NUMERISCHE METHODEN IN DER PHYSIK
Dritte Übung WS 2003/2004 Matlab

Kubische Splines und die Shooting-Numerov-Methode

Darstellung der Methoden:

kubische Splines   Skriptum Kapitel 3, S. 60ff
Shooting-Numerov-Methode   Skriptum Kapitel 9, S. 279ff

Als Software für die Interpolation mit kubischen Splines eignet sich sehr gut die Matlab-Routine

`csape.m` ,

die im Skriptum auf S. 72 beschrieben ist. Die Spline-Koeffizienten für eine Interpolation der Stützpunkte ($\vec{x}$, $\vec{y}$) mittels *natürlicher Splines* erhalten Sie durch folgende Befehle:

```
pp=csape(x,y,'variational');
spline_coef=pp.coefs          % "spline_coef" beliebiger Name
```

Achtung: die Reihenfolge der Parametervektoren lautet: $\vec{d}$ $\vec{c}$ $\vec{b}$ $\vec{a}$.

Vorbereitungsaufgabe

Austesten der Matlab-Routine *csape.m* mittels des im Skriptum beschriebenen Testbeispiels S. 65.

```
Demonstration einer Interpolation der fuenf Stuetzpunkte

   x          y
--------------------
  1.0        0.2
  1.6       -0.1
  1.9       -0.6
  2.3        0.0
  2.7        0.5

mittels natuerlicher kubischer Splines.

CSAPE liefert die folgenden Koeffizienten:


1   0.2000    0.1628    0.0000   -1.8410
2  -0.1000   -1.8256   -3.3139   12.8117
3  -0.6000   -0.3547    8.2167   -8.9497
4   0.0000    1.9228   -2.5229    2.1024
```

Anwendung des Differenzenverfahrens in der Form der Shooting-Numerov-Methode zur Berechnung der Grundzustandsenergie der Elektronen im Helium-Atom auf Basis der Hartree-Theorie.

Theoretische Grundlagen

Die zwei Elektronen in der Elektronenhülle des Helium-Atoms (Kernladungszahl $Z = 2$) in seinem quantenmechanischen Grundzustand sind beide im 1s-Zustand, d. h., sie besitzen die Hauptquantenzahl $n = 1$ (K-Schale) und die Bahndrehimpulsquantenzahl $l = 0$ (s-Zustand). Die Wellenfunktion eines solchen Zustandes kann in der Form

$$\psi_{1s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{u(r)}{r} \tag{1}$$

angeschrieben werden, wobei die radialsymmetrische Funktion $u(r)$ die Normierungsbedingung

$$\int_0^\infty dr\, u^2(r) = 1 \tag{2}$$

erfüllen muß und eine Lösung der folgenden Differentialgleichung vom Schrödinger-Typ darstellt:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} u''(r) + [V(r) - E]\, u(r) = 0\,. \tag{3}$$

Die Randbedingungen für $u(r)$ lauten

$$u(0) = 0 \qquad \text{und} \qquad u(\infty) = 0\,. \tag{4}$$

Die Gleichungen (3) und (4) bilden ein *lineares, homogenes Randwertproblem (RWP) zweiter Ordnung.* Die potentielle Energie eines Elektrons im Feld des Atoms, $V(r)$, kann unter Verwendung verschiedener theoretischer Ansätze approximiert werden; der bedeutendste dieser Ansätze ist die Hartree-Theorie[1], nach der $V(r)$ in der Form

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{Ze^2}{r} + e^2 \int_{(\infty)} d^3r' \,\frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \tag{5}$$

dargestellt wird. Die Gleichung (5) ist leicht zu interpretieren: der erste Term ist die potentielle Energie des betrachteten Elektrons im Coulombfeld des Atomkerns, der zweite *Hartree-Term* beschreibt die Coulomb-Wechselwirkung des betrachteten Elektrons im Aufpunkt $\mathbf{r}$ mit einer Ladungsdichte $-e\rho(\mathbf{r})$, die sich ihrerseits aus der Zustandsdichte des "anderen" Elektrons ergibt:

$$\rho(\mathbf{r}) = |\psi_{1s}(\mathbf{r})|^2\,. \tag{6}$$

[1]Eine Einführung in dieses Thema s. z. B.: S. Raimes, *The Wave Mechanics of Electrons in Metals*, North-Holland 1970.

Aus einer Kombination der Gleichungen (1), (5) und (6) erhält man den Ausdruck

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{e^2}{4\pi}\int_{(\infty)} \frac{d^3r'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\,\frac{u^2(r')}{r'^2}\,. \tag{7}$$

Wegen der Radialsymmetrie von $u(r)$ kann man das Volumsintegral exakt als Summe zweier Einfachintegrale darstellen, und man erhält das radialsymmetrische Potential

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{e^2}{r}\int_{r'=0}^{r} dr'\, u^2(r') + e^2\int_{r'=r}^{\infty} dr'\,\frac{u^2(r')}{r'}\,. \tag{8}$$

Verwendet man nun die in der Theoretischen Festkörperphysik üblichen Einheiten (Längen in Bohr; Energien in Rydberg)[2], so hat $\hbar^2/(2m)$ genau den Wert 1 und e^2 genau den Wert 2, und man erhält für ein Elektron des Helium-Atoms ($Z=2$) aus den Gleichungen (3), (4) und (8):

$$u''(r) + \left[\frac{4}{r} - \frac{2}{r}\int_{r'=0}^{r} dr'\, u^2(r') - 2\int_{r'=r}^{\infty} dr'\,\frac{u^2(r')}{r'} + E\right] u(r) = 0 \tag{9}$$

mit den Randbedingungen (4): $u(0)=0$ und $u(\infty)=0$.

Wie man sieht, hat die obige Differentialgleichung genau die Form, die für die Anwendung der Numerov-Methode vorausgesetzt wird [s. Skriptum, Glg. (9.31)], nämlich

$$u''(r) + k(r)\,u(r) = 0 \qquad r \in [0,\infty) \tag{10}$$

mit

$$k(r) = \frac{4}{r} - \frac{2}{r}\int_{r'=0}^{r} dr'\, u^2(r') - 2\int_{r'=r}^{\infty} dr'\,\frac{u^2(r')}{r'} + E\,. \tag{11}$$

Das vorliegende Eigenwertproblem ist daher sehr gut für die Anwendung der *shooting-Numerov method* geeignet.

Die Hartree-Fock-Rechnung: ein iterativer Prozess

Wie Sie aus Glg. (9) sofort erkennen, gibt es bei dieser Rechnung ein gravierendes Problem: es kommt in den Integralen, welche das Hartree-Potential bestimmen, die Funktion $u(r)$ vor, also die Lösungsfunktion des gegebenen RWP. Ein solches Problem ist nur iterativ zu lösen, d. h. man startet die Rechnung mit einer (im Prinzip beliebigen) im Sinne von Glg. (2) normierten "Startfunktion" $u_0(r)$. Mit dieser Funktion wertet man die beiden Integrale in Glg. (11) numerisch aus. Danach berechnet man den tiefsten Energieeigenwert (Grundzustand!) und die entsprechende Eigenfunktion $u(r)$ des Helium-Elektrons mittels der *shooting-Numerov method.*
Diese Funktion wird im Sinne von Glg. (2) normiert und wird zur Berechnung eines neuen Harteepotentials verwendet usw. Dieser iterative Prozess wird solange fortgesetzt, bis die Grundzustands-Energie mit der geforderten Genauigkeit vorliegt.

[2] 1 Bohr'sche Längeneinheit = $0.529177\cdot 10^{-10}$ m; 1 Rydberg = 13.6 eV.

Wie Sie wissen, beruht die Numerov-Methode auf dem Differenzenverfahren, d.h., man teilt das Gebiet, für welches die Lösungsfunktion $u(r)$ berechnet werden soll, in n gleich breite Subintervalle ein und definiert auf diese Weise $n+1$ Stützpunkte r_i, $i = 1, \ldots, n+1$.
Nun hat man beim gegebenen Problem die Komplikation, daß die Lösungsfunktion für das nach oben offene Intervall $r \in [0, \infty)$ definiert ist. Die übliche Form, damit umzugehen, besteht darin, daß man das "∞" durch eine endliche Größe r_{max} ersetzt und die Randbedingungen für die Lösung von (9) in der Form

$$u(0) = 0 \qquad \text{und} \qquad u(r_{max}) = 0 \tag{12}$$

definiert. Man macht also bei der Behandlung des Problems (abgesehen von den Rundungsfehlern) zwei Verfahrensfehler:

- Die Einschränkung des Grundgebietes von $r \in [0, \infty)$ auf $r \in [0, r_{max}]$.
- Die Diskretisierung dieses endlichen Grundgebietes in n Subintervalle.

Es ist klar, daß diese Verfahrensfehler umso kleiner werden, je größer man r_{max} wählt und je mehr Subintervalle man in $[0, r_{max}]$ definiert.

Integrationen

Im gegebenen Problem sind (für jeden Iterationsschritt) 3 bestimmte Integrale zu berechnen, und zwar

$$\int_0^{r_{max}} dr\, u^2(r) \qquad \int_{r'=0}^{r} dr\, u^2(r') \qquad \int_{r'=r}^{r_{max}} dr'\, \frac{u^2(r')}{r'}\,, \tag{13}$$

wobei die Funktion $u(r)$ wegen der Diskretisierung nur für die Werte

$$r_i = (i-1)h \qquad \text{mit} \qquad h = \frac{r_{max}}{n} \qquad \text{und} \quad i = 1, \ldots, n+1 \tag{14}$$

bekannt ist:

$$u(r_i) \equiv u_i\,.$$

Auch die Integrale in (13) werden nur für diese Stützstellen benötigt:

$$I_i^{(1)} \equiv \int_{r'=r_1}^{r_i} dr\, u^2(r') \qquad \text{und} \qquad I_i^{(2)} \equiv \int_{r'=r_i}^{r_{n+1}} dr'\, \frac{u^2(r')}{r'}\,, \tag{15}$$

und das Normierungsintegral ist offenbar $I_{n+1}^{(1)}$.

Für die numerische Berechnung der obigen Integrale gehen Sie am besten so vor, daß Sie <u>zwei</u> Spline-Interpolationen vornehmen, und zwar für die Funktionswerte u_i^2 bzw. u_i^2/r_i:

$$\text{Splining von} \quad \left\{ r_i | u_i^2 \right\} \quad \longrightarrow \quad \text{Koeff.:} \quad a_i \quad b_i \quad c_i \quad d_i\,,$$

$$\text{Splining von} \quad \left\{ r_i | \frac{u_i^2}{r_i} \right\} \quad \longrightarrow \quad \text{Koeff.:} \quad A_i \quad B_i \quad C_i \quad D_i\,.$$

Mittels dieser Koeffizienten und mittels der im Skriptum, Abschnitt 3.2.1, definierten Interpolationsfunktion können Sie die Integrale (15) ohne Probleme auswerten:

$$I_1^{(1)} = 0\,,$$

$$I_i^{(1)} = \sum_{j=1}^{i-1} \int_{r=r_j}^{r_{j+1}} dr \left[a_j + b_j(r-r_j) + c_j(r-r_j)^2 + d_j(r-r_j)^3\right] \qquad (i=2,\ldots,n{+}1)\,.$$

Ähnlich verfahren Sie für die Integrale $I_i^{(2)}$.

Versuchen Sie, die Auswertung der obigen Integrale in Ihrem Programm so ökonomisch wie möglich durchzuführen!

Mit ökonomisch meine ich folgendes: werten Sie die Integrale von Glg. (15) nicht unabhängig voneinander aus, sondern stellen Sie einfache, rekursive Beziehungen zwischen diesen Integralen in der Form

$$I_i^{(1)} = I_{i-1}^{(1)} + \ldots \quad \text{bzw.} \quad I_i^{(2)} = I_{i+1}^{(2)} + \ldots$$

her.

Wenn Sie die Integrale berechnet und (zusammen mit der Funktion u) normiert haben, können Sie zwecks Lösung des Eigenwertproblems (10, 11) das Numerov-Programm aufrufen. Dieses (kurze) Programm finden Sie im Skriptum in den Abschnitten 9.4.1–9.4.3 genau beschrieben:
Realisieren Sie den Numerov-Code in der von Ihnen verwendeten Programmiersprache.

Strategie zur Eigenwert-Bestimmung

Die Vorgangsweise für die Eigenwertbestimmung mittels der *shooting method* kann an Hand des Abschnittes 9.4.3 im Skriptum studiert werden. Insbesondere gelten die dort definierten Anfangsbedingungen für die Numerov-Rekursion, nämlich

$$u_1 = 0 \qquad \text{und} \qquad u_2 = h$$

sowie

$$\lim_{r\to 0} k(r)u(r) = 2Z\,,$$

wobei für Z die Kernladungszahl des Helium einzusetzen ist.

Was die zweite Randbedingung betrifft, so ist das E in der Funktion (11) solange zu variieren, bis die Gleichung

$$u_{n+1} = 0$$

erfüllt ist. Mit Hilfe dieser Technik soll der Energieeigenwert des Grundzustandes, d.h. die tiefstliegende Eigenenergie, mit einer Genauigkeit von 10^{-7} Rydberg bestimmt werden.

Zusammenfassend schlage ich für dieses Problem die folgende Programmstruktur vor:

1. Auswertung der Startfunktion $u_0(r)$ an den $n+1$ Stützpunkten r_i im Intervall $[0, r_{max}]$.

2. Spline-Interpolation der Punktmengen u_i^2 und u_i^2/r_i.

3. Berechnung der Integrale $I_i^{(1)}$ und $I_i^{(2)}$.

4. Normierung der Wellenfunktion u und der Integrale $I^{(1)}$ und $I^{(2)}$.

5. Definition des Energie-Suchbereichs $E_{anf} \leq E \leq E_{end}$.

6. Schleife über Numerov-Aufrufe für verschiedene E im Suchbereich.

7. In welchem Subintervall von E findet ein Vorzeichenwechsel von u_{n+1} statt?

8. Neudefinition des Energie-Suchbereichs; zurück zu [6].

9. Wenn die Eigenenergie und die zugehörige Eigenfunktion u_i mit genügender Genauigkeit gefunden ist, ist ein Schritt der *Hartree-Iteration* erfolgreich abgeschlossen, und man kann bei [2] den nächsten Iterationsschritt beginnen.

10. Das Programm wird beendet, wenn sich die Grundzustandsenergie innerhalb von 10^{-7} Rydberg nicht mehr ändert.

Die Startparameter

- Als Startfunktion für den geschilderten iterativen Prozess eignet sich sehr gut die 1s-Wellenfunktion eines Helium-Elektrons im Grundzustand in der *independent particle approximation*, d. h., ohne Berücksichtigung einer Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Diese Startfunktion lautet
$$u_0(r) = \sqrt{32}\, r\, \mathrm{e}^{-2r}\,.$$
Die Eigenenergie des Grundzustandes eines solcherart nicht-wechselwirkenden Elektrons beträgt -4 Rydberg. Da durch die Einbeziehung einer Elektron-Elektron-Abstoßung die Bindung der Elektronen an den Heliumkern geschwächt wird, muß die Grundzustandsenergie der wechselwirkenden Elektronen *größer als -4 Rydberg sein.* Andererseits ändert die Wechselwirkung nichts am Umstand, daß die Elektronen in einem gebundenen Zustand zum Kern verbleiben, was bedeutet, daß die Eigenenergie weiter *negativ* sein muß.
Aus diesen Tatsachen ergeben sich für die Grenzwerte des Energie-Suchbereichs
$$E_{anf} = -4 \quad \text{Ry} \qquad \text{und} \qquad E_{end} < 0 \quad \text{Rydberg}\,.$$

- Wie meine Tests ergeben haben, sind die folgenden Parameterwerte für die Numerov-Rechnung ausreichend:
$$r_{max} = 6.0 \quad \text{Bohr und} \quad n = 1600\,.$$

$\boxed{\textbf{Grafische Darstellung}}$

- Zeichnen Sie eine Grafik mit der Entwicklung der Grundzustandsenergie im Laufe der Hartree-Iteration.

- Zeichnen Sie eine Grafik mit der Startfunktion $u_0^2(r)$ und mit der Eigenfunktion $u^2(r)$, die sich aus der Hartree-Iteration ergibt.
  Diskutieren Sie die Unterschiede der beiden Kurven.