

Die Inversion vom Stickstoff im Ammoniak Molekül

Florian Russold

5. September 2016

Bachelorarbeit

betreut von

Assoz.-Prof. Dr. Peter Puschnig

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Berechnung des Inversionspotentials	4
2.1	Problemstellung	4
2.2	Dichtefunktionaltheorie	5
2.3	Praktische Umsetzung	7
2.4	Ergebnisse	10
3	Berechnung der Eigenzustände und Eigenenergien	12
3.1	Problemstellung	12
3.2	Theoretische Betrachtung	12
3.3	Praktische Umsetzung	15
3.4	Ergebnisse	17
4	Berechnung der Zeitentwicklung der lokalisierten Zustände	22
4.1	Problemstellung	22
4.2	Theoretische Betrachtung	22
4.3	Praktische Umsetzung	26
4.4	Ergebnisse	28
5	Diskussion	31
5.1	Berechnung des Inversionspotentials	31
5.2	Berechnung der Eigenzustände und Eigenenergien	31
5.3	Berechnung der Zeitentwicklung der lokalisierten Zustände	33
6	Zusammenfassung	34
	Literatur	35

1 Einleitung

Das Ammoniak Molekül NH_3 besteht aus drei Wasserstoffatomen und einem Stickstoffatom. Diese sind so angeordnet, dass das Stickstoffatom an der Spitze einer regelmäßigen dreiseitigen Pyramide steht, deren Grundfläche von den drei Wasserstoffatomen gebildet wird. Betrachtet man dieses Molekül in einem kartesischen Koordinatensystem, in welchem die durch die Wasserstoffatome gebildete Basis in der x - y -Ebene liegt, dann kann sich das Stickstoffatom bei $+z$ oder $-z$ bzw. links oder rechts der Basisebene befinden. Auf Grund der Symmetrie des Moleküls sind diese zwei Konfigurationen energetisch gleichwertig und durch eine Potentialbarriere voneinander getrennt, welche aus klassischer Sicht nicht überwunden werden könnte. Betrachtet man die Situation jedoch quantenmechanisch, ermöglicht der Tunneleffekt dem N-Atom einen Übergang von der einen in die andere Konfiguration. Dieses Phänomen des Stickstoff im NH_3 Molekül, als Zweizustandssystem fand Anwendung bei der Entwicklung des Maser (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation) und der Atomuhr. Ziel der folgenden Arbeit ist die qualitative und quantitative Untersuchung der Zustände des Stickstoffatoms im Ammoniak Molekül, sowie deren zeitliche Entwicklung. Hierfür wird zuerst die Energie des NH_3 Systems in Abhängigkeit der Position des Stickstoffatoms berechnet, wobei für das betrachtete Problem nur die Änderung der potentiellen Energie in Abhängigkeit des Normalabstandes des N-Atoms von der Wasserstoffebene von Bedeutung ist. Dies wird mit numerischen Methoden auf Basis der Dichtefunktionaltheorie realisiert. In weiterer Folge, wird die eindimensionale stationäre Schrödingergleichung für das Stickstoffatom, in dem aus der DFT-Rechnung erhaltenem eindimensionalen Potential gelöst. Dafür wird die erhaltene Gleichung diskretisiert und in ein Matrixeigenwertproblem übergeführt, welches mittels Jacobiverfahren numerisch gelöst wird. Die so erhaltenen Eigenwerte und Eigenvektoren entsprechen den Energien der Zustände und deren zugehörige diskrete Wellenfunktionen. Aus den so erhaltenen Eigenzuständen können Zustände des N-Atoms, welche nur bei $+z$ oder $-z$ lokalisiert sind, konstruiert werden. Diese dienen als Ausgangszustand für die numerische Berechnung der Zeitentwicklung, welche durch das Crank-Nicolson-Verfahren realisiert wird. Die so gewonnenen Daten sollen Aussagen über die Höhe der Potentialbarriere, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Stickstoffatoms in Abhängigkeit der Inversionskoordinate z , sowie die Inversionsfrequenz ermöglichen.

2 Berechnung des Inversionspotentials

2.1 Problemstellung

Ziel dieses Abschnitts ist die Berechnung der potentiellen Energie des Stickstoffatoms im Ammoniak Molekül. Die Gesamtenergie des Systems NH_3 , welches aus drei Wasserstoffkernen, einem Stickstoffkern, sowie 10 Elektronen besteht, wird durch die stationäre Vielteilchen-Schrödingergleichung beschrieben¹:

$$\begin{aligned}
 [T_e + T_k + V_{ek} + V_{ee} + V_{kk}] \psi &= E\psi \\
 T_e &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{10} \Delta_i \\
 T_k &= -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^4 \frac{1}{m_a} \Delta_a \\
 V_{ek} &= -\sum_{a=1}^4 \sum_{i=1}^{10} \frac{Z_a}{|R_a - r_i|} \\
 V_{ee} &= \sum_{i=1}^9 \sum_{i < j}^{10} \frac{1}{|r_i - r_j|} \\
 V_{kk} &= \sum_{a=1}^3 \sum_{a < b}^4 \frac{Z_a Z_b}{|R_a - R_b|}
 \end{aligned} \tag{1}$$

Dabei beschreibt T_e die kinetische Energie der Elektronen, T_k die kinetische Energie der Kerne, V_{ek} die Coulombwechselwirkung zwischen den Kernen und den Elektronen, V_{ee} die Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen und V_{kk} die Coulombwechselwirkung zwischen den Kernen. Um das Problem zu vereinfachen wird das System in der Born-Oppenheimer Approximation behandelt, in welcher man die Atomkerne als fixiert betrachtet. Dies kann durch das große Massenverhältnis zwischen den Elektronen und den Atomkernen von mindestens 1:1836 im Fall eines Wasserstoffkerns gerechtfertigt werden. Die Kerne reagieren auf Grund der wesentlich größeren Trägheit viel langsamer auf Beschleunigungen, weshalb sie auf der Zeitskala der Elektronenbewegung in guter Näherung still stehen. Durch diese Näherung kann die kinetische Energie der Kerne in Gleichung (1) vernachlässigt werden, und die Terme der Kern-Kern Wechselwirkung reduzieren sich zu einer Konstante. Die so erhaltene Vielelektronen-Schrödingergleichung

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{10} \Delta_i - \sum_{a=1}^4 \sum_{i=1}^{10} \frac{Z_a}{|R_a - r_i|} + \sum_{i=1}^9 \sum_{i < j}^{10} \frac{1}{|r_i - r_j|} + E_0 \right] \psi = E\psi \tag{2}$$

¹Es sei angemerkt, dass hier und in der gesamten Arbeit in atomaren Einheiten gerechnet wird, wenn eine Abweichung von diesen nicht explizit angegeben wird. Energie in Hartree $E_H = 4.3597 \cdot 10^{-18} \text{J}$, Länge in Bohr $a_0 = 0.5292 \cdot 10^{-10} \text{m}$, Masse in Elektronenmassen $m_e = 9.1094 \cdot 10^{-31} \text{kg}$, Ladung in Elementarladungen $e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{C}$, Zeit in atomaren Zeiteinheiten a.t.u. = $2.4188 \cdot 10^{-17} \text{s}$.

hängt nun nur mehr von jeweils drei Ortskoordinaten der 10 Elektronen ab und enthält die Kernpositionen als Parameter. Betrachtet man das NH_3 Molekül wie zuvor in einem dreidimensionalen kartesischen Koordinatensystem, in welchem die Wasserstoffatome in der x - y -Ebene fixiert sind, kann die Energie des Systems in Abhängigkeit der Position des N-Atom, durch die Lösung von Gleichung (2) für verschiedene z -Werte von N, an diskreten Punkten berechnet werden. Es handelt sich hierbei jedoch um ein Mehrkörperproblem mit 30 Freiheitsgraden und die Lösung der dazugehörigen 30-dimensionalen partiellen Differentialgleichung ist numerisch sehr anspruchsvoll und rechenintensiv. Die Dichtefunktionaltheorie bietet hier eine äußerst elegante sowie effektive Methode um dieses Problem, der großen Anzahl an Freiheitsgraden in Molekülen und Festkörpern, zu umgehen.

2.2 Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie basiert auf zwei fundamentalen Theoremen die von Hohenberg und Kohn bewiesen wurden. Diese besagen (ohne Beweis) [1]:

1. Die Grundzustandsenergie E eines quantenmechanischen Vielelektronen-Systems ist eindeutig durch ein Funktional $E[n(\vec{r})]$ der Elektronendichte bestimmt.
2. Die Elektronendichte, welche die durch das Funktional bestimmte Energie minimiert, ist die wahre Elektronendichte des Grundzustandes.

Im Falle eines nicht entarteten Grundzustand besagt Theorem 1) also auch, dass die Grundzustandswellenfunktion eindeutig durch die Elektronendichte bestimmt ist. Der Name Dichtefunktionaltheorie stammt also daher, dass die Eigenschaften eines Systems durch Funktionale der Elektronendichte beschrieben werden können. Betrachtet man ein allgemeines Vielelektronen-System von N Elektronen in der Born-Oppenheimer Näherung, muss zur Bestimmung des Grundzustands eine Wellenfunktion gefunden werden, welche von $3N$ Koordinaten abhängt. Kohn und Sham haben jedoch gezeigt [2], dass die Elektronendichte des Grundzustands $n(\vec{r})$, auch mit Hilfe eines fiktiven Systems von nicht wechselwirkenden Elektronen erhalten werden kann. Somit ergibt sich:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (3)$$

also, durch die Summe der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der sogenannten Kohn-Sham Orbitale $\phi_i(\vec{r})$. Das Problem reduziert sich somit auf die Bestimmung einer Funktion, welche nur von drei Koordinaten abhängt. Die Theoreme von Hohenberg und Kohn machen jedoch nur eine Aussage über die Existenz eines Funktionals der Elektronendichte, welches die Grundzustandsenergie definiert, ohne eine Aussage über dessen Gestalt zu machen. Die Elektronendichte kann also nicht durch einfache Variation der Elektronendichte bis zur Findung eines Minimums bestimmt werden. Die genaue Form des Funktionals ist nicht bekannt, daher müssen gewisse Näherungen gemacht werden. Eine Möglichkeit das Funktional zu beschreiben ist durch:

$$E[n(\vec{r})] = E_{\text{known}}[n(\vec{r})] + E_{XC}[n(\vec{r})] \quad (4)$$

Dieses Funktional, setzt sich aus einem bekannten Teil E_{known} und einem unbekanntem Teil E_{XC} , welcher alle unbekanntem quantenmechanischen Effekte berücksichtigt, die nicht durch eine bekannte Form beschrieben werden können, zusammen. Die Kohn-Sham Orbitale ϕ_i sind die individuellen Wellenfunktionen der einzelnen fiktiven Elektronen, welche die in Gleichung (3) definierte Elektronendichte bestimmen. Der bekannte Teil des Energiefunktionals ist durch

$$E_{known}[n(\vec{r})] = \sum_i \int \phi_i^*(\vec{r}) \Delta \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{ion} \quad (5)$$

gegeben. Die Terme beschreiben hier die kinetische Energie der Elektronen, die Elektron-Kern Wechselwirkung, die Elektron-Elektron Wechselwirkung und die konstante Kern-Kern Wechselwirkung. Für das Unbekannte Austausch-Korrelations-Funktional gibt es keine bekannte exakte Darstellung, weshalb hier Annahmen getroffen werden müssen. Es existiert hier eine Vielzahl an Ansätzen, zur Approximationen dieses Funktionals, welche situationsbezogen mehr oder weniger erfolgreich sind. Eine Möglichkeit bietet die sogenannte local density approximation (LDA). Die Austausch-Korrelations-Energie kann für den Fall des freien homogenen Elektronengases $n(\vec{r}) = const$ exakt angegeben werden. In dieser Näherung wird die Austausch-Korrelations-Energie an jedem Ort \vec{r} durch den Wert der Austausch-Korrelations-Energie des freien Elektronengases mit der lokalen Dichte $n(\vec{r})$ angenähert. Das Zugehörige Funktional ist durch

$$E_{XC}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{unif}[n(\vec{r})] d\vec{r} \quad (6)$$

gegeben, wobei $\epsilon_{xc}^{unif}[n(\vec{r})]$ die Austausch-Korrelations-Energie des homogenen Elektronengases ist. Neben der LDA, stellt die generalisierte Gradientennäherung (GGA) eine weitere Verbesserung für E_{XC} dar, weil hier auch Informationen über die Änderung der Dichte am Ort \vec{r} einfließen [6].

Um die Elektronendichte wie in Gleichung (3) zu bestimmen, müssen die Wellenfunktionen der individuellen Elektronen ϕ_i bekannt sein. Diese werden durch die sogenannten Kohn-Sham Gleichungen [2]

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta + V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \phi_i = E_i \phi_i$$

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (7)$$

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}$$

bestimmt. Hierbei handelt es sich um einen Satz von N Gleichungen für N Elektronen. V ist dabei das Potential der fixen Atomkerne, V_H ist das Hartree-Potential und V_{XC} ist das Austausch-Korrelations-Potential, welches durch die Funktionalableitung des Austausch-Korrelations-Funktionals gegeben ist. Die Bestimmung der Elektronendichte erfolgt nun in einem iterativen Prozess in den folgenden Schritten:

1. Start mit einer initialen Elektronendichte n_I .
2. Bestimmung der Orbitale ϕ_i durch Lösung der Kohn-Sham Gleichungen (7) mit der zuvor angenommenen bzw. berechneten Elektronendichte.
3. Berechnung einer neuen Elektronendichte n_{KS} durch Gleichung (3) .
4. Vergleich der Ausgangselektronendichte n_I mit der durch die Kohn-Sham Funktionen bestimmten Elektronendichte n_{KS} . Sind Ausgangselektronendichte und neu bestimmte Elektronendichte identisch so ist die korrekte Grundzustandselektronendichte gefunden, man spricht von Selbstkonsistenz. Ist die Differenz größer als eine zuvor festgelegte Konvergenzbedingung $|n_I - n_{KS}| < \sigma$, wird aus n_I und n_{KS} eine neue Ausgangselektronendichte konstruiert und die Iteration beginnt von vorne.

Der erste Ausgangswert für die Elektronendichte muss geschätzt werden. Für die Aktualisierung der Elektronendichte im 4. Schritt gibt es wieder verschiedene Methoden, die an das vorliegende Problem angepasst werden müssen. Auch die Konvergenzbedingung kann an die gewünschte Genauigkeit angepasst werden, wobei der Methode auf Grund der getroffenen Annahmen und Näherungen jedoch Grenzen gesetzt sind.

2.3 Praktische Umsetzung

Zur praktischen Umsetzung der in Kapitel 2.2 beschriebenen Methode wird die in Wien entwickelte Software VASP (vienna ab initio simulation package) verwendet. VASP ist ein umfangreiches Softwarepaket zur numerischen Berechnung von Lösungen der Vielteilchen-Schrödingergleichung mit Methoden der Dichtefunktionaltheorie [3, 4]. Es bietet auch andere Methoden sowie zahlreiche weiterführende Möglichkeiten zur Berechnung von Eigenschaften von Molekülen und Festkörpern. Auf die genauere Funktionsweise der Software wird hier allerdings nicht eingegangen. Ziel dieses Abschnitts ist, wie zuvor schon erwähnt, die Berechnung der Gesamtenergie des NH_3 Systems, in Abhängigkeit der relativen Lage des N-Atoms zur von den H-Atomen gebildeten Basis. VASP benötigt dafür eine Reihe von Input Daten, welche als spezielle Textfiles vorliegen müssen und die Vorgaben für die Berechnung beinhalten. Für die folgende Berechnung werden die meisten Inputdaten allerdings bei den Standardeinstellungen belassen. Wichtig sind das INCAR File, welches festlegt welche Art von Berechnung wie durchgeführt werden soll, sowie einige Details über die verwendeten Methoden und Parameter enthält und das POSCAR File, welches Informationen über die beteiligten Atome sowie deren Anordnung enthält. Abbildung 1 zeigt ein Beispiel eines verwendeten POSCAR-Files. Zeile 1 enthält den Namen des Systems. In den Zeilen 2-5 wird eine Einheitszelle definiert, wobei Zeile 2 einen Skalenfaktor bzw. die Gitterkonstante angibt und in den Zeilen 3-5 die drei Basisvektoren definiert werden, welche die Einheitszelle aufspannen. Obwohl hier nur ein isoliertes Molekül betrachtet wird, ist die Angabe der Einheitszelle notwendig, da VASP mit periodischen Randbedingungen arbeitet. Zeile 6 gibt an wie viele Atome von welchem Typ beteiligt sind, in diesem Fall 1 N und 3 H. Der zweite

```

1 NH3
2 1.0000000000000000
3 8.0000000000000000 -13.8564064605509998 0.0000000000000000
4 8.0000000000000000 13.8564064605509998 0.0000000000000000
5 0.0000000000000000 0.0000000000000000 16.0000000000000000
6 1 3
7 Selective dynamics
8 Direct
9 0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000 F F F
10 -0.0600000000000000 -0.0600000000000000 0.0200000000000000 T T F
11 -0.0000000000000000 0.0600000000000000 0.0200000000000000 T T F
12 0.0600000000000000 -0.0000000000000000 0.0200000000000000 T T F

```

Abbildung 1: POSCAR-File

```

SYSTEM = NTCDA-gas-phase

ISTART = 0
NWRITE = 2
PREC = Normal
ISPIN = 1

Number of SCF cycles are left at their default values

EDIFF = 1.E-06
EDIFFG = -1E-02
NELMIN = 4
NSW = 100
IBRION = 3
POTIM = 0.05
SMASS = 0.4

ISMEAR = 1
SIGMA = 0.2
LREAL=.FALSE.
VOSKOWN = 1

Mixing tags are left at their default values

LWAVE = .FALSE.
LCHARG = .TRUE.
LELF = .FALSE.
LVTOT = .FALSE.

```

Abbildung 2: INCAR-File

Teil des POSCAR File gibt die Position der beteiligten Atomkerne an, wobei die Option „direct“ in Zeile 8 die Ortsangabe in fraktionellen Koordinaten der oben definierten Basisvektoren aktiviert. Die Reihenfolge der in den Zeilen 9-12 angegebenen Ortskoordinaten entspricht der in Zeile 6 angegebenen Reihenfolge der Atomtypen. Dies bedeutet zum Beispiel, dass sich das Stickstoffatom bei (0,0,0) befindet. Die in Zeile 7 aktivierte Option „selectiv dynamics“ ermöglicht die Fixierung individueller Atome in bestimmten Koordinatenrichtungen. Bei der ionischen Relaxation, in welcher die Kernpositionen bis zur Findung eines Energieminimums variiert werden, bleiben die Kernkoordinaten für welche „selectiv dynamics“ F (false) gewählt wurde festgehalten. Für die Berechnung werden die Einstellungen so gewählt, dass der relative Normalabstand des Stickstoffatoms (F,F,F) zu der von den Wasserstoffatomen (T,T,F) gebildeten Ebene konstant bleibt und manuell angepasst wird. Die Position der Wasserstoffatome innerhalb dieser Ebene wird dynamisch angepasst. Die angegebenen Positionen dienen hier nur als geschätzte Ausgangsposition. Abbildung 2 zeigt das verwendete INCAR-File, welches im Verlauf der Berechnungen nicht verändert wurde. Im Folgenden werden die wichtigsten Parameter und Einstellungen kurz beschrieben:

- ISTART=0 : Die Berechnung startet von Null und es werden keine Ausgangswellenfunktionen in Form eines WAVECAR-Files benutzt
- ISPIN=1 : Beschränkung auf nicht-magnetische Lösungen
- EDIFF=1.E-06 : Konvergenzbedingung für die Energie im elektronischen Berechnungszyklus
- EDIFF=-1E-02 : Konvergenzbedingung für die Kräfte im ionischen Berechnungszyklus
- IBRON=3 : Bestimmt die Art und Weise, in welcher die Position der Ionen nach einem Zyklus korrigiert wird, in diesem Fall gedämpfte Relaxation mit den in POTIM und SMASS festgelegten Dämpfungsparametern

Parameter und Optionen, die nicht im INCAR-File berücksichtigt werden, sind auf Standardeinstellungen gesetzt. Nach Abschluss der Voreinstellungen werden die Berechnungen gestartet. Der einzige für die weiteren Zwecke interessante Rückgabewert des Programms ist die Gesamtenergie des Systems für ein spezielles POSCAR-File. Die einzigen Einstellungen, welche im Verlauf der Berechnung geändert werden, sind die im POSCAR-File dritten Ortskoordinaten der Wasserstoffatome, was dem relativem Abstand z , der Wasserstoffebene vom Stickstoff im Ursprung entspricht. Der Prozess der Berechnung besteht also darin, ausgehend von $z = 0\text{\AA}$ ² die Gesamtenergie zu berechnen, die Werte im POSCAR-File anzupassen, sodass z um 0.02\AA erhöht wird und die Gesamtenergie erneut zu berechnen. So wird sukzessive die Gesamtenergie in Abhängigkeit von z berechnet. Die Änderung der Gesamtenergie mit z entspricht der Änderung der potentiellen Energie des Stickstoffatoms mit z .

²Hier werden die Länge in \AA und die Energie in eV angegeben, da VASP die Werte in eV ausgibt

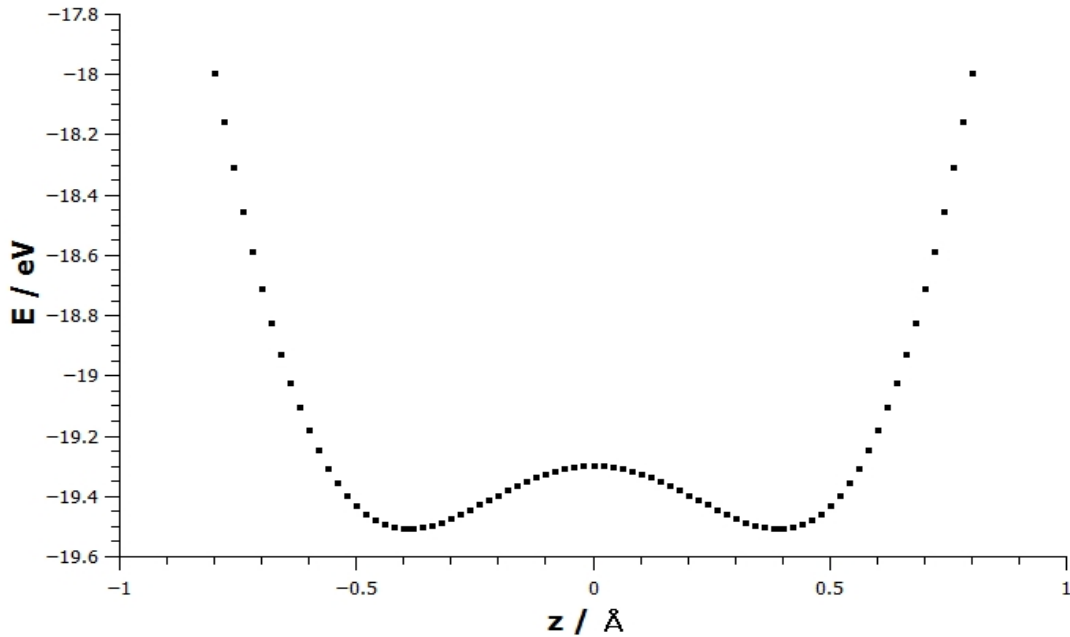


Abbildung 3: Potentielle Energie des Stickstoff im Ammoniak Molekül in Abhängigkeit der Inversionskoordinate z .

2.4 Ergebnisse

Das in Kapitel 2.3 besprochene Prozedere für die Berechnung des Potentials wurde mit z Werten von 0.00Å bis 0.80Å in 0.02Å Schritten durchgeführt. Zusätzlich wurden noch ein paar zusätzliche Punkte aufgenommen, um das Energieminimum genauer zu bestimmen. Das berechnete Potential ist in Abbildung 3 dargestellt. Auf Grund der Symmetrie des Ammoniak Moleküls muss die potentielle Energie des N-Atoms bei positiven und negativen Werten für z identisch sein. Der nur für positive Werte von z berechnete Potentialverlauf wird daher einfach gespiegelt und es ergibt sich ein Doppelmuldenpotential. Da jedes System gegen ein Minimum seiner Energie strebt befindet sich das Stickstoffatom im stabilen stationären Grundzustand des NH_3 Moleküls entweder im linken oder rechten Minimum bei $|z|=0.39\text{Å}=0.7370a_0$. Da das Potential, welches in dieser Form nur an diskreten Punkten bekannt ist, für die Weiterverwendung in der Schrödingergleichung unhandlich ist, wurde es noch linear interpoliert, wobei die Lücken zwischen zwei benachbarten Punkten durch eine lineare Funktion approximiert wurden. Zusätzlich wurde der Nullpunkt der Energie in das Minimum des Potentials verschoben, da der absolute Wert des Potentials für die folgenden Berechnungen keine Rolle spielt³.

³Das Potential wurde auch in atomare Einheiten Umgerechnet, $E_{\text{H}}=27.2114\text{eV}$, $a_0=0.5292\text{Å}$.

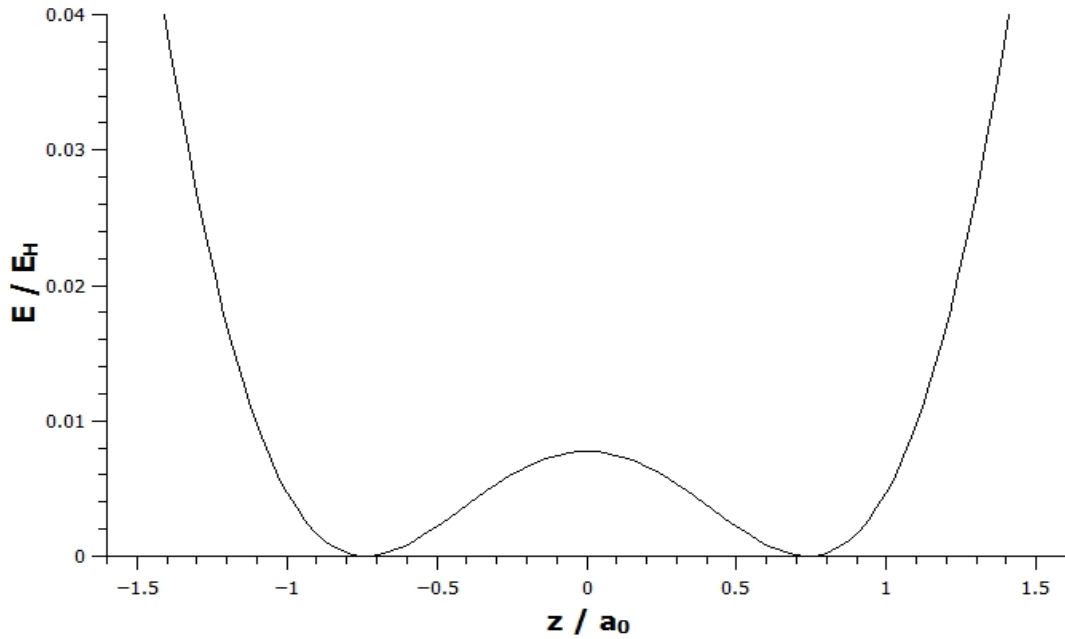


Abbildung 4: Lineare Interpolation der von VASP zurückgegeben Potentialdaten aus Abbildung 3, wobei der Energienullpunkt auf das Energieminimum gesetzt wurde.

Das Endergebnis der Potentialberechnung ist in Abbildung 4 dargestellt. Die Werte werden hier wieder in atomaren Einheiten angegeben. Nun lässt sich auch die Höhe der Potentialbarriere, welche die zwei möglichen Konfigurationen des Stickstoffatoms voneinander trennt, berechnen. Die Höhe der Potentialbarriere (Differenz zwischen lokalem Maximum bei $z = 0$ und den Minima) $|V(0.000) - V(0.7370)|$ beträgt $0.007725 E_H$.

3 Berechnung der Eigenzustände und Eigenenergien

3.1 Problemstellung

Ziel dieses Abschnitts ist die numerische Berechnung der Wellenfunktionen, sowie der zugehörigen Eigenenergien, der energetisch tiefst gelegenen Zustände des Stickstoffatoms, im in Kapitel 2 berechneten Doppelmuldenpotential. Das Stickstoffatom im eindimensionalen Potential $V(z)$ (Abbildung 4), welches in interpolierter Form Kapitel 2 entnommen wird, wird beschrieben durch die eindimensionale Schrödingergleichung.

$$\hat{H}\psi(z) = \left[-\frac{1}{2M_r} \frac{d^2}{dz^2} + V(z) \right] \psi(z) = E\psi(z) \quad (8)$$

Dabei ist \hat{H} der Hamiltonoperator des Systems und

$$M_r = \frac{3m_H m_N}{3m_H + m_N} \quad (9)$$

ist die reduzierte Masse für die Inversionsbewegung des N-Atoms im NH_3 Molekül. Dieses Operatoreigenwertproblem kann auf einem diskreten Satz von Punkten mithilfe eines finiten-Differenzen-Ansatzes in ein Matrixeigenwertproblem übergeführt werden und soll mittels Jacobiverfahren gelöst werden.

3.2 Theoretische Betrachtung

Der erste Schritt zur numerischen Behandlung der Schrödingergleichung ist die Definition eines endlichen Intervalls $[a, b]$, auf welchem das Potential $V(z)$ definiert ist. Außerhalb dieses Intervalls wird das Potential als unendlich groß angenommen. Die Stetigkeitsbedingungen an die Wellenfunktionen fordern so, dass ψ an den Intervallgrenzen a und b verschwinden muss $\psi(a) = \psi(b) = 0$. Das Intervall wird nun in N gleich große Teilintervalle der Länge $h = \frac{|b-a|}{N}$ zerlegt. Gleichung (8) wird nun nur an den Punkten

$$z_n = a + n \cdot h \quad : \quad n = 1, \dots, N - 1 \quad (10)$$

betrachtet. Die in Gleichung (8) vorkommende zweite Ableitung wird durch eine finite-Differenzen-Näherung

$$\frac{d^2}{dz^2} \psi(z_n) = \frac{\psi(z_{n+1}) - 2\psi(z_n) + \psi(z_{n-1}))}{h^2} \quad (11)$$

umformuliert. Wird Gleichung (11) in Gleichung (8) eingesetzt, führt das zu einem Satz von $N - 1$ Gleichungen.

$$-\frac{1}{2M_r} \frac{\psi(z_{n+1}) - 2\psi(z_n) + \psi(z_{n-1}))}{h^2} + V(z_n)\psi(z_n) = E\psi(z_n) \quad : \quad n = 1, \dots, N - 1 \quad (12)$$

Dabei handelt es sich um ein lineares, homogenes Gleichungssystem mit $N-1$ unbekanntem $\psi(z_n) = \psi_n$, welches in Matrixschreibweise die Form einer Matrix-Eigenwertgleichung annimmt.

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{M_r h^2} + V_1 & -\frac{1}{2M_r h^2} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ -\frac{1}{2M_r h^2} & \frac{1}{M_r h^2} + V_2 & -\frac{1}{2M_r h^2} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2M_r h^2} & \frac{1}{M_r h^2} + V_3 & -\frac{1}{2M_r h^2} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \frac{1}{M_r h^2} + V_{N-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ \psi_{N-1} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ \psi_{N-1} \end{pmatrix} \quad (13)$$

Die Wellenfunktionen an den Punkten z_n als Vektoren, sowie deren zugehörige Energiewerte E können nun durch Lösung des Eigenwertproblems

$$\hat{A}\vec{\psi} = E\vec{\psi} \quad (14)$$

bestimmt werden. Dazu wird hier das sogenannte Jacobiverfahren verwendet. Liegt eine hermite'sche $(N-1) \times (N-1)$ Matrix \hat{A} vor, so existiert immer eine unitäre Matrix \hat{U} , welche die Matrix \hat{A} auf Diagonalform \hat{D} transformiert.

$$\hat{D} = \hat{U}^{-1}\hat{A}\hat{U} \quad (15)$$

Dabei sind \hat{U} und $\hat{U}^{-1} = (\hat{U}^*)^T$ unitäre Matrizen für die gilt $\hat{U}(\hat{U}^*)^T = \hat{I}$. Die Besonderheit der unitären Transformation ist, dass sie die Eigenwerte der Matrix \hat{A} unverändert lässt. Die Diagonalelemente der Matrix \hat{D} entsprechen also den Eigenwerten der Matrix \hat{A} . Die Spaltenvektoren einer unitären Matrix $\hat{U} = (\vec{u}_1, \vec{u}_2, \dots, \vec{u}_{N-1})$, welche Gleichung (15) erfüllt, entsprechen den Eigenvektoren von \hat{A} . Das reelle Analogon einer hermite'schen Matrix ist eine orthogonale Matrix, für welche die Existenz einer Diagonalform ebenfalls garantiert ist, die durch eine orthogonale Transformation (reelles Analogon zur unitären Transformation) erreicht werden kann. Da im vorliegenden Eigenwertproblem (Gleichung (13)) eine reelle symmetrische Matrix auftritt, beschränkt sich die folgende Diskussion auf orthogonale Transformationen.

Das Prinzip des Jacobiverfahrens ist, sich durch sukzessive orthogonale Transformationen einer Diagonalmatrix anzunähern. Da wie zuvor erwähnt eine unitäre bzw. orthogonale Transformation das Spektrum einer Matrix unverändert lässt, können durch spezielle orthogonale Transformationen beliebige Nebendiagonalelemente zum Verschwinden gebracht werden. Eine dafür geeignete Transformation ist die sogenannte Givens-Rotation. Dabei handelt es sich um eine Rotation um den Winkel ϕ in einem zweidimensionalen Unterraum eines n -dimensionalen Raums. Die dazugehörige orthogonale

Matrix ist in Gleichung (16) angegeben.

$$\hat{U}_k(i, j, \phi) = \begin{pmatrix} 1 & & 0 & & 0 & & 0 \\ & \ddots & \vdots & & \vdots & & \\ 0 & \dots & \cos \phi & \dots & -\sin \phi & \dots & 0 \\ & & \vdots & & \vdots & & \\ 0 & \dots & \sin \phi & \dots & \cos \phi & \dots & 0 \\ & & \vdots & & \vdots & \ddots & \\ 0 & & 0 & & 0 & & 1 \end{pmatrix} \quad (16)$$

Wählt man den Winkel ϕ so, dass durch Transformationen der Form

$$\begin{aligned} \hat{A}^{(1)} &= \hat{U}_0^{-1} \hat{A} \hat{U}_0 \\ \hat{A}^{(2)} &= \hat{U}_1^{-1} \hat{U}_0^{-1} \hat{A} \hat{U}_0 \hat{U}_1 = \hat{U}_1^{-1} \hat{A}^{(1)} \hat{U}_1 \\ &\vdots \\ \hat{A}^{(k+1)} &= \hat{U}_k^{-1} \hat{U}_{k-1}^{-1} \dots \hat{U}_0^{-1} \hat{A} \hat{U}_0 \dots \hat{U}_k \hat{U}_{k-1} = \hat{U}_k^{-1} \hat{A}^{(k)} \hat{U}_k \end{aligned} \quad (17)$$

iterativ in jedem Schritt das betragsmäßig größte Nebendiagonalelement a_{ij} eliminiert wird, so nimmt die Summe S^k der Beträge aller Nebendiagonalelemente

$$S^k = \sum_{i=1}^{N-2} \sum_{j=i+1}^{N-1} 2|a_{ij}| \quad (18)$$

mit jedem Schritt ab.

$$S^{k-1} > S^k \quad (19)$$

Daraus folgt:

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \hat{A}^k = \hat{D} \quad (20)$$

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \prod_0^k \hat{U}_k = \hat{U} \quad (21)$$

Ist die Summe S^k in Gleichung (18) kleiner als eine zuvor festgelegte Konvergenzschranke, wird die Iteration abgebrochen, und die Approximationen der Eigenwerte und Eigenvektoren sind durch

$$E_i = D_{ii} \quad (22)$$

und

$$\vec{\psi}_i = \vec{u}_i \quad \text{mit} \quad \hat{U} = (\vec{u}_1, \vec{u}_2, \dots, \vec{u}_N) \quad (23)$$

gegeben.

3.3 Praktische Umsetzung

Die in Kapitel 3.3 beschriebenen Verfahren werden in der Programmiersprache C++ realisiert. Da das Potential aus Kapitel 2 nur zwischen $-1,5117 a_0$ und $1,5117 a_0$ definiert ist, wird auch das Intervall, auf dem die Schrödingergleichung numerisch gelöst werden soll, dementsprechend gewählt. Außerhalb dieser Grenzen wird das Potential als unendlich groß angenommen. Die reduzierte Masse des Stickstoffatoms beträgt nach Gleichung (9), mit den Massen des Stickstoff und Wasserstoffatoms von $m_N = 25532.65m_e$ und $m_H = 1837.47m_e$, $M_r = 4533.62m_e$. Es werden also die in 3.2 besprochenen Parameter wie folgt festgelegt.

- $a = -1.5117 a_0$
- $b = 1.5117 a_0$
- $M_r = 4533.62 m_e$
- $N = 500$

Der erste Schritt in der numerischen Berechnung besteht in der Generierung der in Gleichung (13) angegebenen Matrix. Dabei wird ausgenutzt, dass es sich um eine tridiagonale $(N - 1) \times (N - 1)$ Matrix handelt, bei der alle Elemente abseits der Hauptdiagonalen und den zwei benachbarten Nebendiagonalen gleich Null sind. Außerdem sind alle Nebendiagonalelemente identisch.

```
vector< vector<double> > > A;  
vector< vector<double> > > U;  
create_matrix(a,b,N,m,P,A); // P = Potentialdaten  
create_identity(N,U);
```

Nach der Erzeugung dieser Matrix \hat{A} mit Hilfe der Potentialdaten aus Kapitel 2 und einer $(N - 1) \times (N - 1)$ Eineheitsmatrix \hat{U} , welche in weiterer Folge das Produkt aller Transformationsmatrizen bis k (siehe Gleichung (17)) enthalten soll, wird \hat{A} in den folgenden Schritten diagonalisiert:

1. Systematische Suche nach dem betragsmäßig größtem Nebendiagonalelement der Matrix \hat{A} und Rückgabe der Indizes p und q dieses Elements. Auf Grund der Symmetrie der Matrix \hat{A} , welche auch nach der Anwendung einer Transformation erhalten bleibt, reicht es, das obere Dreieck der Matrix zu durchsuchen.

```
double max=0;  
int p,q;  
for(int i=0; i<A.size()-1; i++) {  
    for(int j=i+1; j<A.size(); j++) {  
        if(max<abs(A[i][j])) {  
            p=i;  
            q=j;  
            max=abs(A[i][j]); } }  
}
```

2. Berechnung des Winkel ϕ , durch welchen, mit der in Gleichung (16) beschriebenen Transformation, das Element a_{pq} zum Verschwinden gebracht wird.

```
double phi;
if(A[p][p]!=A[q][q]) {
    phi=0.5*atan(2*A[p][q]/(A[p][p]-A[q][q]));
}
else {
    phi=pi/4;
}
```

3. Anwendung der in Gleichung (16) bzw. (17) beschriebenen Transformation mit dem zuvor berechneten Winkel ϕ und den Indizes p, q . Auf Grund der Struktur der in (16) gegebenen Transformationsmatrix werden durch die Transformation nur die Spalten p und q sowie die Zeilen p und q der Matrix \hat{A} verändert.

```
vector<vector<double> > B;
B=A;
B[p][p]=A[p][p]*cos(phi)*cos(phi)+2*A[p][q]*cos(phi)*sin(phi)
+A[q][q]*sin(phi)*sin(phi);
B[q][q]=A[q][q]*cos(phi)*cos(phi)-2*A[p][q]*cos(phi)*sin(phi)
+A[p][p]*sin(phi)*sin(phi);
B[p][q]=A[p][q]*(cos(phi)*cos(phi)-sin(phi)*sin(phi))
+(A[q][q]-A[p][p])*cos(phi)*sin(phi);
B[q][p]=B[p][q];
for(int i=0; i<A.size(); i++) {
    if(i!=p && i!=q) {
        B[i][p]=A[i][p]*cos(phi)+A[i][q]*sin(phi);
        B[i][q]=A[i][q]*cos(phi)-A[i][p]*sin(phi);
        B[p][i]=B[i][p];
        B[q][i]=B[i][q];
    }
}
A=B;
```

4. Anwendung der Transformation \hat{U}_k auf \hat{U} ausgehend von einer $(N - 1) \times (N - 1)$ Einheitsmatrix, zur sukzessiven Näherung der orthogonalen Transformationsmatrix, welche die Einheitsvektoren enthält (siehe Gleichung (21)). Hier verändern sich auf Grund der Symmetrie der Matrizen nur die p -te und q -te Spalte der Matrix \hat{U} .

```
vector< vector<double> > C;
C=U;
for(int i=0; i<U.size(); i++) {
    U[i][p]=C[i][p]*cos(phi)+C[i][q]*sin(phi);
```



```

U[i][q]=C[i][q]*cos(phi)-C[i][p]*sin(phi);
}

```

5. Berechnung der Summe S aller Nichtdiagonalelemente, wie in Gleichung (18). Ist diese kleiner als die Konvergenzschranke von 10^{-15} , ist das Verfahren beendet.

```

double sum=0;
for(int i=0; i<A.size()-1; i++) {
    for(int j=i+1; j<A.size(); j++) {
        sum=sum+2*abs(A[i][j]);
    }
}
if(sum<1.0E-15) {
    convergence=true;
    break;
}

```

Nach dem Erreichen einer hinreichend genauen Näherung einer Diagonalform von \hat{A} , sowie einer Näherung der Matrix \hat{U} (Gleichung (20), (21)) werden die Diagonalelemente a_{ii} sowie die Spaltenvektoren $(\vec{u}_1, \vec{u}_2, \dots, \vec{u}_N)$ in Vektoren abgespeichert und mit Hilfe des Bubble-Sort Algorithmus sortiert. Die Eigenwerte mit der niedrigsten Energie sowie die zugehörigen Eigenvektoren, werden letztendlich vom Programm ausgegeben.

3.4 Ergebnisse

Für die in Gleichung (8) beschriebene Schrödingergleichung des Stickstoffatoms lieferte das in Kapitel 3.3 besprochene Programm die folgenden Lösungen. Wie in Tabelle 1 bzw. Abbildung 7 zu sehen ist, treten die Energie-Eigenwerte in Paaren auf, welche relativ zum Abstand zwischen den Paaren, sehr nahe beieinander liegen. Diese korrespondieren zu je einem symmetrischen und antisymmetrischen Zustand, welche durch die in Abbildung 5 und 6 dargestellten Wellenfunktionen beschrieben werden. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da der Hamiltonoperator aus Gleichung (8)

$$\hat{H} = -\frac{1}{2m_N} \frac{d^2}{dz^2} + V(z) \quad (24)$$

Tabelle 1: Niedrigste Energiewerte des Stickstoffatoms in NH_3

Eigenwerte	Energie / E_H
E_0	$2.3134 \cdot 10^{-3}$
E_1	$2.3221 \cdot 10^{-3}$
E_2	$6.2359 \cdot 10^{-3}$
E_3	$6.5874 \cdot 10^{-3}$
E_4	$9.0328 \cdot 10^{-3}$
E_5	$10.7790 \cdot 10^{-3}$

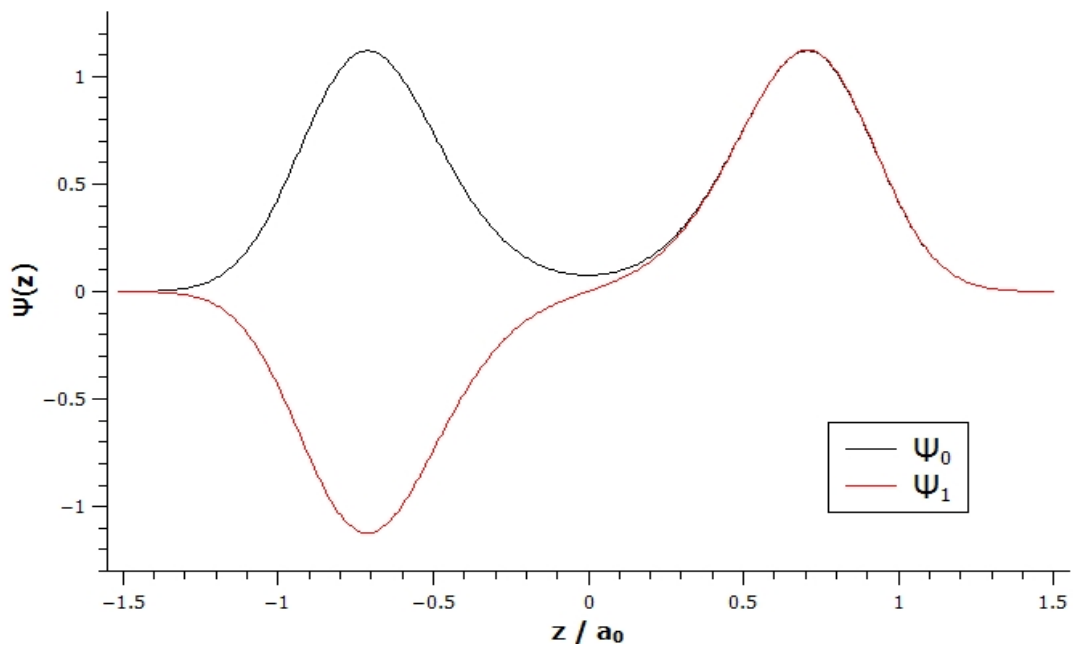


Abbildung 5: Symmetrische und antisymmetrische Wellenfunktion ψ_0 und ψ_1 zu E_0 bzw. E_1 .

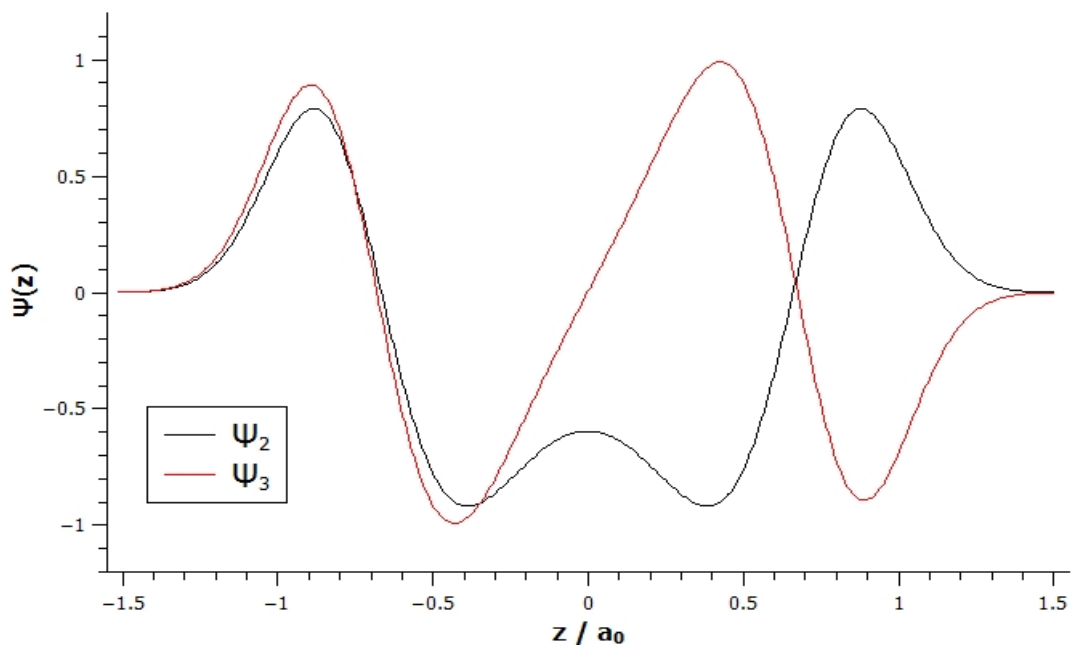


Abbildung 6: Symmetrische und antisymmetrische Wellenfunktion ψ_2 und ψ_3 zu E_2 bzw. E_3 .

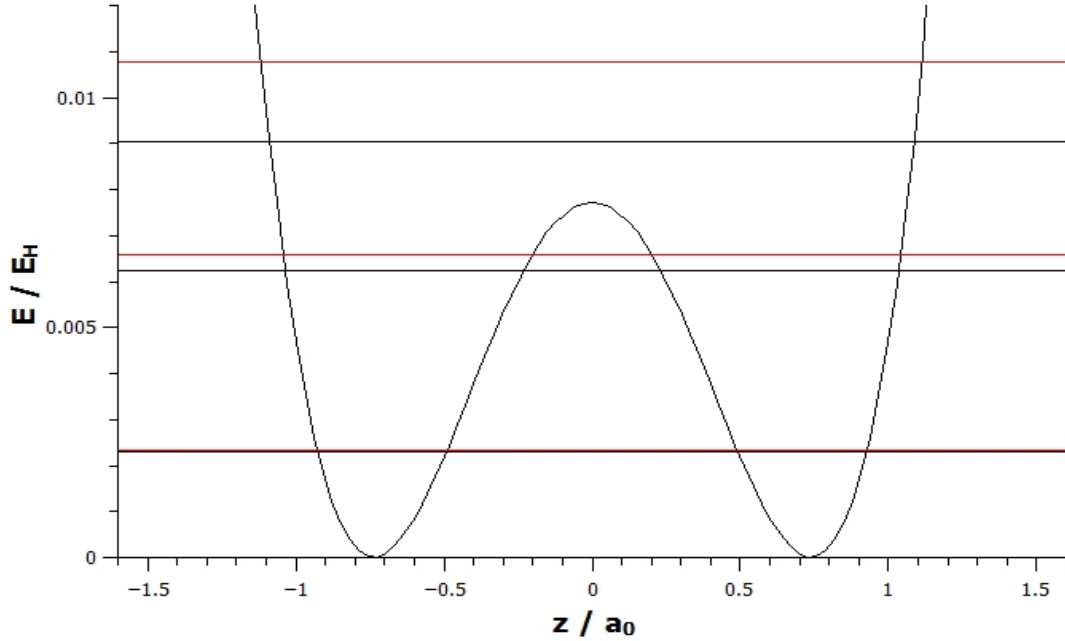


Abbildung 7: Energieniveaus der Zustände im Potential $V(z)$

auf Grund des in Abbildung 4 dargestellten symmetrischen Potentials $V(z) = V(-z)$, mit dem Paritätsoperator \hat{S} kommutiert.

$$[\hat{H}, \hat{S}] = 0 \quad (25)$$

Daraus folgt, dass \hat{H} und \hat{S} ein gemeinsames System von Eigenfunktionen mit gerader oder ungerader Parität besitzen. Anschaulich wird die Bedeutung dieser Ergebnisse für das Stickstoffatom im NH_3 Molekül ersichtlich, wenn man die Aufenthaltswahrscheinlichkeit,

$$\rho(z) = |\psi(z)|^2 \quad (26)$$

in Abhängigkeit der Inversionskoordinate z , des Stickstoffatoms betrachtet. Das System soll sich im Grundzustand befinden. Es werden daher im folgenden nur die zwei niedrigsten Energiezustände, welche sich nur um einen sehr kleinen Energiebetrag unterscheiden, betrachtet. Die Wellenfunktionen ψ_0 und ψ_1 liefern nach Gleichung (26) eine praktisch idente Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Diese ist in Abbildung 8 zusammen mit einer schematischen Darstellung des Potentials abgebildet. Diese Wahrscheinlichkeitsverteilung kann so interpretiert werden, dass sich das Stickstoffatom im Ammoniak Molekül mit gleicher Wahrscheinlichkeit in den zwei möglichen Konfigurationen, relativ zur von den Wasserstoffatomen gebildeten Basisebene befindet. Es ist zu erkennen, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Abbildung 8 dort maximal ist, wo das Potential minimal ist. Das N-Atom befindet sich im stationären Grundzustand also gleich wahrscheinlich im linken oder rechten Potentialminimum. Aus klassischer Sicht muss sich das Atom jedoch

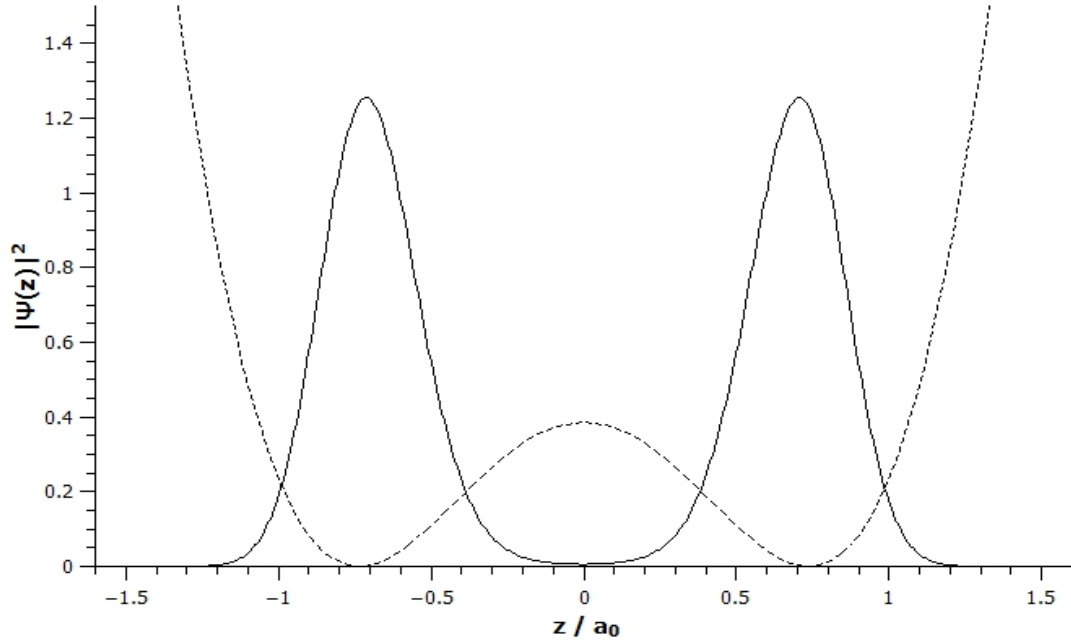


Abbildung 8: Aufenthaltswahrscheinlichkeit von ψ_0 und ψ_1

entweder links oder rechts der Wasserstoffebene befinden. Durch Linearkombinationen von ψ_0 und ψ_1 können derartige Zustände konstruiert werden.

$$\psi_l = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_0 - \psi_1) \quad , \quad \psi_r = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_0 + \psi_1) \quad (27)$$

Die durch Gleichung (26) berechneten Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der in Gleichung (27) konstruierten Zustände sind in Abbildung 9 und 10 dargestellt. Man erkennt nun, dass sich das Stickstoffatom in diesen Zuständen entweder im linken oder rechten Potentialminimum befindet. Diese Zustände ψ_l und ψ_r sind jedoch keine Eigenzustände der stationären Schrödingergleichung und daher nicht zeitlich konstant. Die zeitliche Entwicklung dieser Zustände wird Gegenstand des nächsten Kapitels.

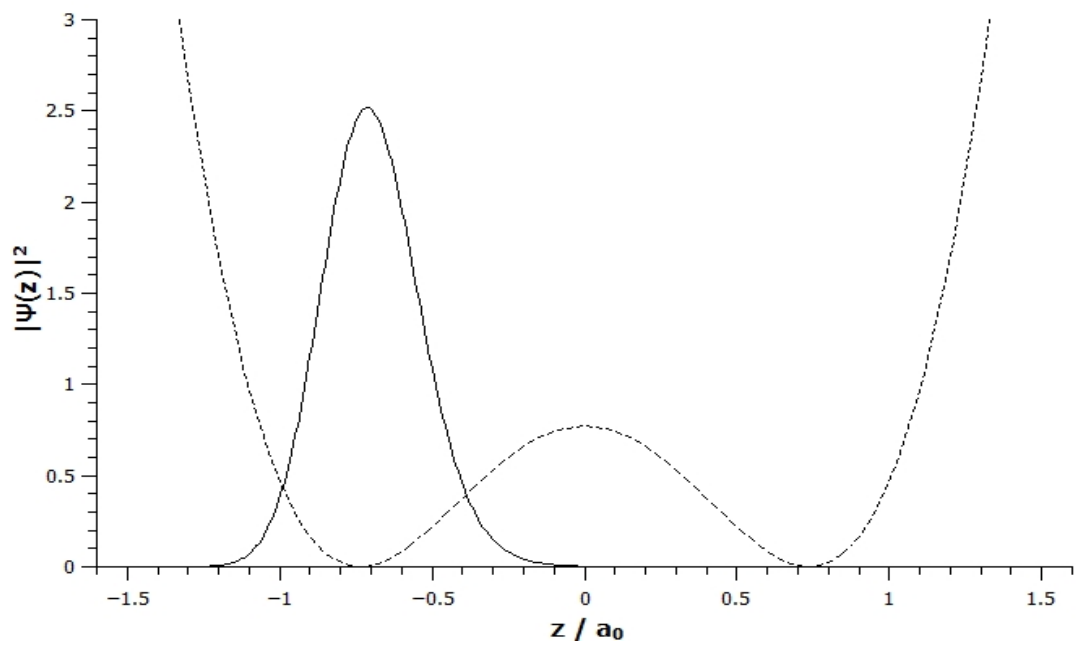


Abbildung 9: Aufenthaltswahrscheinlichkeit von ψ_l

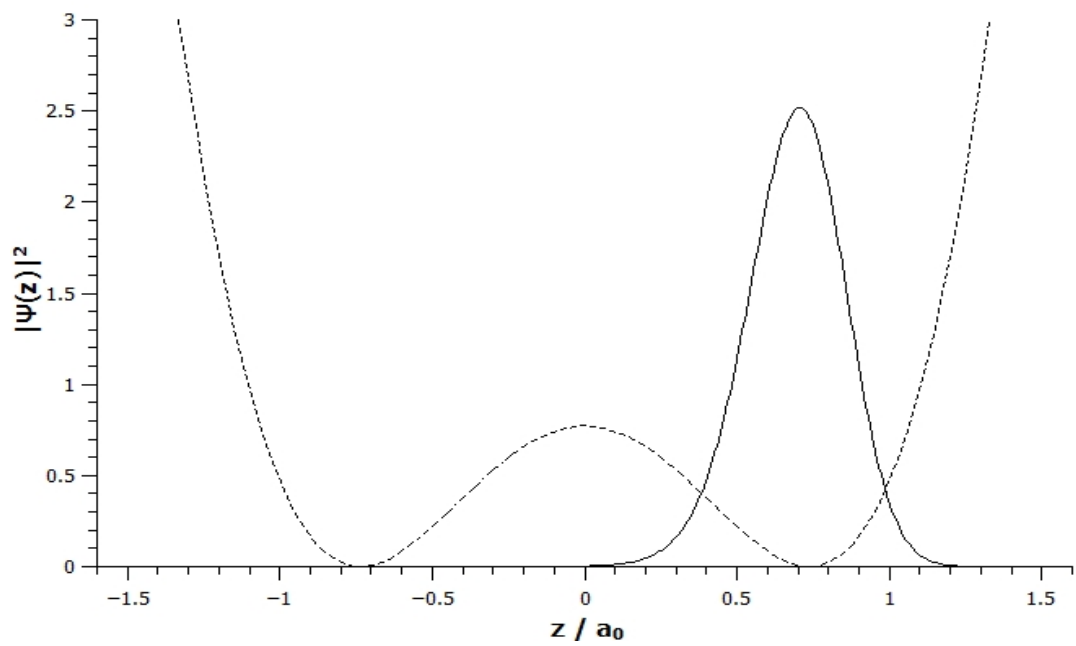


Abbildung 10: Aufenthaltswahrscheinlichkeit von ψ_r

4 Berechnung der Zeitentwicklung der lokalisierten Zustände

4.1 Problemstellung

Ziel dieses Kapitels ist die numerische Berechnung der zeitlichen Entwicklung der in Gleichung (27) definierten und in den Abbildungen 9 und 10 dargestellten Zustände ψ_l und ψ_r . Da diese aus einer Linearkombination von Zuständen zu verschiedenen Energieeigenwerten bestehen, sind sie keine Eigenzustände der stationären Schrödingergleichung (8). Dies bedeutet, dass sich die Zustände im Laufe der Zeit verändern werden. Die zeitliche Entwicklung eines Zustand ist durch

$$\psi(z, t) = e^{-i\hat{H}t}\psi(z, 0) \quad (28)$$

gegeben, wobei \hat{H} der Hamiltonoperator aus Gleichung (24) ist. Nimmt man an, dass sich das Stickstoffatom zum Zeitpunkt $t = 0$ im Zustand ψ_l befindet folgt,

$$\begin{aligned} \psi(z, t) &= e^{-i\hat{H}t}\psi_l(z) = \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-i\hat{H}t} [\psi_0(z) - \psi_1(z)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [e^{-iE_0t}\psi_0(z) - e^{-iE_1t}\psi_1(z)] = \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-iE_0t} [\psi_0(z) - e^{-i(E_1-E_0)t}\psi_1(z)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-iE_0t} [\psi_0(z) - e^{-i\omega t}\psi_1(z)] \end{aligned} \quad (29)$$

dass der Zustand ψ_l sich mit der Zeit verändert, da der Phasenfaktor e^{-iE_0t} keinen Einfluss auf die Aufenthaltswahrscheinlichkeit hat und ψ_0 und ψ_1 einer zeitabhängigen Phasendifferenz unterliegen. Diese Änderung entspricht einer Oszillation zwischen den Zuständen ψ_l und ψ_r mit der Frequenz:

$$\omega = E_1 - E_0 \quad (30)$$

Diese Zeitentwicklung soll im Folgenden, ausgehend von den in Kapitel 3 gewonnenen Daten nun auch numerisch mit Hilfe des Crank-Nicolson Verfahrens simuliert werden.

4.2 Theoretische Betrachtung

Die in Gleichung (28) gegebene Zeitentwicklung ergibt sich, für zeitunabhängige Hamiltonoperatoren, als Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung,

$$\begin{aligned} i\frac{d}{dt}\psi(z, t) &= \hat{H}\psi(z, t) \\ \Rightarrow \psi(z, t) &= \hat{U}\psi(z, 0) = e^{-i\hat{H}t}\psi(z, 0) \end{aligned} \quad (31)$$

wobei \hat{U} der Zeitentwicklungsoperator ist. Dieser ist ein unitärer (normerhaltender) Operator, der als Exponentialfunktion des Hamiltonoperators definiert ist und kann durch

deren Potenzreihenentwicklung

$$e^{-i\hat{H}t} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i\hat{H}t)^n}{n!} \quad (32)$$

ausgedrückt werden. Betrachtet man diese Reihe nur bis zur ersten Ordnung erhält man folgende Form für die Zeitentwicklung.

$$\psi(z, t) = \left(\hat{I} - i\hat{H}t \right) \psi(z, 0) \quad (33)$$

Für die numerische Behandlung muss die Gleichung wie schon im Fall der stationären Schrödingergleichung diskretisiert werden. Es liegt nun jedoch ein zweidimensionales Problem vor, und es wird sowohl die Zeitkoordinate t als auch die Raumkoordinate z auf festgelegten Intervallen $[0, T]$, $[a, b]$ in äquidistante Teilintervalle Δt und Δz zerlegt. Es werden nun Lösungen $\psi(z_j, t_n) = \psi_j^n$ an den Punkten

$$t_n = n\Delta t \quad , \quad z_j = a + j\Delta z \quad (34)$$

gesucht, welche durch die Gleichung

$$\psi_j^{n+1} = \left(\hat{I} - i\hat{H}t \right) \psi_j^n \quad (35)$$

ausgehend von einem bekannten Zustand zum Zeitpunkt $t = 0$ iterativ berechnet werden können. Der Hamiltonoperator muss dabei ebenfalls in diskreter Form vorliegen, welche schon in Gleichung (12) angegeben ist. Dies entspricht dem expliziten Euler-Verfahren. Multipliziert man Gleichung (28) von links mit $e^{i\hat{H}t}$ erhält man:

$$e^{i\hat{H}t} \psi(z, t) = \psi(z, 0) \quad (36)$$

Wendet man dieselbe Potenzreihennäherung und Diskretisierung an wie im vorherigen Fall, führt dies zum impliziten Euler-Verfahren.

$$\left(\hat{I} + i\hat{H}t \right) \psi_j^{n+1} = \psi_j^n \quad (37)$$

Diese Verfahren sind für sich alleine jedoch nicht gut geeignet, für die Zeitentwicklung der Wellenfunktion, da die Approximationen (35) und (37) des Zeitentwicklungsoperators \hat{U} nicht unitär sind. Die Norm der so bestimmten Wellenfunktionen würde sich also mit der Zeit verändern. Die Lösung dieses Problems bietet das Crank-Nicolson Verfahren, welches eine Kombination der beiden zuvor beschriebenen Verfahren darstellt. Der Zeitentwicklungsoperator wird hier durch eine sogenannte Cayley-Form approximiert,

$$\hat{U} = e^{-i\hat{H}t} = \frac{1 - \frac{1}{2}i\hat{H}t}{1 + \frac{1}{2}i\hat{H}t} \quad (38)$$

welche die Bedingung $\hat{U}\hat{U}^* = \hat{I}$ der Unitarität offensichtlich erfüllt. Die folgende Form der Zeitentwicklung garantiert also die Normerhaltung der Wellenfunktionen

$$\begin{aligned}\psi(z, t) &= \frac{1 - \frac{1}{2}i\hat{H}t}{1 + \frac{1}{2}i\hat{H}t}\psi(z, 0) \\ \left(1 + \frac{1}{2}i\hat{H}t\right)\psi(z, t) &= \left(1 - \frac{1}{2}i\hat{H}t\right)\psi(z, 0)\end{aligned}\tag{39}$$

und hat in diskreter Form folgende Gestalt:

$$\left(1 + \frac{1}{2}i\hat{H}t\right)\psi_j^{n+1} = \left(1 - \frac{1}{2}i\hat{H}t\right)\psi_j^n\tag{40}$$

Wird noch die diskrete Form von \hat{H} , welche in Gleichung (12) definiert ist, in Gleichung (40) eingesetzt, ergibt sich:

$$\begin{aligned}\psi_j^{n+1} - \frac{i\Delta t}{2} \left[\frac{\psi_{j+1}^{n+1} - 2\psi_j^{n+1} + \psi_{j-1}^{n+1}}{2M_r\Delta z^2} - V_j\psi_j^{n+1} \right] \\ = \psi_j^n + \frac{i\Delta t}{2} \left[\frac{\psi_{j+1}^n - 2\psi_j^n + \psi_{j-1}^n}{2M_r\Delta z^2} - V_j\psi_j^n \right] \\ - \frac{i\Delta t}{4M_r\Delta z^2} (\psi_{j+1}^{n+1} + \psi_{j-1}^{n+1}) + \left(1 + \frac{i\Delta t}{2} \left[\frac{1}{M_r\Delta z^2} + V_j \right]\right) \psi_j^{n+1} \\ = \psi_j^n + \frac{i\Delta t}{2} \left[\frac{\psi_{j+1}^n - 2\psi_j^n + \psi_{j-1}^n}{2M_r\Delta z^2} - V_j\psi_j^n \right]\end{aligned}\tag{41}$$

Dabei handelt es sich um ein lineares Gleichungssystem für $N - 1$ Unbekannte ψ_j^{n+1} mit den Koeffizienten

$$c = -\frac{i\Delta t}{4M_r\Delta z^2}, \quad b_j = 1 + \frac{i\Delta t}{2} \left[\frac{1}{M_r\Delta z^2} + V_j \right]\tag{42}$$

und der durch ψ_j^n im vorherigen Zeitschritt gegebenen Inhomogenität:

$$r_j = \psi_j^n + \frac{i\Delta t}{2} \left[\frac{\psi_{j+1}^n - 2\psi_j^n + \psi_{j-1}^n}{2M_r\Delta z^2} - V_j\psi_j^n \right]\tag{43}$$

In Matrixschreibweise hat dieses Gleichungssystem dann die folgende Gestalt:

$$\begin{pmatrix} b_1 & c & 0 & 0 & \dots & 0 \\ c & b_2 & c & 0 & \dots & 0 \\ 0 & c & b_3 & c & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & c & b_{N-2} & c \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c & b_{N-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1^{n+1} \\ \psi_2^{n+1} \\ \psi_3^{n+1} \\ \vdots \\ \psi_{N-2}^{n+1} \\ \psi_{N-1}^{n+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ \vdots \\ r_{N-2} \\ r_{N-1} \end{pmatrix}\tag{44}$$

Durch die Lösung dieses linearen Gleichungssystems mit der tridiagonalen Matrix \hat{A} erhält man nun die Wellenfunktion auf einem diskreten Satz von räumlichen Punkten zum Zeitschritt $n + 1$ aus dem vorherigen Zeitschritt n . Dieses Verfahren ist unabhängig von der Wahl der Schrittweiten Δt und Δz stabil. Die Lösung dieses linearen Gleichungssystems kann durch eine LU-Zerlegung der $(N - 1) \times (N - 1)$ Matrix \hat{A} erhalten werden. Diese Methode basiert darauf, dass für jede Matrix \hat{A} eine untere Dreiecksmatrix \hat{L} „lower“ sowie eine obere Dreiecksmatrix \hat{U} „upper“ existiert, sodass gilt:

$$\hat{A} = \hat{L}\hat{U} \quad (45)$$

Dabei haben \hat{L} und \hat{U} folgende Form:

$$\hat{L} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ l_{21} & 1 & 0 & \dots & 0 \\ l_{31} & l_{32} & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ l_{n1} & l_{n2} & l_{n3} & \dots & 1 \end{pmatrix}, \quad \hat{U} = \begin{pmatrix} u_{11} & u_{12} & u_{13} & \dots & u_{1n} \\ 0 & u_{22} & u_{23} & \dots & u_{2n} \\ 0 & 0 & u_{33} & \dots & u_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & u_{nn} \end{pmatrix} \quad (46)$$

Aus einer gegebenen Matrix \hat{A} können die Matrizen \hat{U} und \hat{L} Spaltenweise durch

$$\begin{aligned} u_{ij} &= a_{ij} - \sum_{k=1}^{i-1} l_{ik}u_{kj} & : & \quad i = 1, \dots, j - 1 \\ h_{i,j} &= a_{ij} - \sum_{k=1}^{j-1} l_{ik}u_{kj} & : & \quad i = j, \dots, N - 1 \\ & & & u_{jj} = h_{jj} \\ l_{ij} &= \frac{h_{ij}}{h_{jj}} & : & \quad i = j + 1, \dots, N - 1 \end{aligned} \quad (47)$$

erzeugt werden. Ein Gleichungssystem

$$\hat{A}\vec{x} = \vec{b} \quad (48)$$

wie es zum Beispiel in Gleichung (44) vorliegt, kann nun auf folgende Form gebracht werden:

$$\hat{A}\vec{x} = \hat{L}\hat{U}\vec{x} = \hat{L}\vec{y} = \vec{b}, \quad \vec{y} = \hat{U}\vec{x} \quad (49)$$

Das dadurch entstandene neue Gleichungssystem

$$\hat{L}\vec{y} = \vec{b} \quad (50)$$

kann nun auf Grund der oberen Dreiecksform von \hat{L} , zeilenweise, durch sukzessives Lösen von Gleichungen in einer Unbekannten, von oben nach unten „forward substitution“ beginnend mit $y_1 = b_1$, berechnet werden.

$$y_i = b_i - \sum_{j=1}^{i-1} l_{ij}y_j, \quad i = 1, 2, \dots, N - 1 \quad (51)$$

Mit Hilfe des so berechneten \vec{y} kann das Gleichungssystem

$$\hat{U}\vec{x} = \vec{y} \quad (52)$$

gelöst werden. Wobei auch hier die untere Dreiecksform von \hat{U} , eine einfache sukzessive Berechnung des Lösungsvektors, durch zeilenweises Lösen von Gleichungen in einer unbekanntem, beginnend mit der letzten Zeile $x_n = \frac{y_n}{u_{nn}}$ „backward substitution“, ermöglicht.

$$x_n = \frac{1}{u_{nn}} \left[y_n - \sum_{j=i+1}^n u_{ij}x_j \right], \quad i = N-1, N-2, \dots, 1 \quad (53)$$

Im folgenden Abschnitt wird die praktische Umsetzung dieser Verfahren behandelt.

4.3 Praktische Umsetzung

Das in Kapitel 4.2 besprochene Crank-Nicolson Verfahren wird wieder in C++ umgesetzt. Ausgangspunkt für die Berechnungen, also die Wellenfunktion $\psi(z, 0)$ zum Zeitpunkt $t = 0$, sind die Daten der in Kapitel 3 berechneten links bzw. rechts lokalisierten Zustände des Stickstoffatoms im NH_3 Molekül ψ_l und ψ_r (siehe Abbildung 9 und 10). Zu Beginn werden die Parameter der Berechnung festgelegt.

- $a = -1,5117 a_0$
- $b = 1,5117 a_0$
- $M_r = 4533,62 m_e$
- $N = 5000$
- $T = 750000 \text{ a.t.u.}$
- $N_t = 15000$

Wie schon in Kapitel 3 zur Lösung der stationären Schrödingergleichung, bezeichnen a und b die Grenzen des betrachteten z -Intervalls, welches in 5000 Teilintervalle zerlegt wird. Die Zahl der verwendeten Punkte kann hier wesentlich größer gewählt werden, da die Lösung eines tridiagonalen linearen Gleichungssystems weitaus weniger rechenintensiv ist als die Diagonalisierung eines solchen. Aus Gleichung (30) folgt die, für eine Schwingung zwischen den Zuständen benötigte Zeit.

$$T = \frac{1}{\nu} = \frac{2\pi}{\omega} = \frac{2\pi}{E_1 - E_0} \quad (54)$$

Mit den in Tabelle 1 angegebenen Werten für E_0 und E_1 erhält man die Schwingungsdauer $T = 716602,15 \text{ a.t.u.}$. Auf Grundlage dieses Ergebnis wird das Zeitintervall für die numerische Berechnung mit $T = 750000 \text{ a.t.u.}$ nach oben abgeschätzt. Um hinreichend kleine Zeitschritte zu erhalten wird $N_t = 15000$ gesetzt. Als Ausgangswellenfunktion

wird $\psi(z, 0) = \psi_l(z)$ verwendet. Diese liegt in diskreter Form vor und wird in der selben weise wie das Potential $V(z)$ eingelesen und linear interpoliert, um nach den zuvor angegebenen Parametern neu diskretisiert werden zu können. Ziel ist nun die sukzessive Aufstellung und Lösung des in Gleichung (44) angegebenen Gleichungssystems um von einem Zeitschritt zum Nächsten zu gelangen. Dabei bleibt die Matrix auf der linken Seite für alle Zeitschritte konstant. Es müssen also nur einmal die in Gleichung (42) angegebenen Koeffizienten b_j und c berechnet werden.

```
double dz=(b-a)/N,dt=T/N_t;
vector< complex<double> > psi,B,R;
complex<double> C(0,-dt/(4.0*dz*dz*m));
create_b(dz,dt,m,P,B); // P = Potentialdaten
```

Mit den nun vorhandenen Daten für die Ausgangswellenfunktion, das Potential und die Koeffizienten der Matrix werden die Zeitschritte iterativ in einer Schleife in den folgenden Schritten berechnet:

1. Berechnung des Inhomogenitätsvektor \vec{r} des Gleichungssystems nach Gleichung (43) mit $\Delta z = \frac{|b-a|}{N}$, beginnend mit der Ausgangswellenfunktion zum Zeitpunkt $t = 0$.

```
create_r(dz,dt,m,psi,P,R);
```

2. Berechnung des Lösungsvektors $\vec{\psi}^{n+1}$ des Gleichungssystems mithilfe der LU-Zerlegung. Die tridiagonale Form der Matrix aus Gleichung (44) ermöglicht hier eine besonders einfache Lösung des Gleichungssystems.

```
void LU_solve(complex<double> &C,vector< complex<double> > &B,
vector< complex<double> > &R,vector< complex<double> > &X) {
    vector< complex<double> > L,U,Y;
    U.push_back(B[0]);
    Y.push_back(R[0]);
    L.push_back(0);
    X.push_back(0);
    for(int i=1; i<B.size(); i++) {
        L.push_back(C/U[i-1]);
        U.push_back(B[i]-C*L[i]);
        Y.push_back(R[i]-L[i]*Y[i-1]);
        X.push_back(0);
    }
    X[B.size()-1]=Y[B.size()-1]/U[B.size()-1];
    for(int i=B.size()-2; i>0; i--) {
        X[i]=(Y[i]-C*X[i+1])/U[i];
    }
}
```

3. Berechnung der Abweichung des Betragsquadrats der so erhaltenen Wellenfunktion ψ^{n+1} vom Betragsquadrat der Zustände ψ_l und ψ_r .

```
double difference(vector< complex<double> > &psi,
vector< complex<double> > &psi_test) {
    double val=0;
    for(int i=0; i<psi.size(); i++) {
        val=val+abs(norm(psi[i])-norm(psi_test[i]));
    }
    return val; }
```

4. Starte den Zyklus erneut mit Schritt 1, ausgehend von der neu gefundenen Wellenfunktion ψ^{n+1}

Die Daten der berechneten Wellenfunktionen ψ^{n+1} , zusammen mit der aktuellen Zeit, werden in regelmäßigen Abständen vom Programm ausgegeben. Da es sich hier um komplexe Wellenfunktionen handelt, wird das Betragsquadrat der erhaltenen Wellenfunktionen ausgegeben. Um die Oszillation zwischen den Zuständen ψ_l und ψ_r verfolgen zu können, wird die Abweichung $||\psi^{n+1}|^2 - |\psi_{l,r}|^2|$ der aktuellen Wellenfunktion von diesen in Schritt 3 berechnet und mitgeschrieben. Die Zeit, nach welcher die Abweichung vom Ausgangszustand wieder ein Minimum erreicht entspricht dann der Dauer einer vollständigen Schwingung. Die vom Programm gelieferten Ergebnisse werden im nächsten Kapitel vorgestellt.

4.4 Ergebnisse

Das in Kapitel 4.3 besprochene Programm liefert die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $\rho(z) = |\psi^n|^2$ auf einem diskreten Satz von Punkten zu diskreten Zeitpunkten n . Im Folgenden wird die zeitliche Entwicklung des Ausgangszustands ψ_l in Form von Momentaufnahmen zu gewählten Zeitpunkten dargestellt. Die Zeit ausgehend vom Zeitpunkt $t = 0$ in atomaren Zeiteinheiten erhält man durch $t_n = n \cdot \Delta t$ mit $\Delta t = \frac{T}{N_t}$. Wie man in den Abbildungen 11 und 12 erkennen kann, ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Stickstoffatoms, zu Beginn an der Position des linken Potentialminimum maximal und an der Position des rechten Potentialminimum gleich Null. Mit fortlaufender Zeit nimmt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am linken Minimum stetig ab, während sie rechts zunimmt, bis diese links verschwindet und am rechten Potentialminimum maximal ist. Dies entspricht dem schon in Abbildung 10 gezeigten Zustand ψ_r . Läuft die Zeit weiter so beginnt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit rechts wieder abzunehmen, während sie links wieder ansteigt, bis die Ausgangsposition wieder erreicht ist. Klassisch kann dies als eine Bewegung des Stickstoffatoms im NH_3 Molekül entlang der z -Achse von einer Position links der H-Ebene nach rechts und wieder zurück interpretiert werden, wobei eine vollständige Schwingung $T = 714700$ a.t.u. benötigt. Es ist zu betonen, dass diese Interpretation nur der Anschauung dient und nicht der Realität entspricht. Aus quantenmechanischer Sicht ändert sich mit der Zeit nur die Wahrscheinlichkeit das Stickstoffatom links oder rechts zu finden.

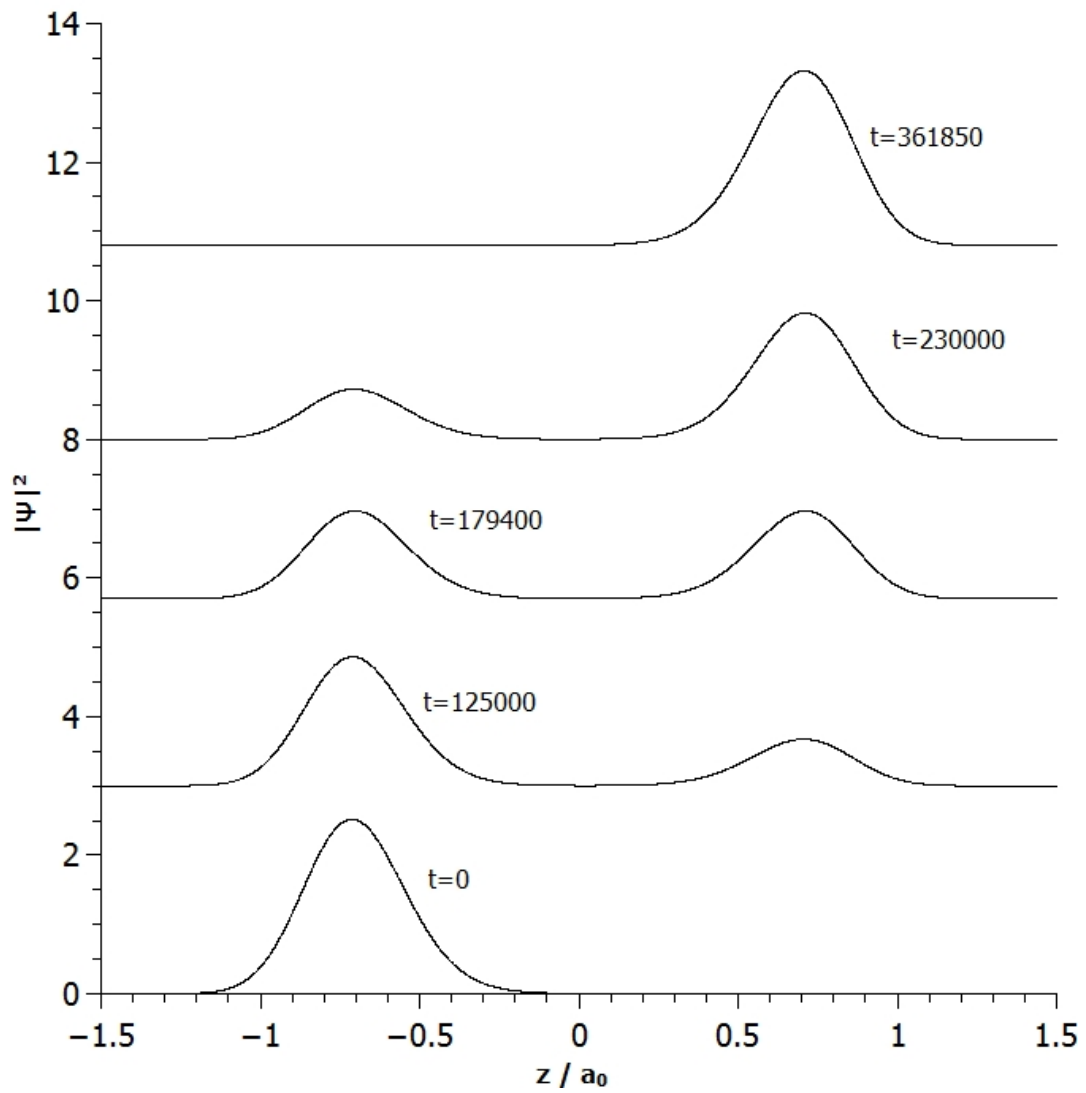


Abbildung 11: Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi(z)|^2$ in der Zeitspanne $t = 0 - 361850$ a.t.u. , zu ausgewählten übereinander dargestellten Zeitpunkten

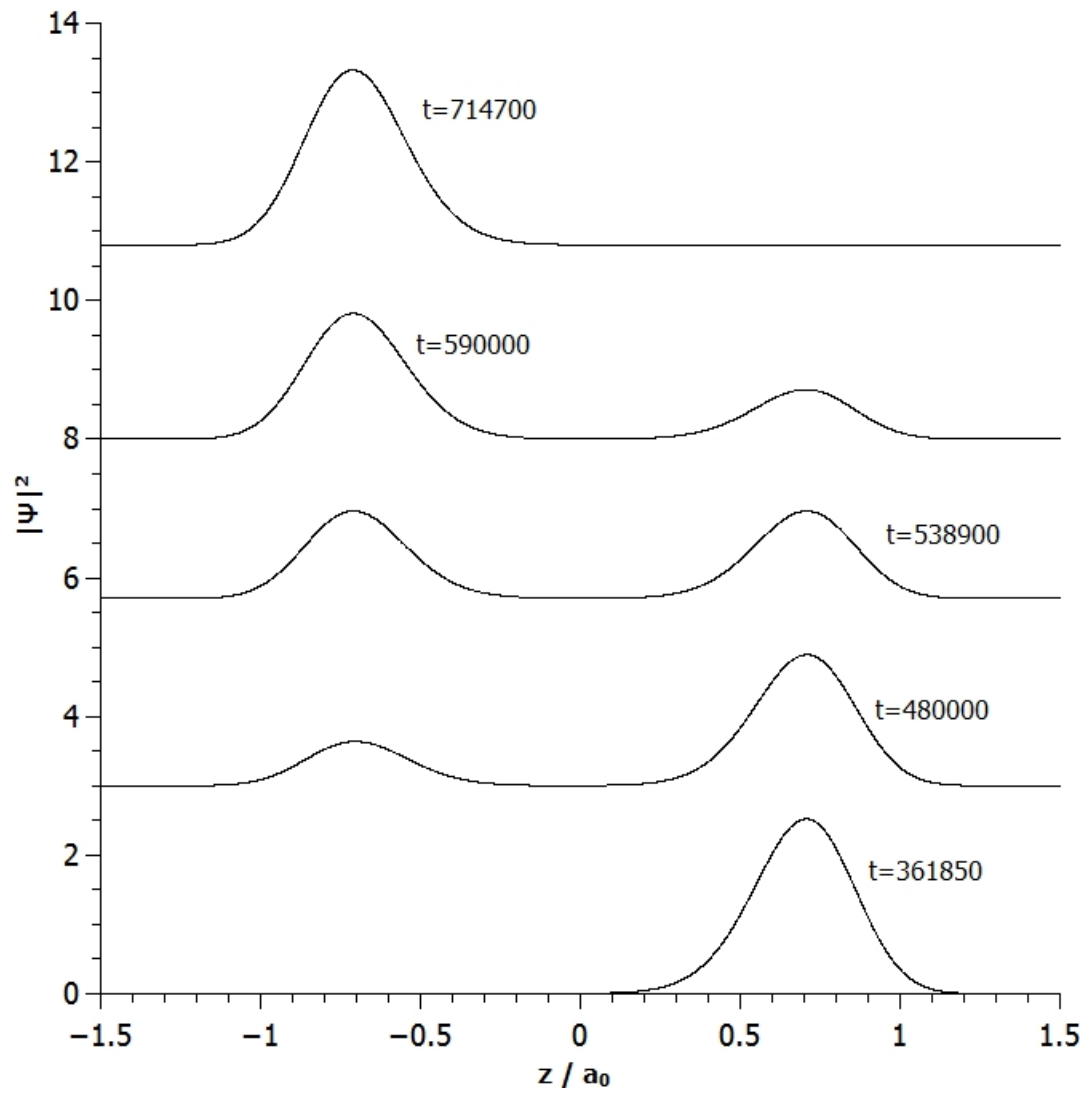


Abbildung 12: Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi(z)|^2$ in der Zeitspanne $t = 361850 - 714700$ a.t.u. , zu ausgewählten übereinander dargestellten Zeitpunkten

5 Diskussion

5.1 Berechnung des Inversionspotentials

Das in Kapitel 2, mittels einer Dichtefunktionaltheorie-Berechnung bestimmte Inversionspotential, entspricht qualitativ dem erwarteten Doppelmuldenpotential mit zwei gegenüberliegenden Minima im Abstand von 0.39\AA^4 vom Ursprung. Diese Potentialminima entsprechen den zu erwartenden Gleichgewichtsnormalabständen des Stickstoffatoms von der Basisebene des NH_3 Moleküls im Grundzustand. Die Höhe der Potentialbarriere berechnet sich aus dem Potential in Abbildung 4 zu $|V(0) - V(0.39)| = 1693.13\text{cm}^{-1}$. In der Arbeit von „Aquino et al.“ [5] wird ein Wert, für den Abstand des Potentialminimums von der Basisebene, von 0.385\AA sowie ein Wert für die Höhe der Potentialbarriere, von 2013.57 cm^{-1} , angegeben, welche mit einer ähnlichen DFT-Berechnung bestimmt wurden (siehe auch Tabelle 2). Des weiteren werden in dem Paper experimentelle Werte für den Abstand des Potentialminimums von der Basisebene, von 0.382\AA sowie für die Höhe der Potentialbarriere, von 2019.92 cm^{-1} , angegeben. Es ergibt sich also eine absolute Abweichung, der in dieser Arbeit bestimmten Werte, von 0.008\AA in der Position der Minima, sowie eine absolute Abweichung von 326.79 cm^{-1} in der Höhe der Potentialbarriere, von den experimentellen Ergebnissen. Dies entspricht einer relativen Abweichung von 2.11 % bzw. 16.18 %. Im Falle des von Aquino berechneten Potentials, betragen die relativen Abweichungen nur 0.79 % bzw. 0.31 %. Dieser Unterschied lässt sich auf die Verwendung eines sogenannten Hybridfunktionals für das Austausch-Korrelations-Potential im Falle von Aquino et al. zurückführen, während in dieser Arbeit ein GGA-Funktional verwendet wurde.

5.2 Berechnung der Eigenzustände und Eigenenergien

Die in Tabelle 1 angegebenen Ergebnisse für die Energie-Eigenwerte des Stickstoffatoms im NH_3 Molekül treten paarweise auf und korrespondieren zu symmetrischen und antisymmetrischen Wellenfunktionen. In dem zuvor herangezogenem Paper von „Aquino et al.“ ist die relative Lage, der aus dem Potential erhaltenen Eigenenergien des Stickstoffatoms, zum jeweiligen Grundzustand im Vergleich zu den experimentell bestimmten Werten angegeben. Diese Werte sind in Tabelle 2, den in dieser Arbeit bestimmten Eigenenergien gegenübergestellt. Die Energie wird dabei so skaliert, dass der jeweilige Grundzustand die Energie 0 besitzt. Wie man in Tabelle 2 erkennen kann, weichen die in dieser Arbeit berechneten Energien deutlich von den experimentellen, sowie von den von „Aquino et al.“ berechneten Werten ab. Dies ist höchst wahrscheinlich auf die zu niedrige Potentialbarriere zurückzuführen, da die Aufspaltung der gepaarten symmetrischen und antisymmetrischen Zustände wie die Tunnelamplitude exponentiell von der Höhe der Potentialbarriere abhängt. So kann sich der Fehler in der Potentialbarriere exponentiell fortpflanzen. In Tabelle 3 sind die Energiedifferenzen zwischen symmetrischen und antisymmetrischen Zuständen angegeben, sowie die relative Abweichung der berechneten von den gemessenen Werten.

⁴Die Einheiten werden in diesem Kapitel in $\text{\AA}=0.5292a_0$ und $\text{cm}^{-1} = 4.5626 \cdot 10^{-6}E_H$ angegeben.

Tabelle 2: Niedrigste Energie-Eigenwerte im Vergleich zu den Ergebnissen von Aquino et al. und experimentellen Werten, angegeben in cm^{-1}

	Experimentell [5]	Aquino et al. [5]	diese Arbeit
E_0	0	0	0
E_1	0.793	0.837	1.924
E_2	932.439	931.716	859.717
E_3	968.121	968.667	936.779
E_4	1598.755	1596.761	1472.751
E_5	1882.171	1885.327	1855.476

Tabelle 3: Vergleich der Energieaufspaltung zwischen symmetrischen und antisymmetrischen Zuständen in cm^{-1} und relative Abweichung der mittels DFT-Rechnung bestimmten Werte von den experimentellen Werten

	Experimentell	Aquino et al.	diese Arbeit	Aquino	diese Arbeit
$E_1 - E_0$	0.793	0.837	1.924	5.55 %	142.62 %
$E_3 - E_2$	35.682	36.951	77.062	3.56 %	115.97 %
$E_5 - E_4$	283.416	288.566	382.716	1.82 %	35.04 %

Eine weitere Ursache für die Abweichung, zu den von Aquino berechneten Energiewerten, liegt in der benutzten reduzierten Masse. In der hier durchgeführten Berechnung wurde diese als konstant angenommen $M_r = \frac{3m_H m_N}{3m_H + m_N}$. Da die Abstände zwischen den Atomen bei der Inversion aber variieren, ist dies nur eine grobe Näherung. Aquino verwendet eine variable reduzierte Masse der Form:

$$M_r(z) = M_r^0 + \frac{3m_N z^2}{r_0^2 - z^2} \quad (55)$$

Hier ist M_r^0 , die in dieser Arbeit verwendete, konstante reduzierte Masse, z der Normalabstand des Stickstoffatom von der NH_3 Basisebene und r_0 der N-H Abstand in einer ebenen Gleichgewichtslage. Um die Auswirkungen der reduzierten Masse deutlich zu machen, gibt Aquino auch mit konstanter reduzierter Masse M_r berechnete Eigenenergien an. Diese werden in Tabelle 4 mit den in dieser Arbeit (mit konstanter reduzierter Masse) berechneten Werten, sowie den mit der dynamischen reduzierten Masse berechneten Werten verglichen. Aus Tabelle 4 kann man ablesen, dass die von Aquino berechneten Werte mit konstanter reduzierter Masse deutlich größer sind, als mit der in Gleichung (55) angegebenen reduzierten Masse. Für die Aufspaltung der niedrigsten Energiezustände E_0 und E_1 ist die Abweichung zwischen den hier berechneten Werten und den von Aquino mit konstanter reduzierter Masse berechneten Werten deutlich geringer als mit dynamischer reduzierter Masse. Bei den angeregten Zuständen liegen die Energien im Vergleich zu den mit konstanter Masse von Aquino berechneten Werten allerdings deutlich niedriger.

Tabelle 4: Vergleich der mit dynamischer/konstanter reduzierter Masse berechneten Eigenenergien in cm^{-1}

	Aquino / $M_r(z)$ [5]	Aquino / M_r [5]	diese Arbeit / M_r
E_0	0	0	0
E_1	0.84	1.05	1.93
E_2	931.72	977.23	859.72
E_3	968.67	1030.12	936.78
E_4	1596.76	1651.69	1472.75
E_5	1885.33	2011.44	1855.48

5.3 Berechnung der Zeitentwicklung der lokalisierten Zustände

Die in Kapitel 4 berechnete Zeitentwicklung des Ausgangszustands ψ_l , welcher aus den energetisch tiefst gelegenen Lösungen der stationären Schrödingergleichung aus Kapitel 3, nach Gleichung (27) konstruiert wurde, ergab wie erwartet eine Oszillation zwischen den Zuständen ψ_l und ψ_r . Die Frequenz dieser Oszillation kann wie in Gleichung (29) gezeigt schon aus der Energiedifferenz $\omega = E_1 - E_0$ der zur Konstruktion des Zustands ψ_l herangezogenen Zuständen ψ_0 und ψ_1 errechnet werden. Dies führt zur theoretischen Frequenz $\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{E_1 - E_0}{2\pi} = 1.3974 \cdot 10^{-6} \text{ a.t.u.}^{-1} = 57.769 \text{ GHz}$. In der in Kapitel 4 durchgeführten Simulation der Zeitentwicklung, welche in den Abbildungen 11 und 12 in Form einer Reihe von Momentaufnahmen dargestellt ist, war der Ausgangszustand (der Zustand der die geringste Abweichung vom Ausgangszustand aufwies) nach $T = 714700 \text{ a.t.u.}$ wieder erreicht. Dies entspricht einer Frequenz von $\nu = \frac{1}{T} = 1.3991 \cdot 10^{-6} \text{ a.t.u.}^{-1} = 57.844 \text{ GHz}$. Die mit dem Crank-Nicolson Verfahren durchgeführte Zeitentwicklung lieferte also eine gut mit dem theoretisch berechneten Wert übereinstimmende Oszillationsdauer. Die relative Abweichung vom theoretisch berechneten Wert beträgt 0.12 %. Absolut stecken in den bestimmten Schwingungsfrequenzen dieselben Fehler wie in den Eigenenergien, welche zuvor diskutiert wurden, und den zu den Eigenenergien korrespondieren Wellenfunktionen. Benutzt man zur Berechnung der Schwingungsfrequenz die von Aquino angegebenen experimentellen und mittels DFT berechneten Werte für E_0 und E_1 so erhält man die Frequenzen $\nu = 0.5758 \cdot 10^{-6} \text{ a.t.u.}^{-1} = 23.806 \text{ GHz}$ bzw. $\nu = 0.6078 \cdot 10^{-6} \text{ a.t.u.}^{-1} = 25.127 \text{ GHz}$. Abschließend ist noch anzumerken, dass alle numerisch berechneten Werte noch Rundungsfehlern und Restfehlern, die beim Abbruch nach Erreichen einer Konvergenzbedingung bleiben, unterliegen. Es ist jedoch davon auszugehen, dass diese Fehler im Vergleich zu den methodischen Fehlern der benutzten numerischen Verfahren keine signifikante Rolle spielen.

6 Zusammenfassung

Für das NH_3 Molekül, welches die Form einer dreiseitigen Pyramide mit dem Stickstoffatom an deren Spitze bildet, wurde mit Methoden der Dichtefunktionaltheorie, die potentielle Energie der Stickstoffinversion untersucht. Dazu wurde die Gesamtenergie in Abhängigkeit von dessen Normalabstand zur Basisebene der Pyramide, welche durch die Wasserstoffatome aufgespannt wird, berechnet. Das erhaltene Potential ist in den Abbildungen 3 und 4 dargestellt. Es ergab sich ein Doppelmuldenpotential mit zwei Minima im Abstand von 0.39\AA zur Basisebene, welche den zwei möglichen Gleichgewichtspositionen des Stickstoffatoms im Grundzustand entsprechen. Diese beiden möglichen links und rechts der Basisebene lokalisierten Zustände werden durch eine Potentialbarriere der Höhe 1693.13 cm^{-1} voneinander getrennt. Durch die numerische Lösung der stationären Schrödingergleichung, des Stickstoffatoms im berechneten Potential, mit Hilfe des Jacobiverfahrens ergaben sich die in Tabelle 1 angegebenen Eigenenergien. Diese treten paarweise auf und korrespondieren zu symmetrischen und antisymmetrischen Wellenfunktionen, welche in den Abbildungen 5 und 6 dargestellt sind. Die energetisch tiefst gelegenen Zustände ergaben sich zu $E_0 = 506.95\text{cm}^{-1}$ und $E_1 = 508.93\text{cm}^{-1}$, was einer Aufspaltung von 1.98 cm^{-1} entspricht. Aus den so erhaltenen Wellenfunktionen wurden Zustände konstruiert, in welchen das Stickstoffatom vollständig links oder rechts der Basisebene lokalisiert ist. Diese Zustände wurden mit Hilfe des Crank-Nicolson Verfahrens zeitlich entwickelt, was zu einer Oszillation zwischen den links und rechts lokalisierten Zuständen führte. Die zeitliche Entwicklung des links lokalisierten Zustands ist in den Abbildungen 11 und 12 in Form von Momentaufnahmen dargestellt. Die Frequenz dieser Oszillation ergab sich in dieser Simulation zu $\nu = 57,84\text{ GHz}$.

Literatur

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864, 1964.
- [2] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140(4A):A1133–A1138, Nov 1965.
- [3] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecule dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, 47:558–561, 1993.
- [4] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59:1758–1775, 1999.
- [5] G. Campoy N. Aquino and H. Yee-Madeira. The inversion potential for nh3 using a dft approach. *Chemical Physics Letters* 296, 1998.
- [6] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, 1996.
- [7] Peter Puschnig. Computerorientierte physik. *Institut für Physik, Fachbereich Theoretische Physik, Karl-Franzens-Universität Graz*, 2015.
- [8] David S. Sholl and Janice A. Steckel. Density functional theory: A practical introduction. *John Wiley and Sons, Inc.*, 2009.
- [9] J.D. Swalen and J.A. Ibers. Potential function for the inversion of ammonia. *The journal of chemical physics*, volume 36, number 7, 1962.
- [10] H. G. Evertz und W. von der Linden. Quantenmechanik. *Institut für Physik, TU Graz*, 2015.