

A53: Numerische Integration der eindimensionalen Schrödinger-Gleichung

Gruppe:
Betreuer:

06.03.2024

In diesem Versuch wird die eindimensionale Schrödinger-Gleichung für unterschiedliche Potenziale numerisch gelöst. Die berechneten Energieeigenwerte werden mit Theoriewerten verglichen.

1 Theoretischer Hintergrund

1.1 Die eindimensionale zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

Mit der Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (1)$$

ist es möglich die Wellenfunktion beliebiger eindimensionaler Systeme zu berechnen. Dabei ist m die Masse, E die Energie und $V(x)$ das Potenzial. Der vordere Teil des DGL zweiter Ordnung beschreibt die kinetische Energie und der zweite Teil die Potenzialenergie des Teilchens.

1.2 Teilchen im eindimensionalen Kasten

Im Modell „Teilchen im eindimensionalen Kasten“ nimmt man an, dass sich ein Teilchen in eine Richtung (eindimensional) bewegen kann. In diesem Kasten ist das Potenzial bei 0 und an den Rändern des Kasten steigt es abrupt auf unendlich.[1]

Durch diese Annahmen wird die Schrödinger-Gleichung vereinfacht und die Energieeigenwerte nehmen abhängig von der Quantenzahl n Werte nach

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 \quad (2)$$

an.

1.3 Harmonischer Oszillator

Beim Modell des harmonischen Oszillators werden zwei Teilchen betrachtet, die harmonisch schwingen und somit eine rücktreibende Kraft verspüren. Diese Kraft hat die Form der potentiellen Energie

$$V = \frac{1}{2} kx^2, \quad (3)$$

welches proportional zum Quadrat der Auslenkung ist. Da das schwingende System aus zwei Teilchen besteht, wird die reduzierte Masse μ verwendet. Die Energieeigenwerte haben einen regelmäßigen Abstand von $\hbar\nu$ und bilden sich nach

$$E_\nu = \hbar\omega\left(\nu + \frac{1}{2}\right). \quad (4)$$

1.4 Doppelminimum-Potenzial

Statt eines einzelnen harmonischen Oszillators, wird nun ein System mit zwei Oszillatoren betrachtet.

$$V(x) = \frac{1}{2} \cdot \min\{(a+x)^2, (a-x)^2\} \quad (5)$$

Wie in der Gleichung (5) zu sehen, werden gelten hier jeweils nur die geringeren Potenziale.

1.5 Morse-Potenzial

Mit dem Morse-Potenzial kann die Realität der Potenzialkurve besser beschrieben werden. Das Potenzial wird anharmonisch betrachtet, wodurch berücksichtigt wird, dass Teilchen sich nicht unendlich nähern können und bei zu großem Abstand dissoziieren. [2]

$$V(x) = D_e \cdot (1 - \exp(-ax))^2 \quad (6)$$

2 Ergebnisse

2.1 Teilchen im Kasten

Bei allen Ergebnissen ist zu beachten, dass sie in atomaren Einheiten, nicht in Si-Einheiten, angegeben sind.

Tabelle 1: Vergleich von berechneten und theoretischen Energieeigenwerten im Teilchen-im-Kasten-Modell.

n	berechnet	Theorie
1	4,9348	4,9348
2	19,739	19,739
3	44,413	44,413
4	78,957	78,957
5	123,37	123,37

Die mit Gleichung (2) berechneten Werte stimmen mit den Theoriewerten überein.

Tabelle 2: Vergleich von Energieeigenwerten bei einer Kastenlänge von 1 und 2.

n	L = 2	L = 1
1	1,2337	4,9348
2	4,9348	19,739
3	11,103	44,413
4	19,740	78,957
5	30,843	123,37

Die Vergrößerung der Kastenlänge führt zur Verringerung der Energie um $\frac{1}{4}$. Wird Gleichung (2) betrachtet, sind diese Werte zu erwarten, da E antiproportional zu L^2 ist.

Tabelle 3: Vergleich von Energieeigenwerten bei einem Potenzial von 0 und 1.

n	V(x) = 1	V(x) = 0
1	5,9348	4,9348
2	20,739	19,739
3	45,413	44,413
4	79,957	78,957
5	124,37	123,37

Die Erhöhung des Potenzials um 1 führt zur Erhöhung der Energieeigenwert um ebenfalls 1.

2.2 Harmonischer Oszillator

Tabelle 4: Energieeigenwerten beim harmonischen Oszillator

ν	berechnet	Theorie
0	0,5	0,5
1	1,5	1,5
2	2,5	2,5
3	3,5	3,5
4	4,5	4,5

Nach Berechnung mit Gleichung (4) stimmen die berechneten Werte mit der Theorie exakt überein.

Tabelle 5: Integrationsabhängigkeiten beim harmonischen Oszillator

$X_{min/max}$	E	$X_{min/max}$	E
$\mp 0,5$	4,9511	∓ 6	0,5
∓ 1	1,2985	$\mp 6,5$	0,5
$\mp 1,5$	0,6889	∓ 7	0,5
∓ 2	0,5375	$\mp 7,5$	0,5
$\mp 2,5$	0,5050	∓ 8	0,5
∓ 3	0,5004	$\mp 8,5$	0,5
$\mp 3,5$	0,5000	∓ 9	0,5
∓ 4	0,5000	$\mp 9,5$	0,5
$\mp 4,5$	0,5	∓ 25	0,5
∓ 5	0,5	∓ 30	0,5
$\mp 5,5$	0,5	∓ 35	0,5

Wie in Tabelle 5 zu betrachten nehmen die Energieeigenwerte ab Abständen von 8 Bohr den Wert 0,5 an. Außerdem steigt der Energieeigenwert für geringere Abstände.

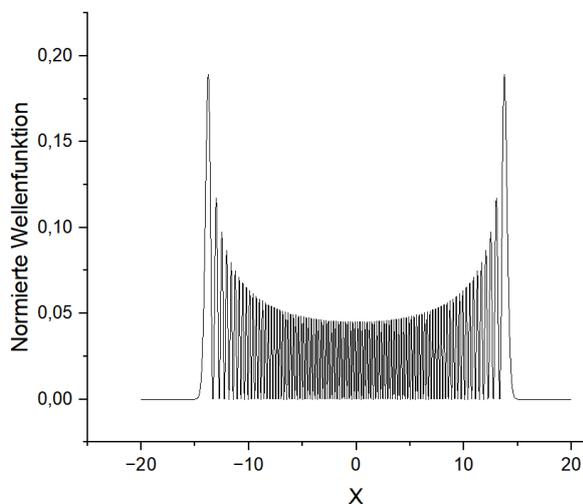


Abbildung 1: Quadrat der normierten Wellenfunktion

Zur Berechnung der Wahrscheinlichkeitsdichte wird

zunächst die Gleichung

$$N^2 \int \psi^2 d\tau = 1 \quad (7)$$

nach N aufgelöst:

$$N = \sqrt{\frac{1}{\int \psi^2 d\tau}} = 4,352 \quad (8)$$

Dieser Normierungsfaktor kann nun zur Berechnung des Quadrats der normierten Wellenfunktion (Abb. 1) genutzt werden.

Es ist zu erkennen, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte an den Stellen -13,8 und 13,8 am höchsten ist.

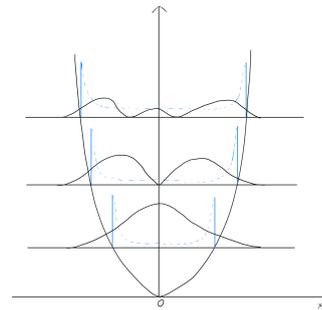


Abbildung 2: Wahrscheinlichkeitsdichte für die ersten drei Lösungen [3]

Die Wahrscheinlichkeitsdichten werden mit höherer Quantenzahlen bereiter und die maximalen Werte werden geringer, die Form bleibt ähnlich.

2.3 Doppelminimum-Potenzial

Tabelle 6: Ergebnisse Doppelminimumpotential

ν	E	ν	E
0	0,4998	19	11,131
1	0,5002	50	34,085
2	1,4963	51	34,896
3	1,503	100	76,162
4	2,4728	101	77,028
5	2,5200	200	164,97
6	3,3000	201	165,87
7	3,5751	500	442,76
8	4,3282	501	443,70
9	4,6912	1000	917,74
10	5,3754	1001	918,70
11	5,8747	2000	1882,4
12	6,5435	2001	1883,3
13	7,1193	3000	2855,2
14	7,7938	3001	2856,2
15	8,4155	4000	3832,2
16	9,1018	4001	3833,2
17	9,7549	5000	4812,0
18	10,454	5001	4813,0

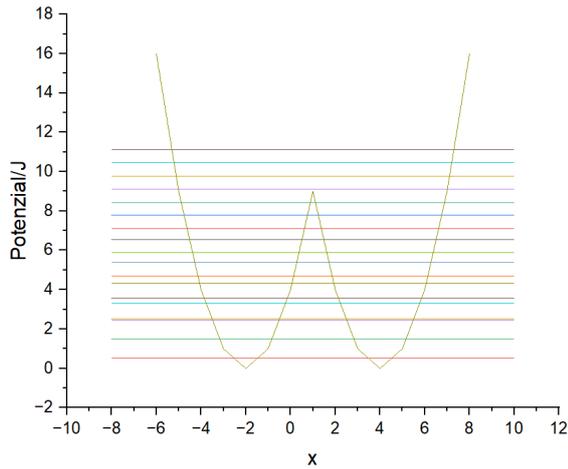


Abbildung 3: Energiewerte und Doppelminimumpotential

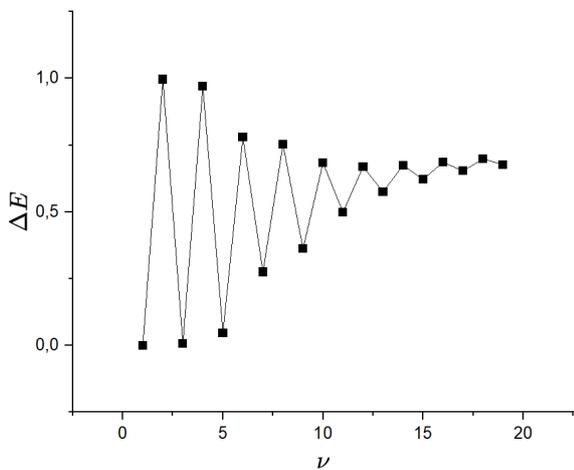


Abbildung 4: Auftragung von ΔE gegen ν

Im Graph (4) ist zu beobachten, dass sich für größere Quantenzahlen die Energiedifferenzen dem Wert 0,75 annähern. Wie in Tabelle 6 und Abbildung 5 zu sehen konvergiert diese Divergenz bei großen Quantenzahlen gegen 1. Dieses Verhalten ähnelt dem eines harmonischen Oszillators, daraus schließt sich, dass sich der Doppelte bei großen Quantenzahlen dem Einfachen annähert.

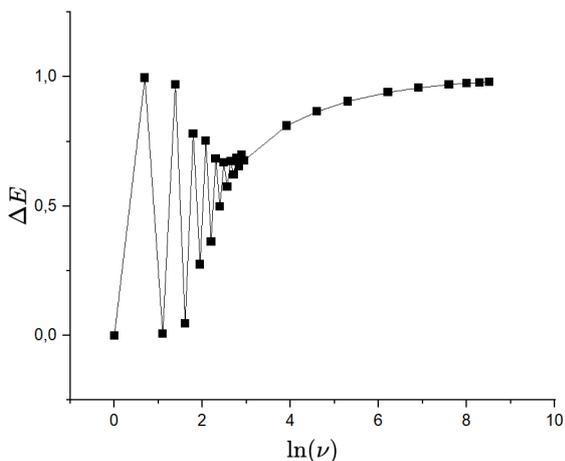


Abbildung 5: Auftragung von ΔE gegen $\ln(\nu)$

2.4 Morsepotential

Tabelle 5: harmonischer Oszillator

ν	E
0	0,5
1	1,5
2	2,5
3	3,5
4	4,5
5	5,5
6	6,5
7	7,5
8	8,5
9	9,5

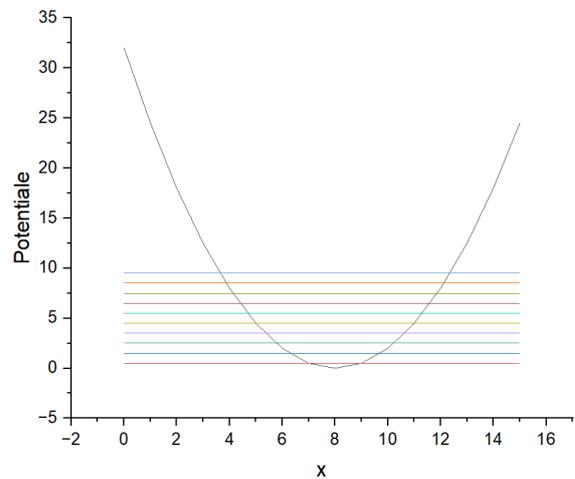


Abbildung 6: Energieniveaus und Potential vom harmonischen Oszillator

Für den harmonischen Oszillator gilt die Auswahlregel [4]

$$\Delta\nu = \pm 1. \quad (9)$$

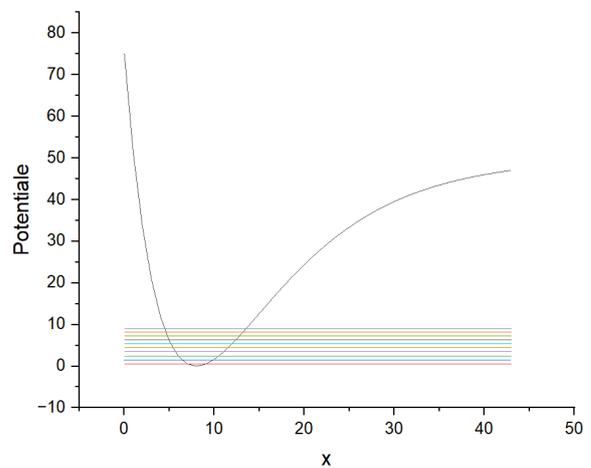


Abbildung 7: Energieniveaus und Morsepotential

Tabelle 6: Eigenwerte des Morsepotential

ν	E
0	0,4988
1	1,4888
2	2,4688
3	3,4388
4	4,3988
5	5,3488
6	6,2888
7	7,2188
8	8,1388
9	9,0488

Beim anharmonischen Oszillator werden die Abstände zwischen den Energiedifferenz mit höheren Quantenzahlen geringer. Die Auswahlregel in diesem Fall lautet[5]:

$$\Delta\nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (10)$$

3 Gute wissenschaftliche Praxis

Wissenschaftliche Integrität ist die Basis für das Vertrauen der Öffentlichkeit in die Forschung. Am KIT verpflichtet die Satzung zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis alle Mitglieder zur Einhaltung der

Grundprinzipien guter wissenschaftlicher Praxis. Hierzu zählt die Angabe aller verwendeten Hilfsmittel. Für die Erstellung dieses Protokolls wurden neben den im Literaturverzeichnis genannten Quellen folgende Hilfsmittel verwendet (Bitte ankreuzen, sofern verwendet.):

- Keine Verwendung weiterer Hilfsmittel
- Chatgpt oder äquivalente Programme:
- Altprotokolle: Gruppe 06 WS23/24
- (Vorlesungs-)Skripte:
- Nicht wissenschaftlich zitierfähige Internetquellen, z. B. Wikipedia:
- Korrektur- und sonstige Hilfen:

4 . Literatur

- (1) Atkins, P. W., *Physikalische Chemie*; VCH: 1996, S. 366.
- (2) Atkins, P. W.; de Paula, J.; Keeler, J., *Physikalische Chemie, Sechste Auflage*; Wiley-VCh: 2022, S. 572.
- (3) Wedler, G., *Lehr- und Arbeitsbuch Physikalische Chemie*; Wiley-VCH: 2019, S. 301.
- (4) Atkins, P. W., *Physikalische Chemie*; VCH: 1996, S. 537.
- (5) Wedler, G.; Freund, H.-J., *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*; Wiley-VCH: 2012, S.652.