

Seminar 'Mathematik für Chemiker'

11.Übung: Näherungsverfahren

Aufgabe 1: Newton-Raphson-Verfahren

Das Newton-Raphson-Verfahren ist ein iterativer Algorithmus zur Bestimmung der Nullstellen einer Funktion. Konzeptionell geht man dabei folgendermaßen vor: Man beginnt bei einem gewählten Startwert x_0 und bestimmt an dieser Stelle die Tangente an der Funktion. Der Schnittpunkt von Tangente und x -Achse ist im Allgemeinen ein verbesserter Wert x_1 für die Nullstelle. Mit dem jeweils verbesserten Wert wird die Prozedur so oft wiederholt, bis der Wert, im Rahmen einer festgelegten Zahl von Nachkommastellen, konstant ist. Aus dieser Überlegung ergibt sich folgende Iterationsvorschrift:

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \quad (1)$$

Außerdem können mit dem Newton-Verfahren auch lokale Extrema bestimmt werden, wobei im Falle einer Funktion mit einer Variablen folgende Iterationsvorschrift verwendet wird:

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f'(x_n)}{f''(x_n)} \quad (2)$$

- Leiten Sie die Iterationsvorschrift zur Berechnung der Nullstellen einer Funktion (Gleichung 1) her.
- Warum ist Gleichung (2) zur iterativen Bestimmung der lokalen Extrempunkte geeignet?

Aufgabe 2: Morse-Potential

Das Morse-Potential $V(R)$ beschreibt die anharmonische Näherung des Potentials eines zweiatomigen Moleküls in Abhängigkeit des Bindungsabstandes R (in Å) mit den Molekül-spezifischen Parametern D_e , β und R_e . Für das HCl-Molekül ist dabei $D_e = 250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\beta = 0,8 \text{ Å}^{-1}$, $R_e = 2 \text{ Å}$

$$V(R) = D_e \cdot \left[e^{-2\beta \cdot (R-R_e)} - 2 \cdot e^{-\beta \cdot (R-R_e)} \right] = D_e \cdot (z^2 - 2z) \quad \text{mit} \quad z = e^{-\beta \cdot (R-R_e)} \quad (3)$$

$$V'(R) = 2 \cdot \beta \cdot D_e \cdot (-z^2 + z) \quad (4)$$

$$V''(R) = 2 \cdot \beta^2 \cdot D_e \cdot (2z^2 - z) \quad (5)$$

- Bestimmen Sie mithilfe des Newton-Raphson-Verfahrens den Minimumspunkt der Potentialkurve von HCl (Genauigkeit: 4 Nachkommastellen). Nutzen Sie als Startwert $R = 2,2 \text{ Å}$.
- Bestimmen Sie zusätzlich analytisch Minimum und Wendepunkt der Potentialkurve von HCl. Was passiert für $R \rightarrow \pm\infty$?
- Skizzieren Sie die Kurve und beschriften Sie diese mit den Begriffen Bindungsdissoziationsenergie und Gleichgewichtsabstand. Welchen Wert haben diese beiden Größen für das HCl-Molekül?

d) Für die Bestimmung des Minimums mittels Newton-Raphson-Verfahren wurde außerdem der Startwert $R = 3 \text{ \AA}$ getestet und dabei die nachfolgenden ersten 8 Iterationsschritte (s. Tabelle) erhalten. Interpretieren Sie den Iterationsverlauf.

Schritt n	$R_n [\text{\AA}]$	z_n	$V'(R_n) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{\AA}} \right]$	$V''(R_n) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{\AA}^2} \right]$	$-\frac{V'(R_n)}{V''(R_n)}$
0	3,0000	0,4493	98,9730	-14,5715	6,7922
1	9,7922	0,0020	0,7833	-0,6254	1,2525
2	11,0447	0,0007	0,2879	-0,2302	1,2509
3	12,2956	0,0003	0,1059	-0,0847	1,2503
4	13,5459	0,0001	0,0390	-0,0312	1,2501
5	14,7960	0,0000	0,0143	-0,0115	1,2500
6	16,0461	0,0000	0,0053	-0,0042	1,2500
7	17,2961	0,0000	0,0019	-0,0016	1,2500
8	18,5461				

Taylorentwicklung: Ist von einer Funktion kein analytischer Ausdruck (Funktionsvorschrift) bekannt oder kann man mit einer gegebenen Funktionsvorschrift nur schwierig rechnen, so ist es möglich die Funktion durch ein Polynom anzunähern. Eine solche Form der Approximation ist die Taylorreihe, für die bei Entwicklung bis zum n -ten Glied der Funktionswert sowie die erste bis n -te Ableitung (bzw. Gradient $\nabla f(\vec{a})$, Hesse-Matrix $H_f(\vec{a})$, etc. bei Funktionen mit mehreren Variablen) an einer bestimmten Stelle a (bzw. $\vec{a}$) benötigt werden:

$$T_n(x) = \sum_{i=0}^n \frac{f^{(i)}(a)}{i!} \cdot (x - a)^i \quad (6)$$

$$T_2(\vec{x}) = f(\vec{a}) + (\vec{x} - \vec{a})^T \nabla f(\vec{a}) + \frac{1}{2} (\vec{x} - \vec{a})^T \cdot H_f(\vec{a}) \cdot (\vec{x} - \vec{a}) \quad (7)$$

e) Zur Vereinfachung des Morse-Potentials kann die harmonische Näherung verwendet werden, wobei ein Taylorpolynom 2.Ordnung um R_e aufgestellt wird. Wie lautet es?

f) Die erhaltene harmonische Näherung des Potentials entspricht dem klassischen Bild einer Hooke'schen Feder mit $V = \frac{1}{2} \cdot k \cdot (R - R_e)^2 - D_e$. Berechnen Sie für HCl die Kraftkonstante k .

Aufgabe 3: Funktionen mit zwei Variablen

a) Berechnen Sie Gradient und Hessematrix der Funktion $f(x; y) = x \cdot \ln y$.

b) Bilden Sie den Gradienten der Funktion $f(r; \varphi) = r \cdot \cos \varphi \cdot \ln(r \cdot \sin \varphi)$ durch Verwendung der Kettenregel mit geeigneter Substitution und unter Nutzung des Gradienten aus a).

Mehrdimensionale Kettenregel: Substituiert man in der Funktion $f(x_1; x_2; \dots; x_n)$ mehrere Term durch neue Variablen $u_1; u_2; \dots; u_m$, so ist die partielle Ableitung der Funktion nach x_k wie folgt definiert:

$$\frac{\partial f}{\partial x_k} = \sum_{i=1}^m \frac{\partial f}{\partial u_i} \cdot \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \quad (8)$$

c) Entwickeln Sie die Funktion $f(x; y)$ als Taylorpolynom zweiter Ordnung um $\vec{a}^T = (1 \ 1)$.