenVectors
77 end

```

A.2 Ein- und Ausgabedatein

A.2.1 Eingabedatein

Variation technischer Parameter

Datei „tecdetails.inp“:

	nbFcts	nbGHpoints	nbEigval	mxPTord
1	25	100	3	50
2	50	100	3	50
3	75	100	3	50
4	25	200	3	50
5	50	200	3	50
6	75	200	3	50
7	25	1000	3	50
8	50	1000	3	50
9	75	1000	3	50
10	25	2000	3	50
11	50	2000	3	50
12	75	2000	3	50
13	110	7000	3	50
14				

Datei „systems.inp“:

	mass	fConst	rSep	xDist	zDist
1	1.0	1.0	2.0	0.5	0.5
2					

Variation der Systemparameter

Datei „systems.inp“:

	mass	fConst	rSep	xDist	zDist
1	1.0	1.0	2.0	0.0	0.0
2	1.0	1.0	2.0	0.0	0.1
3	1.0	1.0	2.0	0.0	0.2
4	1.0	1.0	2.0	0.0	0.3
5	1.0	1.0	2.0	0.0	0.4
6	1.0	1.0	2.0	0.0	0.5
7	1.0	1.0	2.0	0.0	0.6
8	1.0	1.0	2.0	0.0	0.7
9	1.0	1.0	2.0	0.0	0.8
10	1.0	1.0	2.0	0.0	0.9
11	1.0	1.0	2.0	0.0	1.0
12	1.0	1.0	2.0	0.0	1.1
13	1.0	1.0	2.0	0.0	1.2
14	1.0	1.0	2.0	0.0	1.3
15	1.0	1.0	2.0	0.0	1.4
16	1.0	1.0	2.0	0.0	1.5
17	1.0	1.0	2.0	0.0	1.6
18	1.0	1.0	2.0	0.0	1.7
19	1.0	1.0	2.0	0.0	1.8
20	1.0	1.0	2.0	0.0	1.9
21	1.0	1.0	2.0	0.0	2.0
22	1.0	1.0	2.0	0.0	2.5
23					

24	1.0	1.0	2.0	0.0	3.0
25	1.0	1.0	2.0	0.0	3.5
26	1.0	1.0	2.0	0.0	4.0
27	1.0	1.0	2.0	0.0	4.5
28	1.0	1.0	2.0	0.0	5.0
29	1.0	1.0	2.0	0.0	5.5
30	1.0	1.0	2.0	0.0	6.0
31	1.0	1.0	2.0	0.0	6.5
32	1.0	1.0	2.0	0.0	7.0
33	1.0	1.0	2.0	0.0	7.5
34	1.0	1.0	2.0	0.0	8.0
35	1.0	1.0	2.0	0.0	8.5
36	1.0	1.0	2.0	0.0	9.0
37	1.0	1.0	2.0	0.0	9.5
38	1.0	1.0	2.0	0.0	10.0
39	1.0	1.0	2.0	0.0	11.0
40	1.0	1.0	2.0	0.0	12.0
41	1.0	1.0	2.0	0.0	13.0
42	1.0	1.0	2.0	0.0	14.0
43	1.0	1.0	2.0	0.0	15.0
44	1.0	1.0	2.0	0.0	16.0
45	1.0	1.0	2.0	0.0	17.0
46	1.0	1.0	2.0	0.0	18.0
47	1.0	1.0	2.0	0.0	19.0
48	1.0	1.0	2.0	0.0	20.0
49	1.0	1.0	2.0	0.0	21.0
50	1.0	1.0	2.0	0.0	22.0
51	1.0	1.0	2.0	0.0	23.0
52	1.0	1.0	2.0	0.0	24.0
53	1.0	1.0	2.0	0.0	25.0
54	1.0	1.0	2.0	0.0	26.0
55	1.0	1.0	2.0	0.0	27.0
56	1.0	1.0	2.0	0.0	28.0
57	1.0	1.0	2.0	0.0	29.0
58	1.0	1.0	2.0	0.0	30.0
59	1.0	1.0	2.0	0.0	31.0
60	1.0	1.0	2.0	0.0	32.0
61	1.0	1.0	2.0	0.0	33.0
62	1.0	1.0	2.0	0.0	34.0
63	1.0	1.0	2.0	0.0	35.0
64	1.0	1.0	2.0	0.0	36.0
65	1.0	1.0	2.0	0.0	37.0
66	1.0	1.0	2.0	0.0	38.0
67	1.0	1.0	2.0	0.0	39.0
68	1.0	1.0	2.0	0.0	40.0
69	1.0	1.0	2.0	0.0	41.0
70	1.0	1.0	2.0	0.0	42.0
71	1.0	1.0	2.0	0.0	43.0
72	1.0	1.0	2.0	0.0	44.0
73	1.0	1.0	2.0	0.0	45.0
74	1.0	1.0	2.0	0.0	46.0
75	1.0	1.0	2.0	0.0	47.0

76	1.0	1.0	2.0	0.0	48.0
77	1.0	1.0	2.0	0.0	49.0
78	1.0	1.0	2.0	0.0	50.0
79	1.0	1.0	2.0	0.0	51.0
80	1.0	1.0	2.0	0.0	52.0
81	1.0	1.0	2.0	0.0	53.0
82	1.0	1.0	2.0	0.0	54.0
83	1.0	1.0	2.0	0.0	55.0
84	1.0	1.0	2.0	0.0	56.0
85	1.0	1.0	2.0	0.0	57.0
86	1.0	1.0	2.0	0.0	58.0
87	1.0	1.0	2.0	0.0	59.0
88	1.0	1.0	2.0	0.1	0.0
89	1.0	1.0	2.0	0.07071067811865475	0.07071067811865475
90	1.0	1.0	2.0	0.2	0.0
91	1.0	1.0	2.0	0.1414213562373095	0.1414213562373095
92	1.0	1.0	2.0	0.3	0.0
93	1.0	1.0	2.0	0.21213203435596423	0.21213203435596423
94	1.0	1.0	2.0	0.4	0.0
95	1.0	1.0	2.0	0.282842712474619	0.282842712474619
96	1.0	1.0	2.0	0.5	0.0
97	1.0	1.0	2.0	0.35355339059327373	0.35355339059327373
98	1.0	1.0	2.0	0.6	0.0
99	1.0	1.0	2.0	0.42426406871192845	0.42426406871192845
100	1.0	1.0	2.0	0.7	0.0
101	1.0	1.0	2.0	0.4949747468305832	0.4949747468305832
102	1.0	1.0	2.0	0.8	0.0
103	1.0	1.0	2.0	0.565685424949238	0.565685424949238
104	1.0	1.0	2.0	0.9	0.0
105	1.0	1.0	2.0	0.6363961030678927	0.6363961030678927
106	1.0	1.0	2.0	1.0	0.0
107	1.0	1.0	2.0	0.7071067811865475	0.7071067811865475
108	1.0	1.0	2.0	1.1	0.0
109	1.0	1.0	2.0	0.7778174593052023	0.7778174593052023
110	1.0	1.0	2.0	1.2	0.0
111	1.0	1.0	2.0	0.8485281374238569	0.8485281374238569
112	1.0	1.0	2.0	1.3	0.0
113	1.0	1.0	2.0	0.9192388155425117	0.9192388155425117
114	1.0	1.0	2.0	1.4	0.0
115	1.0	1.0	2.0	0.9899494936611664	0.9899494936611664
116	1.0	1.0	2.0	1.5	0.0
117	1.0	1.0	2.0	1.0606601717798212	1.0606601717798212
118	1.0	1.0	2.0	1.6	0.0
119	1.0	1.0	2.0	1.131370849898476	1.131370849898476
120	1.0	1.0	2.0	1.7	0.0
121	1.0	1.0	2.0	1.2020815280171306	1.2020815280171306
122	1.0	1.0	2.0	1.8	0.0
123	1.0	1.0	2.0	1.2727922061357855	1.2727922061357855
124	1.0	1.0	2.0	1.9	0.0
125	1.0	1.0	2.0	1.34350288425444	1.34350288425444
126	1.0	1.0	2.0	2.0	0.0
127	1.0	1.0	2.0	1.414213562373095	1.414213562373095

128	1.0	1.0	2.0	2.5	0.0
129	1.0	1.0	2.0	1.7677669529663687	1.7677669529663687
130	1.0	1.0	2.0	3.0	0.0
131	1.0	1.0	2.0	2.1213203435596424	2.1213203435596424
132	1.0	1.0	2.0	3.5	0.0
133	1.0	1.0	2.0	2.4748737341529163	2.4748737341529163
134	1.0	1.0	2.0	4.0	0.0
135	1.0	1.0	2.0	2.82842712474619	2.82842712474619
136	1.0	1.0	2.0	4.5	0.0
137	1.0	1.0	2.0	3.181980515339464	3.181980515339464
138	1.0	1.0	2.0	5.0	0.0
139	1.0	1.0	2.0	3.5355339059327373	3.5355339059327373
140	1.0	1.0	2.0	5.5	0.0
141	1.0	1.0	2.0	3.8890872965260113	3.8890872965260113
142	1.0	1.0	2.0	6.0	0.0
143	1.0	1.0	2.0	4.242640687119285	4.242640687119285
144	1.0	1.0	2.0	6.5	0.0
145	1.0	1.0	2.0	4.596194077712559	4.596194077712559
146	1.0	1.0	2.0	7.0	0.0
147	1.0	1.0	2.0	4.949747468305833	4.949747468305833
148	1.0	1.0	2.0	7.5	0.0
149	1.0	1.0	2.0	5.303300858899106	5.303300858899106
150	1.0	1.0	2.0	8.0	0.0
151	1.0	1.0	2.0	5.65685424949238	5.65685424949238
152	1.0	1.0	2.0	8.5	0.0
153	1.0	1.0	2.0	6.010407640085654	6.010407640085654
154	1.0	1.0	2.0	9.0	0.0
155	1.0	1.0	2.0	6.363961030678928	6.363961030678928
156	1.0	1.0	2.0	9.5	0.0
157	1.0	1.0	2.0	6.717514421272201	6.717514421272201
158	1.0	1.0	2.0	10.0	0.0
159	1.0	1.0	2.0	7.071067811865475	7.071067811865475
160	1.0	1.0	2.0	11.0	0.0
161	1.0	1.0	2.0	7.7781745930520225	7.7781745930520225
162	1.0	1.0	2.0	12.0	0.0
163	1.0	1.0	2.0	8.48528137423857	8.48528137423857
164	1.0	1.0	2.0	13.0	0.0
165	1.0	1.0	2.0	9.192388155425117	9.192388155425117
166	1.0	1.0	2.0	14.0	0.0
167	1.0	1.0	2.0	9.899494936611665	9.899494936611665
168	1.0	1.0	2.0	15.0	0.0
169	1.0	1.0	2.0	10.606601717798211	10.606601717798211
170	1.0	1.0	2.0	16.0	0.0
171	1.0	1.0	2.0	11.31370849898476	11.31370849898476
172	1.0	1.0	2.0	17.0	0.0
173	1.0	1.0	2.0	12.020815280171307	12.020815280171307
174	1.0	1.0	2.0	18.0	0.0
175	1.0	1.0	2.0	12.727922061357855	12.727922061357855
176	1.0	1.0	2.0	19.0	0.0
177	1.0	1.0	2.0	13.435028842544401	13.435028842544401
178	1.0	1.0	2.0	20.0	0.0
179	1.0	1.0	2.0	14.14213562373095	14.14213562373095

180	1.0	1.0	2.0	21.0	0.0
181	1.0	1.0	2.0	14.849242404917497	14.849242404917497
182	1.0	1.0	2.0	22.0	0.0
183	1.0	1.0	2.0	15.556349186104045	15.556349186104045
184	1.0	1.0	2.0	23.0	0.0
185	1.0	1.0	2.0	16.263455967290593	16.263455967290593
186	1.0	1.0	2.0	24.0	0.0
187	1.0	1.0	2.0	16.97056274847714	16.97056274847714
188	1.0	1.0	2.0	25.0	0.0
189	1.0	1.0	2.0	17.677669529663685	17.677669529663685
190	1.0	1.0	2.0	26.0	0.0
191	1.0	1.0	2.0	18.384776310850235	18.384776310850235
192	1.0	1.0	2.0	27.0	0.0
193	1.0	1.0	2.0	19.09188309203678	19.09188309203678
194	1.0	1.0	2.0	28.0	0.0
195	1.0	1.0	2.0	19.79898987322333	19.79898987322333
196	1.0	1.0	2.0	29.0	0.0
197	1.0	1.0	2.0	20.506096654409877	20.506096654409877
198	1.0	1.0	2.0	30.0	0.0
199	1.0	1.0	2.0	21.213203435596423	21.213203435596423
200	1.0	1.0	2.0	31.0	0.0
201	1.0	1.0	2.0	21.920310216782973	21.920310216782973
202	1.0	1.0	2.0	32.0	0.0
203	1.0	1.0	2.0	22.62741699796952	22.62741699796952
204	1.0	1.0	2.0	33.0	0.0
205	1.0	1.0	2.0	23.33452377915607	23.33452377915607
206	1.0	1.0	2.0	34.0	0.0
207	1.0	1.0	2.0	24.041630560342615	24.041630560342615
208	1.0	1.0	2.0	35.0	0.0
209	1.0	1.0	2.0	24.74873734152916	24.74873734152916
210	1.0	1.0	2.0	36.0	0.0
211	1.0	1.0	2.0	25.45584412271571	25.45584412271571
212	1.0	1.0	2.0	37.0	0.0
213	1.0	1.0	2.0	26.162950903902257	26.162950903902257
214	1.0	1.0	2.0	38.0	0.0
215	1.0	1.0	2.0	26.870057685088803	26.870057685088803
216	1.0	1.0	2.0	39.0	0.0
217	1.0	1.0	2.0	27.577164466275352	27.577164466275352
218	1.0	1.0	2.0	40.0	0.0
219	1.0	1.0	2.0	28.2842712474619	28.2842712474619
220	1.0	1.0	2.0	41.0	0.0
221	1.0	1.0	2.0	28.991378028648448	28.991378028648448
222	1.0	1.0	2.0	42.0	0.0
223	1.0	1.0	2.0	29.698484809834994	29.698484809834994
224	1.0	1.0	2.0	43.0	0.0
225	1.0	1.0	2.0	30.40559159102154	30.40559159102154
226	1.0	1.0	2.0	44.0	0.0
227	1.0	1.0	2.0	31.11269837220809	31.11269837220809
228	1.0	1.0	2.0	45.0	0.0
229	1.0	1.0	2.0	31.819805153394636	31.819805153394636
230	1.0	1.0	2.0	46.0	0.0
231	1.0	1.0	2.0	32.526911934581186	32.526911934581186

232	1.0	1.0	2.0	47.0	0.0
233	1.0	1.0	2.0	33.23401871576773	33.23401871576773
234	1.0	1.0	2.0	48.0	0.0
235	1.0	1.0	2.0	33.94112549695428	33.94112549695428
236	1.0	1.0	2.0	49.0	0.0
237	1.0	1.0	2.0	34.648232278140824	34.648232278140824
238	1.0	1.0	2.0	50.0	0.0
239	1.0	1.0	2.0	35.35533905932737	35.35533905932737
240	1.0	1.0	2.0	51.0	0.0
241	1.0	1.0	2.0	36.062445840513924	36.062445840513924
242	1.0	1.0	2.0	52.0	0.0
243	1.0	1.0	2.0	36.76955262170047	36.76955262170047
244	1.0	1.0	2.0	53.0	0.0
245	1.0	1.0	2.0	37.476659402887016	37.476659402887016
246	1.0	1.0	2.0	54.0	0.0
247	1.0	1.0	2.0	38.18376618407356	38.18376618407356
248	1.0	1.0	2.0	55.0	0.0
249	1.0	1.0	2.0	38.89087296526011	38.89087296526011
250	1.0	1.0	2.0	56.0	0.0
251	1.0	1.0	2.0	39.59797974644666	39.59797974644666
252	1.0	1.0	2.0	57.0	0.0
253	1.0	1.0	2.0	40.30508652763321	40.30508652763321
254	1.0	1.0	2.0	58.0	0.0
255	1.0	1.0	2.0	41.012193308819754	41.012193308819754
256	1.0	1.0	2.0	59.0	0.0
257	1.0	1.0	2.0	41.7193000900063	41.7193000900063

Datei „tecdetails.inp“:

1	nbFcts	nbGHpoints	nbEigval	mxPTord
2	50	100	3	50

A.2.2 Ausgabedaten der Systemvariation

Tabelle A.1: Grundzustandsenergien E_0 der Systemvariation durch Verschiebung entlang der z -Koordinate; bei konstanter Masse m von 1.0, Kraftkonstante k von 1.0, r_{sep} von 2.0, Abstand X von 0.0, Anzahlen nb_F von 50.0 und nb_p von 100 sowie Störungsordnung λ von 50.

Z [a.u.]	E_0 [E _h]
0.0	1.751499
0.1	1.743197
0.2	1.718837
0.3	1.680064
0.4	1.629592
0.5	1.570964
0.6	1.508066
0.7	1.444497
0.8	1.383060
0.9	1.325544
1.0	1.272805
1.1	1.225013
1.2	1.181930
1.3	1.143126
1.4	1.108122
1.5	1.076453
1.6	1.047707
1.7	1.021522
1.8	0.997590
1.9	0.975644
2.0	0.955459
2.5	0.874954
3.0	0.817939
3.5	0.775615
4.0	0.743036
4.5	0.717226
5.0	0.696299
5.5	0.679004
6.0	0.664478
6.5	0.652111
7.0	0.641459
7.5	0.632191
8.0	0.624055
8.5	0.616856
9.0	0.610443
9.5	0.604694
10.0	0.599511
11.0	0.590540
12.0	0.583048
13.0	0.576698
14.0	0.571248

Z [a.u.]	E_0 [E _h]
15.0	0.566520
16.0	0.562379
17.0	0.558723
18.0	0.555470
19.0	0.552559
20.0	0.549938
21.0	0.547565
22.0	0.545408
23.0	0.543437
24.0	0.541631
25.0	0.539968
26.0	0.538433
27.0	0.537012
28.0	0.535692
29.0	0.534462
30.0	0.533315
31.0	0.532241
32.0	0.531235
33.0	0.530289
34.0	0.529399
35.0	0.528560
36.0	0.527767
37.0	0.527017
38.0	0.526307
39.0	0.525633
40.0	0.524992
41.0	0.524383
42.0	0.523803
43.0	0.523250
44.0	0.522721
45.0	0.522217
46.0	0.521734
47.0	0.521272
48.0	0.520829
49.0	0.520404
50.0	0.519996
51.0	0.519604
52.0	0.519227
53.0	0.518865
54.0	0.518515
55.0	0.518179
56.0	0.517854
57.0	0.517541
58.0	0.517239
59.0	0.516947

Tabelle A.2: Grundzustandsenergien E_0 der Systemvariation durch Verschiebung entlang der x -Koordinate; bei konstanter Masse m von 1.0, Kraftkonstante k von 1.0, r_{sep} von 2.0, Abstand Z von 0.0, Anzahlen nb_F von 50.0 und nb_p von 100 sowie Störungsordnung λ von 50.

X [a.u.]	E_0 [E _h]
0.0	1.751499
0.1	1.743362
0.2	1.720797
0.3	1.687871
0.4	1.648548
0.5	1.605730
0.6	1.561314
0.7	1.516505
0.8	1.472073
0.9	1.428514
1.0	1.386153
1.1	1.345204
1.2	1.305805
1.3	1.268040
1.4	1.231959
1.5	1.197581
1.6	1.164907
1.7	1.133921
1.8	1.104593
1.9	1.076885
2.0	1.050751
2.5	0.941675
3.0	0.862646
3.5	0.805565
4.0	0.763619
4.5	0.731873
5.0	0.707078
5.5	0.687166
6.0	0.670809
6.5	0.657121
7.0	0.645492
7.5	0.635485
8.0	0.626781
8.5	0.619137
9.0	0.612371
9.5	0.606338
10.0	0.600925
11.0	0.591608
12.0	0.583874
13.0	0.577350
14.0	0.571772
15.0	0.566947
16.0	0.562731
17.0	0.559017

X [a.u.]	E_0 [E _h]
18.0	0.555719
19.0	0.552771
20.0	0.550120
21.0	0.547723
22.0	0.545545
23.0	0.543557
24.0	0.541736
25.0	0.540062
26.0	0.538516
27.0	0.537086
28.0	0.535758
29.0	0.534522
30.0	0.533369
31.0	0.532291
32.0	0.531280
33.0	0.530330
34.0	0.529437
35.0	0.528594
36.0	0.527799
37.0	0.527046
38.0	0.526334
39.0	0.525657
40.0	0.525015
41.0	0.524404
42.0	0.523823
43.0	0.523268
44.0	0.522739
45.0	0.522233
46.0	0.521749
47.0	0.521286
48.0	0.520842
49.0	0.520416
50.0	0.520008
51.0	0.519615
52.0	0.519238
53.0	0.518875
54.0	0.518525
55.0	0.518188
56.0	0.517863
57.0	0.517549
58.0	0.517246
59.0	0.516954

Tabelle A.3: Grundzustandsenergien E_0 der Systemvariation durch diagonale Verschiebung zwischen x und z -Koordinate; gerundete Abstände R ; bei konstanter Masse m von 1.0, Kraftkonstante k von 1.0, r_{sep} von 2.0, Anzahlen nb_F von 50.0 und nb_p von 100 sowie Störungsordnung λ von 50.

X [a.u.]	Z [a.u.]	R [a.u.]	E_0 [E _h]
0.0	0.0	0.0	1.751499
0.1	0.1	0.1	1.743282
0.1	0.1	0.2	1.719867
0.2	0.2	0.3	1.684249
0.3	0.3	0.4	1.639867
0.3	0.3	0.5	1.589805
0.4	0.4	0.6	1.536574
0.5	0.5	0.7	1.482164
0.6	0.6	0.8	1.428127
0.6	0.6	0.9	1.375633
0.7	0.7	1.0	1.325519
0.8	0.8	1.1	1.278321
0.8	0.8	1.2	1.234321
0.9	0.9	1.3	1.193600
1.0	1.0	1.4	1.156090
1.1	1.1	1.5	1.121630
1.1	1.1	1.6	1.090002
1.2	1.2	1.7	1.060970
1.3	1.3	1.8	1.034293
1.3	1.3	1.9	1.009746
1.4	1.4	2.0	0.987117
1.8	1.8	2.5	0.896776
2.1	2.1	3.0	0.833192
2.5	2.5	3.5	0.786513
2.8	2.8	4.0	0.751009
3.2	3.2	4.5	0.723195
3.5	3.5	5.0	0.700863
3.9	3.9	5.5	0.682560
4.2	4.2	6.0	0.667297
4.6	4.6	6.5	0.654381
5.0	5.0	7.0	0.643311
5.3	5.3	7.5	0.633720
5.7	5.7	8.0	0.625332
6.0	6.0	8.5	0.617933
6.4	6.4	9.0	0.611358
6.7	6.7	9.5	0.605478
7.1	7.1	10.0	0.600188
7.8	7.8	11.0	0.591056
8.5	8.5	12.0	0.583449
9.2	9.2	13.0	0.577016
9.9	9.9	14.0	0.571504
10.6	10.6	15.0	0.566729
11.3	11.3	16.0	0.562552
12.0	12.0	17.0	0.558868

X [a.u.]	Z [a.u.]	R [a.u.]	E_0 [E _h]
12.7	12.7	18.0	0.555593
13.4	13.4	19.0	0.552664
14.1	14.1	20.0	0.550028
14.8	14.8	21.0	0.547643
15.6	15.6	22.0	0.545476
16.3	16.3	23.0	0.543497
17.0	17.0	24.0	0.541683
17.7	17.7	25.0	0.540015
18.4	18.4	26.0	0.538475
19.1	19.1	27.0	0.537049
19.8	19.8	28.0	0.535725
20.5	20.5	29.0	0.534492
21.2	21.2	30.0	0.533342
21.9	21.9	31.0	0.532266
22.6	22.6	32.0	0.531257
23.3	23.3	33.0	0.530310
24.0	24.0	34.0	0.529418
24.8	24.8	35.0	0.528577
25.5	25.5	36.0	0.527783
26.2	26.2	37.0	0.527032
26.9	26.9	38.0	0.526320
27.6	27.6	39.0	0.525645
28.3	28.3	40.0	0.525004
29.0	29.0	41.0	0.524394
29.7	29.7	42.0	0.523813
30.4	30.4	43.0	0.523259
31.1	31.1	44.0	0.522730
31.8	31.8	45.0	0.522225
32.5	32.5	46.0	0.521742
33.2	33.2	47.0	0.521279
33.9	33.9	48.0	0.520835
34.6	34.6	49.0	0.520410
35.4	35.4	50.0	0.520002
36.1	36.1	51.0	0.519610
36.8	36.8	52.0	0.519232
37.5	37.5	53.0	0.518870
38.2	38.2	54.0	0.518520
38.9	38.9	55.0	0.518183
39.6	39.6	56.0	0.517859
40.3	40.3	57.0	0.517545
41.0	41.0	58.0	0.517243
41.7	41.7	59.0	0.516950
