

PR Numerische Methoden der
modernen Physik
LV-Nr. 142.780

**Bindungszustände des
Wasserstoffatoms**

Numerov-Verfahren

Werner Scholz
9426502

Juni 1997

1 Die Schrödingergleichung des Wasserstoffatoms

Das wellenmechanische, nichtrelativistische Modell Erwin Schrödingers ermöglicht es, das Wasserstoffatom mathematisch zu beschreiben und eine sehr gute Näherung für die Energieeigenwerte des Elektrons im Coulombfeld des Protons zu berechnen.

Dazu geht man von der Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t)$$

aus. Da zeitunabhängige Lösungen gesucht sind, versucht man mit einem Separationsansatz zeit- und ortsabhängige Teile zu trennen und stationäre Wellenfunktionen zu finden. Den verbleibenden ortsabhängigen Teil trennt man weiter in einen winkelabhängigen Anteil und den Radialteil, der zur Lösung des Problems herangezogen wird. Die Separation der Schrödingergleichung führt für letzteren zu folgender Differentialgleichung:

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2m}{\hbar^2} V(r) + \frac{2m}{\hbar^2} E \right) R(r) = 0 \quad (1)$$

Da es sich beim Wasserstoffatom um ein Zweikörperproblem handelt, muß für m die reduzierte Masse von Proton und Elektron eingesetzt werden. Diese ergibt sich zu $9,104 \cdot 10^{-31}$ kg. Die entsprechende Ruheenergie beträgt rund 510721 eV. Für das Potential $V(r)$ setzt man das Coulombpotential des Protons $V(r) = e_0^2/4\pi\epsilon_0 r$ ein. Die Separationskonstante l kann als Drehimpulsquantenzahl des Elektrons interpretiert werden und E als Gesamtenergie des Elektrons.

Eine genauere Untersuchung der radialen Schrödingergleichung zeigt, daß man analytische Lösungen von der Form

$$R(x) = A_l x^l L_n^{(2l+1)}(x) \exp(-x/2) \quad (2)$$

erhält. A_l ist eine Normierungskonstante, die die Interpretation von $|u_l|^2$ als Aufenthaltswahrscheinlichkeit ermöglicht, indem sie die Wellenfunktion auf 1 normiert. L sind die Laguerre-Polynome, die gemäß

$$L_n^{(m)}(x) = \sum_{k=0}^n \frac{n!}{(n-k)!} \frac{(n+m)!}{(m+k)!} \frac{(-x)^k}{k!}$$

definiert sind. Die asymptotische Lösung ist

$$R(r) \propto \exp\left(-r\sqrt{-2mE/\hbar^2}\right) . \quad (3)$$

Um die Differentialgleichung (1) einer numerischen Behandlung leichter zugänglich zu machen, formt man sie ein wenig um. Das Ziel ist es, möglichst einfache Ausdrücke zu erhalten, die etwa von der Größenordnung 1 sind, damit bei Summationen möglichst wenige Mantissenstellen verlorengehen und keine Auslöschungseffekte auftreten. Dazu wird eine neue Funktion $u_l(r) = rR(r)$ definiert und einige Summanden der daraus folgenden Differentialgleichung mit c^2 erweitert:

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2mc^2}{\hbar^2 c^2} \left(\frac{\alpha_f \hbar c}{r} - E\right)\right) u_l(r) = 0 \quad (4)$$

Als „natürliche“ Einheiten bei der Untersuchung des Wasserstoffatoms eignen sich Elektronvolt als Einheit der Energie und Nanometer als Einheit der Länge. Für mc^2 kann man somit $0.510720917212 \cdot 10^6$ eV einsetzen und $\hbar c$ ergibt sich zu $197,327054065$ eV nm. Die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante α_f hat den Wert $1/137,0359895$.

2 Das Numerov-Verfahren

Um Differentialgleichungen der Form

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + w(r)\right) u(r) = 0 \quad (5)$$

zu lösen, kann man sich des Numerov-Verfahrens bedienen. Wie auch beim Runge-Kutta Verfahren werden Differentialquotienten durch Differenzenquotienten ersetzt, der lokale Fehler ist beim Numerov-Verfahren jedoch von der Ordnung $\mathcal{O}(h^6)$ in der Schrittweite h und damit zwei Ordnungen höher als das Verfahren nach Runge-Kutta.

Vergleicht man obige Differentialgleichung mit der modifizierten radialen Schrödingergleichung (4), so findet man

$$w(r) = -\frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2mc^2}{\hbar^2 c^2} \left(\frac{\alpha_f \hbar c}{r} - E\right) .$$

Durch die Diskretisierung der möglichen Werte von $r \rightarrow r_n = n \cdot h$ in Schritte der Länge h kann man den Differentialquotienten in Gleichung (5) durch einen Differenzenquotienten ersetzen. Weiters wird die Lösung $u(r)$ in ihre Taylorreihe entwickelt und erst nach Gliedern 6. Ordnung abgebrochen.

Ebenso wird w diskretisiert durch $w(r_n) = w(r \cdot h) = w_n$. Unter Berücksichtigung der speziellen Struktur der Differentialgleichung (5) erhält man eine Rekursionsbeziehung für diskrete Werte der Lösung:

$$u_{n-1} = \frac{1}{1 + h^2 w_{n-1}/12} \left(\left(2 - \frac{10h^2}{12} w_n \right) u_n - \left(1 + \frac{10h^2}{12} w_{n+1} \right) u_{n+1} \right)$$

Die Lösung $u_n = u(r_n) = u(n \cdot h)$ findet man schrittweise mit obiger Formel, wobei man für den Iterationsanfang die asymptotische Lösung der radialen Schrödingergleichung gemäß Gleichung (3) verwendet.

Eine physikalische Randbedingung für die Wellenfunktion ist, daß sie am Ursprung regulär sein muß. Das Coulombpotential besitzt am Ursprung jedoch eine Singularität, weshalb $w(0) = w_0$ nicht ausgewertet werden kann. Dieses Problem wird umgangen indem man nur die rechte Gleichung in der Beziehung

$$\left(1 + \frac{h^2}{12} w_0 \right) u_0 = -\frac{1}{6} u_1 \delta_{l1} = \left(\left(2 - \frac{10h^2}{12} w_1 \right) u_1 - \left(1 + \frac{10h^2}{12} w_2 \right) u_2 \right) \quad (6)$$

benützt. Die numerische Auswertung des Coulombpotentials ist damit aber noch immer nicht problemlos möglich, da es natürlich immer eine Umgebung um die Singularität gibt, die den beschränkten Wertebereich der Maschinenzahlen überschreitet. Dieser Sachverhalt wird im folgenden Abschnitt näher untersucht.

Nachdem ausgehend von zwei Energien zwei Wellenfunktionen $u_n(r_n)$ berechnet wurden, kann mittels eines einfachen Newton-Verfahrens ein neuer Energieeigenwert bestimmt werden. Dazu wird die Bedingung für die Regularität der Wellenfunktion, Gleichung 6, benützt. Diese ist genau an den Nullstellen der Funktion

$$F_n^h(E_i) = \left(\left(2 + \frac{1}{6} \delta_{l1} - \frac{10h^2}{12} w_1 \right) u_1 - \left(1 + \frac{10h^2}{12} w_2 \right) u_2 \right) \quad (7)$$

erfüllt. Daraus ergibt sich folgendes Newtonverfahren

$$E_{i+1} = E_i - \frac{F_n^h(E_i)}{F_n^h(E_i) - F_n^h(E_{i-1})} (E_i - E_{i-1}) \quad ,$$

das gegen die gesuchten Energieeigenwerte des Elektrons im Wasserstoffatom konvergieren sollte.

3 Voraussetzungen und Einschränkungen

Bei der Herleitung des Numerov-Verfahrens wird vorausgesetzt, daß $w(r)$ in Gleichung (5) regulär ist. Die Singularität des Coulombpotentials am Ursprung hat jedoch zur Folge, daß dessen Auswertung schon in der Nähe der Singularität den Wertebereich der Maschinenzahlen überschreiten kann. Um dies zu verhindern, kann man das Coulombpotential des Protons modifizieren, indem das Potential in einem Bereich von der Größenordnung des Protons ($0,6 - 1,2$ fm) konstant gesetzt wird. Bei der Implementierung des Numerov-Verfahrens hat sich jedoch gezeigt, daß diese Maßnahme meist keinen Einfluß auf die Rechnungen hat, da die Schrittweite um Größenordnungen größer ist als der modifizierte Bereich des Potentials. Folglich wird das Potential nie in diesem kritischen Bereich ausgewertet.

4 Implementierung in FORTRAN

Das Programm, das die im Abschnitt 5 diskutierten Ergebnisse liefert, besteht im wesentlichen aus vier Teilen.

Zuerst werden alle frei definierbaren Parameter eingelesen und die notwendigen Konstanten festgelegt. Die Schrittweite, die für die Auswertung der Differenzenquotienten von entscheidender Bedeutung ist, kann frei festgelegt werden. Ebenso kann die Entfernung in Schritten vom Proton, die den Startpunkt der Integration darstellt und bei der die asymptotische Lösung bereits eine gute Näherung sein muß, frei vorgegeben werden. Weiters muß eine Näherung für die Elektronenenergie angegeben werden. Das Newton-Verfahren erzeugt dann immer bessere Näherungen und konvergiert (hoffentlich) gegen einen Energieeigenwert des Elektrons.

Den zweiten Teil stellt die Schleife des Newton-Verfahrens dar, das so lange versucht eine bessere Lösung zu finden, bis die vorgegebene Genauigkeit (eine bestimmte Anzahl von Stellen, die sich nicht mehr ändert) erreicht ist.

In diese Schleife ist der dritte Teil, das eigentliche Numerov-Verfahren eingebettet. Schritt für Schritt wird die Wellenfunktion (eigentlich $u_l(r) = R(r) \cdot r$, eine Lösung der Gleichung (4) des Elektrons berechnet. Einen Schritt vom Ursprung entfernt wird Gleichung (7) ausgewertet. Deren Ergebnis muß verschwinden, wenn es sich um eine am Ursprung reguläre und damit physikalisch sinnvolle Wellenfunktion handelt. Auf diese Funktion kann damit das Newton-Verfahren angewandt werden, das eine neue Näherung für den Energieeigenwert bestimmt.

Mit diesem Ergebnis wird im dritten Teil eine neue Wellenfunktion berechnet, eine weitere Näherung für den Energieeigenwert bestimmt und so

fort.

Den vierten Teil stellt die Auswertung der analytischen Lösung Gleichung (2) dar. Da das Wasserstoffatom eine analytische Lösung besitzt, bietet es natürlich die interessante Möglichkeit die numerisch gefundene mit der analytischen und numerisch ausgewerteten Lösung zu vergleichen. Um dies zu vereinfachen, werden die beiden Wellenfunktionen normiert. Für die analytische Lösung kennt man den Vorfaktor, der zu

$$\int_0^{\infty} |R(r) \cdot r|^2 dr = 1$$

führt. Damit muß nur noch die aus dem Numerov-Verfahren resultierende Lösung geeignet normiert werden. Dazu bietet es sich an, eines der numerischen Integrationsverfahren zu verwenden.

Die Trapezregel stellt eine einfache und schnelle Möglichkeit dar, das Integral über $|u_l(r)|^2$ zu bestimmen. Das in einem Durchlauf bestimmte Integral wird dann als Näherung für die nächst bessere Wellenfunktion verwendet, um diese auf 1 zu normieren.

5 Auswertung und Interpretation der Ergebnisse

5.1 Variation der numerischen Parameter

An Hand der Berechnung der 1s Grundzustandswellenfunktion (Abbildung 1) des Elektrons soll der Einfluß der verschiedenen für das Numerov-Verfahren relevanten Parameter untersucht werden. Die folgende Tabelle zeigt die, mit dem in Abschnitt 4 beschriebenen Programm, berechneten Energieeigenwerte des Elektrons im Grundzustand, wobei die mit dem exakten Wert übereinstimmenden Stellen unterstrichen sind. Die analytische Lösung liefert eine Energie von $-13,59829203$ eV.

Tabelle 1 zeigt deutlich, daß mit einer Verkleinerung der Schrittweite bei gleichbleibendem Startpunkt der Integration eine immer bessere Übereinstimmung mit dem exakten Ergebnis erreicht wird.

Der Einfluß der Ausgangspunktes des Integration ist im Vergleich zu jenem der Schrittweite nicht gravierend sofern dieser in einem Bereich liegt, in dem die Wellenfunktion bereits auf ca 10^{-4} des absoluten Maximums abgefallen ist. In Tabelle 1 kann man erkennen, daß bei 100 000 Schritten das beste Ergebnis für die kürzeste Schrittweite, das heißt den nächsten Integrationsstartpunkt erreicht wird. Der Grund dafür ist natürlich, daß bei

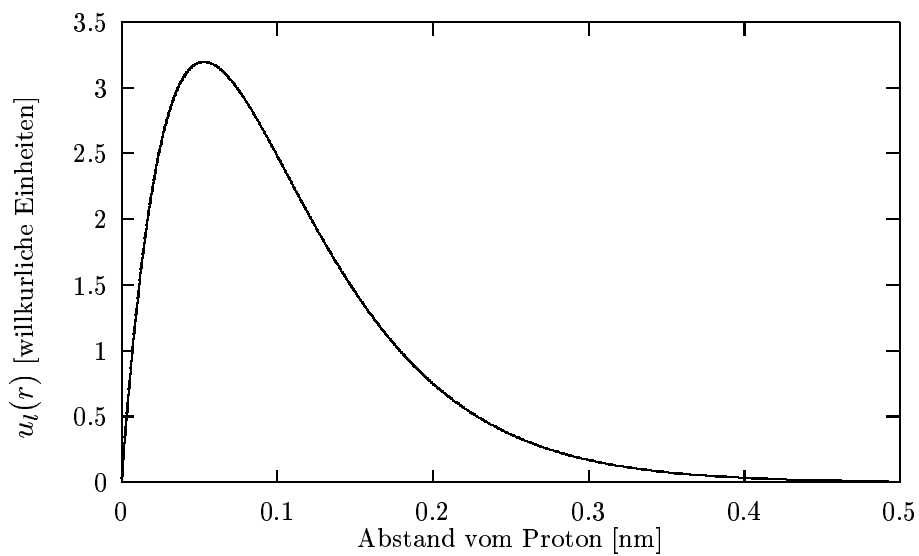


Abbildung 1: 1s Grundzustandswellenfunktion

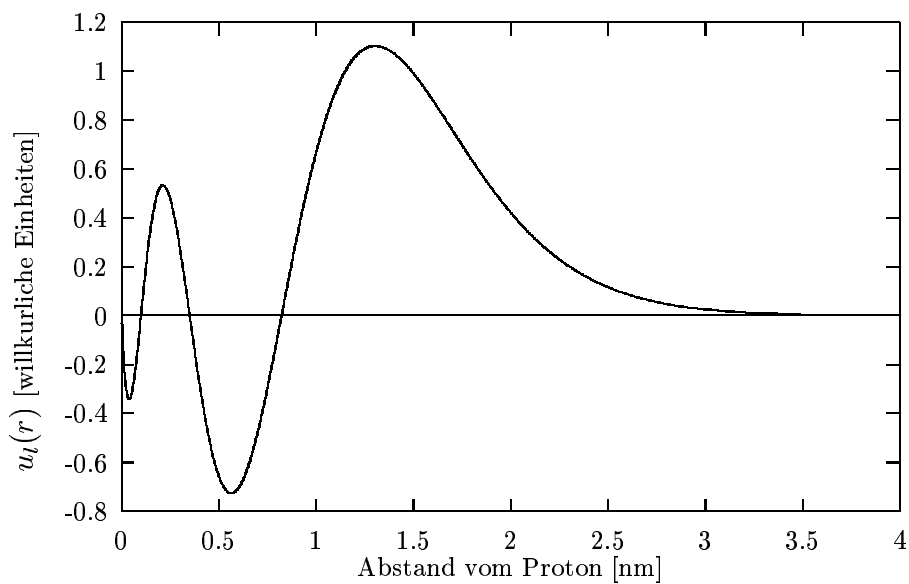


Abbildung 2: 4s Elektronenwellenfunktion

$NStart$	h [nm]	$Nstart \cdot h$ [nm]	E [eV]
1 000	0.01	10	$-13,337482103$
10 000	0.001	10	$-13,5951206519$
30 000	0.0003	9	$-13,5980027125$
100 000	0.0001	10	$-13,598259816720494442$
100 000	0.0005	50	$-13,598002712$
100 000	0.00001	1	$-13,5982917703$
300 000	0.000003	0.9	$-13,59829063$
1 000 000	0.000001	1	$-13,59829200823$
1 000 000	0.00001	10	$-13,59829201770$
30 000	0.00003	0.9	$-13,59828918$

Tabelle 1: Energieeigenwerte bei Variation des Schrittzahl $NStart$ und der Schrittweite h . Der Startpunkt der Integration liegt folglich bei $Nstart \cdot h$.

größeren Schrittweiten die „Auflösung“ geringer ist und damit die Näherung der Differentialquotienten durch Differenzenquotienten ungenauer ist.

Der Vergleich der numerisch berechneten Wellenfunktionen mit den numerisch ausgewerteten analytischen Lösungen zeigt, daß der relative Fehler im Bereich von 10^{-4} liegt.

5.2 Entartung bezüglich der Drehimpulsquantenzahl l

Wenn sich das Elektron in einem angeregten Zustand befindet, sind verschiedene Werte der Drehimpulsquantenzahl möglich. l kann Werte von 0 bis $\mathcal{N} - 1$ annehmen. Da die Schrödingergleichung (1) weder relativistische Effekte noch den Spin des Elektrons berücksichtigt, kann die Aufspaltung der Energieniveaus in Fein- und Hyperfeinstruktur nicht beobachtet werden. Die Energieeigenwerte müssen daher bezüglich der Drehimpulsquantenzahl entartet sein. Schon auf Grund von Rundungsfehlern ist nicht zu erwarten, daß die Ergebnisse tatsächlich vollkommen unabhängig von l sind. Im Rahmen der zu erwartenden Genauigkeit ist die Entartung der Energieniveaus aber gut zu erkennen, wie Tabelle 2 verdeutlicht.

5.3 Grenzen des Numerov-Verfahrens

Zustände mit niedriger Hauptquantenzahl lassen sich offenbar problemlos mit dem Numerov-Verfahren behandeln. Die erreichbare Genauigkeit ist dabei hauptsächlich durch die Leistungsfähigkeit des Computers und die Geduld des Anwenders beschränkt.

Zustand	E [eV] (numerisch)	E [eV] (exakt)
2s	-3.399467053	-3,39957300968
2p	-3.39953092	
3s	-1.51092014830	-1,51092133763
3p	-1.51092134394	
3d	-1.51092134375	
4s	-0.8498927515	-0,849893252419
4p	-0.84989325594	
4d	-0.84989325585	
4f	-0.84989325586	

Tabelle 2: Energieeigenwerte bei verschiedenen Drehimpulsquantenzahlen. Der Startpunkt der Integration wurde mit 10 nm festgelegt, die Schrittweite mit 0,0001 nm.

Bei größeren Hauptquantenzahlen zeigt sich jedoch, daß das Verfahren numerisch instabil wird und die numerischen Lösungen keine guten Näherungen mehr liefern. Am deutlichsten wird dies, wenn man die Funktion (7), deren Nullstellen mit dem Newton-Verfahren gesucht werden, untersucht. Abbildung 3.

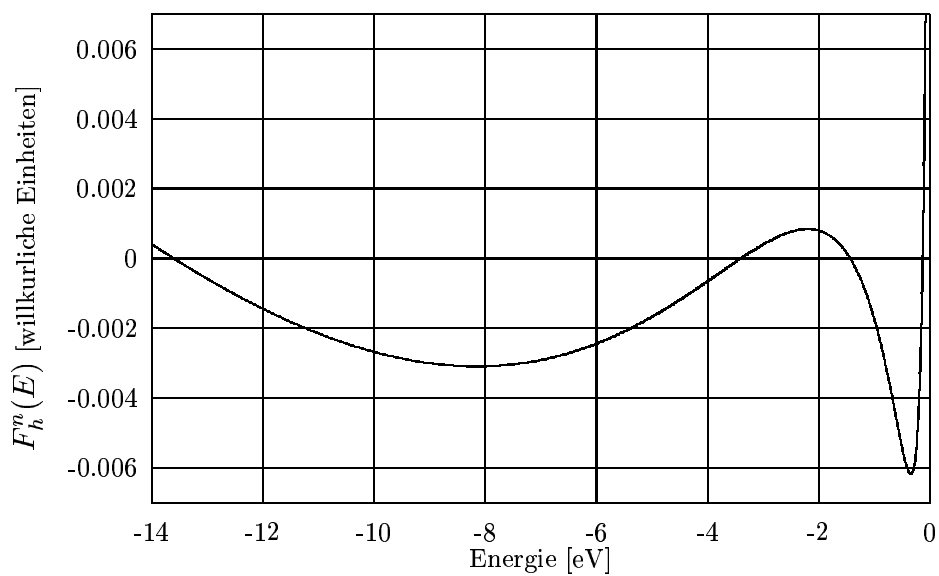


Abbildung 3: Die Nullstellen der Funktion F_h^n liefern die Energieeigenwerte, für die es reguläre Wellenfunktionen gibt. 10 000 Iterationsschritte bei einer Schrittweite von 0.0001 nm.