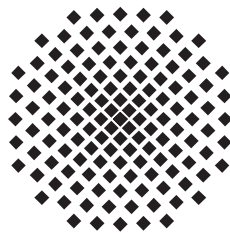


# Verschiedene Näherungen für quantenmechanische thermodynamische Untersuchungen von Clustern aus Argonatomen

Bachelorarbeit von  
**Juliane Büchle**

8. August 2016

Prüfer: Priv.-Doz. Dr. Holger Cartarius



1. Institut für Theoretische Physik  
Universität Stuttgart  
Pfaffenwaldring 57, 70550 Stuttgart



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Motivation und Einführung in das Thema . . . . .	1
1.2	Aufbau der Arbeit . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Physikalische Beschreibung von Vielteilchensystemen</b>	<b>3</b>
2.1	Thermodynamische Größen im kanonischen Ensemble . . . . .	3
2.2	Beschreibung durch die semiklassische gauß'sche Näherung . . . . .	4
2.3	Mittlere Abstände zwischen den Atomen . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Implementierung des Potentials von Aziz und Slaman</b>	<b>11</b>
3.1	Allgemeine numerische Berechnung des Potentials und seiner Ableitungen	11
3.2	Anpassung des Potentials von Aziz und Slaman durch Gaußfunktionen .	13
<b>4</b>	<b>Vergleich der physikalischen Größen</b>	<b>17</b>
4.1	Energie . . . . .	18
4.2	Wärmekapazität . . . . .	20
4.3	Abstände zwischen den Atomen . . . . .	22
4.4	Vergleich der Differenzen der Potentiale und der Näherungsmethoden . .	25
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>27</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>29</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>31</b>



# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation und Einführung in das Thema

Cluster aus Edelgasatomen sind aufgrund ihrer experimentellen Untersuchbarkeit und der drastischen Steigerung numerischer Rechenleistung seit einigen Jahren zu einem wichtigen Forschungsfeld in der Physik geworden. Diese bilden sich bei niedrigen Temperaturen aufgrund der schwachen van-der-Waals-Wechselwirkungen aus. Zur theoretischen Beschreibung ist der Boltzmannoperator  $\hat{K}(\beta) = \exp(-\beta\hat{H})$  mit  $\beta$  als inverser Temperatur von zentraler Bedeutung. Cluster aus Edelgasatomen bilden bei der hiesigen Betrachtung ein kanonisches Ensemble, das heißt es handelt sich um ein System im thermodynamischen Gleichgewicht, das Energie mit einem Wärmebad austauschen kann. Um die physikalisch relevanten Größen wie die Energie oder die Wärmekapazität zu erhalten, ist die Zustandssumme nötig, die sich aus der Spur des Boltzmannoperators berechnen lässt.

Da die exakte Berechnung der Zustandssumme analytisch meist nicht möglich ist, schlugen verschiedene Physiker Näherungen vor. In dieser Bachelorarbeit wird die semi-klassische gauß'sche Näherung verwendet, die auf Eric J. Heller [1] zurückgeht und von P. A. Frantsuzov und V. A. Mandelshtam [2] zu einem effizienten numerischen Konzept weiter entwickelt wurde. Sie nähert die Wellenfunktionen der Atome als Gaußfunktionen an. Dabei wird zwischen der sogenannten „Frozen Gaussian“-Näherung und der „Thawed gaussian“-Näherung unterschieden. Erstere erlaubt es den Gaußfunktionen nicht, ihre Breite mit der Zeit zu verändern, die „Thawed gaussian“-Näherung hingegen schon.

Mit Hilfe der „Frozen gaussian“-Näherung wurde bereits ein Cluster aus drei Argonatomen untersucht [3–6]. Dabei wurden zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen den Atomen zwei verschiedene Potentiale genutzt: zum einen das häufig zur Beschreibung von van-der-Waals-Wechselwirkungen verwendete Morsepotential und zum anderen ein Potential von Aziz und Slaman [7], das an experimentelle Werte angepasst wurde. Derzeit ist es das beste verfügbare Potential. Es konnte bereits in einer Bachelorarbeit [6] gezeigt werden, dass die Beschreibung des  $\text{Ar}_3$ -Clusters mit der „Frozen gaussian“-Näherung unter Verwendung des Potentials von Aziz und Slaman bessere Ergebnisse liefert als mit dem Morsepotential. Wird nun anstelle der „Frozen gaussian“-Näherung die „Thawed gaussian“-Näherung ebenfalls mit dem Potential von Aziz und Slaman verwendet, ist eine erneute Verbesserung der Ergebnisse zu erwarten, da die Gaußfunktionen nun mehr Freiheitsgrade besitzen. Dies soll in dieser Bachelorarbeit herausgefunden werden. Es werden dabei die Energie, die Wärmekapazität und die Abstände zwischen den Atomen

in Abhängigkeit der Temperatur berechnet und mit den Werten aus der vorangegangenen Arbeit verglichen.

### 1.2 Aufbau der Arbeit

Im zweiten Kapitel werden nun zunächst die theoretischen Grundlagen der semiklassischen gauß'sche Näherung erläutert. Dabei wird kurz auf die „Frozen-gaussian“-Näherung eingegangen und anschließend werden die für die Berechnung der physikalischen Größen notwendigen Gleichungen für die „Thawed gaussian“-Näherung hergeleitet. Im darauf folgenden Kapitel 3 wird zunächst das Potential von Aziz und Slaman eingeführt und seine Näherung durch Gaußfunktionen gezeigt. Danach werden in Kapitel 4 die physikalischen Größen Energie, Wärmekapazität und die Abstände zwischen den Atomen mit Hilfe des CUDA-Programms numerisch aus den im zweiten Kapitel hergeleiteten Gleichungen für ein Cluster aus drei Argonatomen berechnet und die Ergebnisse beschrieben. Des Weiteren werden diese Ergebnisse mit den schon vorhandenen Ergebnissen der bereits von Pitters [6] mit der „Frozen-gaussian“-Näherung durchgeführten Rechnung für drei Argonatome verglichen und die Unterschiede und die daraus zu ziehenden Schlüsse erläutert.

## 2 Bestimmung der physikalischen Größen in thermodynamischen quantenmechanischen Vielteilchensystemen

Da es sich bei den Edelgasclustern um ein kanonisches Ensemble handelt, also um ein System, das mit einem Wärmebad Energie austauschen kann, muss das Problem mit Hilfe der Thermodynamik behandelt werden. Des Weiteren treten quantenmechanische Effekte auf, da sich die Cluster aufgrund der schwachen Van-der-Waals-Wechselwirkung erst bei sehr tiefen Temperaturen ausbilden, weshalb auch eine quantenmechanische Betrachtungsweise unerlässlich ist. In diesem Kapitel werden zunächst die allgemeinen thermodynamischen Grundlagen erläutert, um die relevanten physikalischen Größen wie die Energie und die spezifische Wärmekapazität zu berechnen. Anschließend wird die semiklassische gauß'sche Näherung vorgestellt, die eine quantenmechanische Betrachtung darstellt und die Berechnung der Zustandssumme ermöglicht, aus der die physikalischen Größen abgeleitet werden können. Zuletzt wird gezeigt, wie sich die mittleren Abstände zwischen den Atomen unter Zuhilfenahme der bisher gewonnenen Kenntnisse berechnen lassen. Somit werden alle in dieser Bachelorarbeit betrachteten physikalischen Größen gewonnen.

### 2.1 Thermodynamische Größen im kanonischen Ensemble

Das kanonische Ensemble beschreibt ein an ein Wärmebad gekoppeltes System. Es wird also eine Temperatur vorgegeben und das System kann mit dem Wärmebad Energie austauschen. Um die thermodynamischen Größen des Systems zu erhalten, wird die Zustandssumme  $Z$  benötigt:

$$Z(\beta) = \sum_i \exp(-\beta E_i) \quad (2.1)$$

Dabei ist  $\beta = 1/(k_B T)$  und  $i$  ist die Laufvariable für die Mikrozustände des Systems. Für eine quantenmechanische Untersuchung wird nun ein kanonisches Ensemble, das durch

den Hamiltonoperator  $\hat{H}$  beschrieben wird, betrachtet. Damit wird (2.1) zu

$$Z(\beta) = \sum_i \langle i | \exp(-\beta \hat{H}) | i \rangle = \text{Tr}(\exp(-\beta \hat{H})) = \text{Tr}(K(\beta)), \quad (2.2)$$

wobei  $K(\beta) = \exp(-\beta \hat{H})$  der Boltzmannoperator ist. Die am System gemessenen Werte der verschiedenen Observablen sind Mittelwerte und lassen sich mit Hilfe des Boltzmannoperators bestimmen:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z(\beta)} \text{Tr}(K(\beta)A) \quad (2.3)$$

Dabei ist  $A$  eine beliebige Observable. Für die Energie  $E$  gilt damit:

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{Z(\beta)} \text{Tr}(\hat{H} \exp(-\beta \hat{H})) = \frac{1}{Z(\beta)} \text{Tr} \left( -\frac{\partial}{\partial \beta} \exp(-\beta \hat{H}) \right) \\ &= -\frac{1}{Z(\beta)} \frac{\partial}{\partial \beta} Z(\beta) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z(\beta)) \end{aligned} \quad (2.4)$$

Des weiteren soll die Wärmekapazität  $C$  betrachtet werden, die sich mit

$$C = \frac{\partial}{\partial T} E = \frac{\partial E}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = k_B \beta^2 \frac{\partial^2 \ln(Z(\beta))}{\partial \beta^2} \quad (2.5)$$

berechnet.

## 2.2 Beschreibung durch die semiklassische gauß'sche Näherung

Um die physikalisch interessanten Größen zu berechnen, ist also die Zustandssumme nötig, deren Berechnung analytisch nicht möglich ist. Auch eine exakte numerische Berechnung würde eine zu hohe Rechenleistung erfordern, weshalb hier die semiklassische gauß'sche Näherung des Boltzmannoperators angewandt wird. Diese wurde zunächst auf den Zeitentwicklungsoperator der Quantenmechanik  $\exp(-it\hat{H}/\hbar)$  angewandt und kann wegen dessen Ähnlichkeit mit dem Boltzmannoperator auf diesen übertragen werden. Diese Ähnlichkeit lässt sich leicht erkennen:

$$\exp \left( -\frac{it\hat{H}}{\hbar} \right) \rightarrow \exp \left( -\beta \hat{H} \right) \quad (2.6)$$

mit

$$\beta = \frac{it}{\hbar}. \quad (2.7)$$



Dabei wird die inverse Temperatur  $\beta$  als Imaginärzeit interpretiert. Bei der semiklassischen gauß'schen Näherung wird nun der Boltzmannoperator als Reihenentwicklung dargestellt, wobei in diesem Fall nur die nullte Ordnung betrachtet wird. Heller [1] schlug dabei einen Ansatz der folgenden Form vor:

$$\hat{K}_H(t) = \int \frac{d\mathbf{p}_0 d\mathbf{q}_0}{(2\pi\hbar)^N} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \tilde{S}[\mathbf{q}, \mathbf{p}, t]\right) |g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)\rangle \langle g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)| \quad (2.8)$$

Die kohärenten Zustände  $|g\rangle$  werden in dieser Näherung nun als Gaußfunktionen angenommen, die ihre Breite nicht verändern können. Diesen Ansatz bezeichnet man daher als „Frozen gaussian“-Näherung und die Ortsdarstellung der Zustände ergibt sich zu

$$\langle \mathbf{r} | g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \beta) \rangle = \left(\frac{\det(\Gamma)}{\pi^N}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{1}{2}(\mathbf{r} - \mathbf{q}(\beta))^T \Gamma (\mathbf{r} - \mathbf{q}(\beta)) + \frac{i}{\hbar} \mathbf{p}^T \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{q}(\beta))\right). \quad (2.9)$$

Dabei ist  $\Gamma$  die gauß'sche Matrix, die in diesem Fall nicht von der Zeit abhängt. Um nun zu der in dieser Bachelorarbeit betrachteten „Thawed gaussian“-Näherung zu gelangen, muss den Gaußfunktionen erlaubt werden, ihre Breite zu ändern, also  $\Gamma$  muss zeitabhängig werden. P.A. Frantsuzov und V.A. Mandelshtam [2] wandten dabei eine Methode an, die Hellers Näherung ähnelt. Sie gingen von einer Gleichgewichtsdichtematrix eines  $N$ -Teilchen-Systems

$$\hat{\rho}_T = \frac{1}{Z_T} e^{-\beta \hat{H}} \quad (2.10)$$

mit  $Z_T$  als Zustandssumme wie in (2.2) und einem Hamiltonoperator in kartesischen Koordinaten

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \nabla^T \mathbf{M}^{-1} \nabla + U(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

mit diagonalen Massenmatrix  $\mathbf{M}$  und dem  $3N$ -dimensionalen Vektor  $\mathbf{r}$  aus. Indem nun die Identität

$$\hat{I} = \int d^{3N} \mathbf{q}_0 |\mathbf{q}_0\rangle \langle \mathbf{q}_0| \quad (2.12)$$

mit

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{q}_0 \rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{q}_0) \quad (2.13)$$

in (2.10) eingesetzt und der Ausdruck symmetrisiert wird, ergibt sich

$$\hat{\rho}_T = \frac{1}{Z_T} \int d^{3N} \mathbf{q}_0 |\mathbf{q}_0, \beta/2\rangle \langle \mathbf{q}_0, \beta/2| = \hat{K}_0 \quad (2.14)$$

und

$$Z_T = \int d^{3N} \mathbf{q}_0 \langle \mathbf{q}_0, \beta/2 | \mathbf{q}_0, \beta/2 \rangle. \quad (2.15)$$

Das von der Imaginärzeit abhängige Wellenpaket  $|\mathbf{q}_0, \beta/2\rangle$  ist dabei die Lösung der Imaginärzeitschrödingergleichung (auch Blochgleichung genannt)

$$\hat{H} |\mathbf{q}_0, \tau\rangle = -\partial_\tau |\mathbf{q}_0, \tau\rangle \quad (2.16)$$

zur Zeit  $\tau = \beta/2$ , mit der Anfangsbedingung  $|\mathbf{q}_0, 0\rangle = |\mathbf{q}_0\rangle$ . Um diese zu lösen, werden nun näherungsweise gauß'sche Wellenpakete mit zeitlich veränderbarer Breite der Form

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{q}_0, \tau \rangle \approx \langle \mathbf{r} | \mathbf{G}, \mathbf{q}, \gamma \rangle \equiv \langle \mathbf{r} | \lambda \rangle \quad (2.17)$$

mit

$$\langle \mathbf{r} | \lambda \rangle = \exp \left( -\frac{1}{2} (\mathbf{r} - \mathbf{q})^T \mathbf{G} (\mathbf{r} - \mathbf{q}) + \gamma \right) \equiv \exp \left( -\frac{1}{2} \mathbf{x}^T \mathbf{G} \mathbf{x} + \gamma \right) \quad (2.18)$$

verwendet. Dabei sind  $\mathbf{G} = \mathbf{G}(\tau)$  die  $3N \times 3N$  Breiten-Matrix,  $\mathbf{q} = \mathbf{q}(\tau)$  ein reeller  $3N$ -dimensionaler Vektor, der das Zentrum der Gaußfunktionen angibt und  $\gamma = \gamma(\tau)$  ein reeller Skalierungsfaktor. Um den linken Term in (2.18) zu vereinfachen, wurde außerdem  $\mathbf{r} - \mathbf{q} = \mathbf{x}$  definiert.

Um nun die Bewegungsgleichungen der Parameter  $\lambda(\tau)$  zu erhalten, wird das Variationsprinzip

$$\left[ \frac{\partial L}{\partial \lambda'} \right]_{\lambda'=\lambda} = 0 \quad (2.19)$$

mit

$$L = \langle \lambda' | \partial_\tau + \hat{H} | \lambda \rangle \quad (2.20)$$

benutzt. Wird (2.20) in (2.19) eingesetzt, so ergibt sich

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial \lambda \partial \lambda'} \langle \lambda' | \lambda \rangle \dot{\lambda} + \frac{\partial}{\partial \lambda'} \langle \lambda' | \hat{H} | \lambda \rangle \right]_{\lambda'=\lambda} = 0 \quad (2.21)$$

Um die weiteren Schritte zu erläutern werden nun die folgenden Notationen eingeführt: Das Inverse der Breite-Matrix

$$\mathbf{C} := \mathbf{G}^{-1} \quad (2.22)$$

der Mittelwert eines Operators  $\hat{A}$

$$\langle A \rangle := K^{-1} \langle \lambda | \hat{A} | \lambda \rangle \quad (2.23)$$

mit der gauß'schen Norm

$$K := \langle \lambda | \lambda \rangle = \sqrt{\frac{\pi^{3N}}{\|\mathbf{G}\|}} \exp(2\gamma) \quad (2.24)$$

und der veränderte Skalierungsfaktor

$$\gamma'(\tau) := \gamma(\tau) - \frac{1}{2} \ln(\|\mathbf{M}\|) + \frac{3N}{2} \ln(2\pi\tau\hbar^2). \quad (2.25)$$

Wird nun der gauß'sche Ansatz (2.18) in die Bewegungsgleichung (2.21) eingesetzt, so ergeben sich schließlich folgende Differentialgleichungen

$$\dot{\mathbf{C}} = -\mathbf{C} \langle \nabla \nabla^T U \rangle \mathbf{C} + \hbar^2 \mathbf{M}^{-1}, \quad (2.26a)$$

$$\dot{\mathbf{q}} = -\mathbf{C} \langle \nabla U \rangle, \quad (2.26b)$$

$$\dot{\gamma}' = \frac{3N}{2\tau} - \frac{\hbar^2}{2} \text{Tr}(\mathbf{M}^{-1} \mathbf{C}^{-1}) + \frac{1}{4} \text{Tr}(\langle \nabla \nabla^T U \rangle \mathbf{C}) - \langle U \rangle. \quad (2.26c)$$

Die Lösungen dieser Differentialgleichungen werden zu kleinen Zeiten  $\tau$  mit den Anfangsbedingungen (2.13) gut durch die folgenden Näherungen beschrieben:

$$\mathbf{q}(\tau) \approx \mathbf{q}_0 - \frac{\tau^2 \hbar^2}{2} \mathbf{M}^{-1} \nabla U(\mathbf{q}_0) \quad (2.27a)$$

$$\mathbf{C}(\tau) \approx \tau \hbar^2 \mathbf{M}^{-1} \quad (2.27b)$$

$$\gamma'(\tau) \approx -\tau U(\mathbf{q}_0) + \frac{\tau^2 \hbar^2}{8} \text{Tr}(\mathbf{M}^{-1} \nabla \nabla^T U(\mathbf{q}_0)) \quad (2.27c)$$

Schließlich ergibt sich die Ortsdarstellung des genäherten Boltzmannoperators [4] zu

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_0(\tau) | \mathbf{x}' \rangle = & \int \frac{d\mathbf{q}^{3N}}{(2\pi)^{3N}} \frac{\exp(2\gamma(\tau/2))}{\det(\mathbf{G}(\tau/2))} \\ & \cdot \exp\left(-\frac{1}{2}[\mathbf{x} - \mathbf{q}(\tau/2)]^T \mathbf{G}(\tau/2)^{-1} [\mathbf{x} - \mathbf{q}(\tau/2)]\right) \\ & \cdot \exp\left(-\frac{1}{2}[\mathbf{x}' - \mathbf{q}(\tau/2)]^T \mathbf{G}(\tau/2)^{-1} [\mathbf{x}' - \mathbf{q}(\tau/2)]\right) \end{aligned} \quad (2.28)$$

Die Zustandssumme kann nun als

$$Z = \text{Tr}(\hat{K}_0) = \int \frac{d\mathbf{q}^{3N}}{(2\sqrt{\pi})^{3N}} \frac{\exp(2\gamma(\tau/2))}{\sqrt{\det(\mathbf{G}(\tau/2))}} \quad (2.29)$$

geschrieben werden. Wie bereits erwähnt können nun aus dieser die Energie und die spezifische Wärmekapazität durch (2.4) bzw. (2.5) bestimmt werden.

## 2.3 Mittlere Abstände zwischen den Atomen

In einem kanonischen Ensemble ist ein Energieaustausch mit einem Wärmebad möglich. Steigt die Temperatur des Systems an, so dehnt sich der Stoff darin aus, die Abstände  $d_{ij}$  zwischen den Atome vergrößern sich. Um dies quantenmechanisch zu betrachten, muss Gleichung (2.3) für  $A = d_{ij} = |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|$  ausgewertet werden. Für die Abstände gilt also

$$d_{ij} = \frac{1}{Z(\beta)} \text{Tr}(K(\beta) |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|) \stackrel{(2.28)}{=} \frac{1}{Z(\beta)} \int \frac{d\mathbf{q}^{3N}}{(2\pi)^{3N}} \frac{\exp(2\gamma(\beta/2))}{\det(\mathbf{G}(\beta/2))} \int d\mathbf{x}^{3N} \exp([\mathbf{x} - \mathbf{q}(\beta/2)]^T \mathbf{G}(\beta/2)^{-1} [\mathbf{x} - \mathbf{q}(\beta/2)]) |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|. \quad (2.30)$$

Eine exakte Integration ist für das Integral (2.30) nicht notwendig, da es bereits durch die gauß'sche Näherung keine numerisch exakten Werte liefert. Der Aufwand kann durch eine Näherung [8] reduziert werden, die eine analytische Auswertung der  $\mathbf{x}$ -Integration ermöglicht. Dabei wird nun zunächst  $\mathbf{y} = \mathbf{x} - \mathbf{q}(\beta/2)$  im  $\mathbf{x}$ -Integral in (2.30) ersetzt, sodass sich dieses schreiben lässt als

$$I = \int d\mathbf{y}^{3N} \exp(-\mathbf{y}^T \mathbf{G}^{-1} \mathbf{y}) |\mathbf{y}_i - \mathbf{y}_j + \mathbf{q}_i(\beta/2) - \mathbf{q}_j(\beta/2)|. \quad (2.31)$$

Die Breite der Wellenfunktionen der Atome trägt nur bei kleinen Temperaturen einen wesentlichen Anteil zu deren Abstand bei. Aus der parktischen Anwendung ist ersichtlich, dass eine enge Wellenfunktion auf sehr kleine  $\mathbf{y}_i$ -Werte führt. Es kann somit die Näherung

$$|\mathbf{y}_i - \mathbf{y}_j| \ll |\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j| \quad (2.32)$$

vorgenommen werden. Der Betrag in (2.31) kann mit dieser Annahme entwickelt werden:

$$|\mathbf{y}_i - \mathbf{y}_j + \mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j| \approx |\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j| - (\mathbf{y}_i - \mathbf{y}_j) \cdot \frac{\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j}{|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|} + \frac{1}{2} (\mathbf{y}_i - \mathbf{y}_j)^2 - \frac{1}{2} \frac{((\mathbf{y}_i - \mathbf{y}_j) \cdot (\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j))^2}{|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|^3} \quad (2.33)$$

Das Integral (2.31) wird somit ausgewertet zu

$$I = \sqrt{\frac{\pi^{3N}}{\det(\mathbf{G})}} \left( |\mathbf{q}_i(\beta/2) - \mathbf{q}_j(\beta/2)| + \frac{\text{Tr}(\mathbf{G}_{ii}(\beta/2) + \mathbf{G}_{jj}(\beta/2) - \mathbf{G}_{ij}(\beta/2) - \mathbf{G}_{ji}(\beta/2))}{6|\mathbf{q}_i(\beta/2) - \mathbf{q}_j(\beta/2)|} \right). \quad (2.34)$$

Die Matrizen  $\mathbf{G}_{ij}$  sind dabei  $3 \times 3$  Untermatrizen von  $\mathbf{G}$ , wobei ihre Zeilen und Spalten die Partikel  $i$  und  $j$  darstellen. Die genäherten mittleren Abstände ergeben sich schließlich

zu

$$d_{ij}(\beta) \approx \frac{1}{Z(\beta)} \int \frac{d\mathbf{q}^{3N}}{(2\sqrt{\pi})^{3N}} \frac{\exp(2\gamma(\beta/2))}{\sqrt{\det(\mathbf{G}(\beta/2))}} \left( |\mathbf{q}_i(\beta/2) - \mathbf{q}_j(\beta/2)| + \frac{\text{Tr}(\mathbf{G}_{ii}(\beta/2) + \mathbf{G}_{jj}(\beta/2) - \mathbf{G}_{ij}(\beta/2) - \mathbf{G}_{ji}(\beta/2))}{6|\mathbf{q}_i(\beta/2) - \mathbf{q}_j(\beta/2)|} \right). \quad (2.35)$$



# 3 Implementierung des Potentials von Aziz und Slaman

In diesem Teil wird zunächst die numerische Implementierung und Berechnung der Ableitungen des Potentials beschrieben. Das verwendete Potential von Aziz und Slaman wird dabei durch Gaußfunktionen genähert. Zunächst wird das allgemeine Verfahren dargestellt und im zweiten Teil dieses Kapitels auf das spezielle Potential eingegangen.

## 3.1 Allgemeine numerische Berechnung des Potentials und seiner Ableitungen

Für die numerische Berechnung der Zustandssumme sind die Bewegungsgleichungen nötig. Diese folgen aus den Differentialgleichungen (2.26a)–(2.26c), wobei die Gleichungen (2.27a)–(2.27c) als Anfangsbedingungen für genügend kleine Zeiten  $\tau = \tau_0$  dienen. Für die Differentialgleichungen wiederum werden der Mittelwert des Potentials  $\langle U \rangle$ , seines Gradienten  $\langle \nabla U \rangle$  und der Matrix seiner zweiten Ableitungen  $\langle \nabla \nabla^T U \rangle$  benötigt. Das verwendete Potential wird durch eine Summe von Gaußfunktionen mit Zentrum im Ursprung angepasst, da so die folgenden Rechnungen analytisch durchgeführt werden können [2]. Das Potential lässt sich dann schreiben als

$$V(r_{ij}) = \sum_{i=1}^N c_i \exp(-\alpha_i r_{ij}^2), \quad (3.1)$$

wobei die  $c_i$  und  $\alpha_i$  die Fitparameter darstellen und  $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  der Abstand zwischen den Atomen  $i$  und  $j$  ist. Der Mittelwert einer solchen dreidimensionalen Gaußfunktion lässt sich als Integral schreiben,

$$\langle \exp(-\alpha r_{ij}^2) \rangle = \int \exp(-\alpha \mathbf{s}^2) \langle \delta(\mathbf{s} - \mathbf{r}_{ij}) \rangle d^3 \mathbf{s} \quad (3.2)$$

wobei der Mittelwert der Deltafunktion wiederum zu

$$\langle \delta(\mathbf{s} - \mathbf{r}_{ij}) \rangle = \sqrt{\frac{\|\mathbf{A}_{ij}\|}{\pi^3}} \exp(-(\mathbf{s} - \mathbf{q}_{ij})^T \mathbf{A}_{ij} (\mathbf{s} - \mathbf{q}_{ij})) \quad (3.3)$$

ausgewertet werden kann. Die  $3 \times 3$ -Matrix  $\mathbf{A}$ , ist dabei definiert durch

$$\mathbf{A}_{ij} := \langle \mathbf{x}_{ij} \mathbf{x}_{ij}^T \rangle^{-1} = (\mathbf{C}_{ii} + \mathbf{C}_{jj} - \mathbf{C}_{ij} - \mathbf{C}_{ji})^{-1} \quad (3.4)$$

wobei  $\mathbf{C}_{ij}$  die jeweilige  $3 \times 3$ -Blockmatrix von  $\mathbf{C} = \mathbf{G}^{-1}$  ist. Die Vektoren  $\mathbf{q}_{ij} = \mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j$  enthalten diejenigen Teile der Vektoren  $\mathbf{q}$  aus dem Ansatz (2.18), die den Atomen  $i$  und  $j$  zugeordnet sind.

Wird nun (3.3) in (3.2) eingesetzt, so ergibt sich

$$\langle \exp(-\alpha r_{ij}^2) \rangle = \sqrt{\frac{\|\mathbf{A}_{ij}\|}{\|\mathbf{A}_{ij} + \alpha\|}} \exp(-\mathbf{q}_{ij}^T \mathbf{Z}_{ij}(\alpha) \mathbf{q}_{ij}) \quad (3.5)$$

mit  $\mathbf{Z}_{ij}(\alpha) = \alpha - \alpha^2(\alpha + \mathbf{A}_{ij})^{-1}$ . Da  $\mathbf{A}_{ij}$  eine reelle symmetrische Matrix ist, kann sie mit Hilfe einer orthogonalen Matrix  $\mathbf{V}_{ij}$  und einer diagonalen Matrix  $\mathbf{D}_{ij}$  dargestellt werden:

$$\mathbf{A}_{ij} = \mathbf{V}_{ij} \mathbf{D}_{ij} \mathbf{V}_{ij}^T. \quad (3.6)$$

Gleichung (3.5) kann so nun geschrieben werden als

$$\langle \exp(-\alpha r_{ij}^2) \rangle = \sqrt{\frac{\|\mathbf{D}_{ij}\|}{\|\mathbf{D}_{ij} + \alpha\|}} \exp(-\mathbf{q}_{ij}^T \mathbf{Z}_{ij}(\alpha) \mathbf{q}_{ij}) \quad (3.7)$$

mit  $\mathbf{Z}_{ij}(\alpha) = \mathbf{V}_{ij} (\alpha - \alpha^2(\alpha + \mathbf{D}_{ij})^{-1}) \mathbf{V}_{ij}^T$ .

Durch Differenzieren von (3.7) und partielle Integration kann nun ein Ausdruck für den Gradienten hergeleitet werden. Dabei ergibt sich nach einigen Rechnungen

$$\langle \nabla_i \exp(-\alpha r_{ij}^2) \rangle = -\langle \nabla_j \exp(-\alpha r_{ij}^2) \rangle = -2 \langle \exp(-\alpha r_{ij}^2) \rangle \mathbf{Z}_{ij}(\alpha) \mathbf{q}_{ij} \quad (3.8)$$

Für die Matrix der zweiten Ableitungen ergibt sich

$$\langle \nabla_i \nabla_i^T \exp(-\alpha r_{ij}^2) \rangle = 2 \langle \exp(-\alpha r_{ij}^2) \rangle (2 \mathbf{Z}_{ij}(\alpha) \mathbf{q}_{ij} \mathbf{q}_{ij}^T \mathbf{Z}_{ij}^T(\alpha) - \mathbf{Z}_{ij}^T(\alpha)) \quad (3.9)$$

Dieses Konzept ist auch im verwendeten Programm implementiert. Dabei werden zunächst die Matrizen  $\mathbf{V}_{ij}$  und  $\mathbf{D}_{ij}$  erstellt und aus ihnen dann die Matrix  $\mathbf{Z}_{ij}$  gebildet. Aus ihr wird anschließend zunächst der Mittelwert des Potentials, siehe (3.7), und danach werden der Gradient und die Matrix der zweiten Ableitungen ((3.8) und (3.9)) berechnet. Das Programm ist dabei so allgemein gehalten wie die hier verwendeten Gleichungen, indem es lediglich auf die Koeffizienten  $\alpha_i$  und  $c_i$  sowie die Anzahl der Gaußfunktionen, Dimensionen und Atome zugreift. Es kann also jedes beliebige, durch Gaußfunktionen genäherte Potential eingebaut werden, ohne das Programm ändern zu müssen. Außerdem werden in diesem Programmteil alle Terme, die das Potential enthalten, also (3.7), (3.8) und (3.9), berechnet, sodass im Hauptprogramm nur noch auf diese Werte zugegriffen und das Potential dort nicht weiter beachtet werden muss. Diese Art der Implementierung ist wegen der genannten Gründe sehr vorteilhaft, deshalb wird der nötige Fit gern in Kauf genommen.



Parameter [Einheit]	Wert
$A$	$2,2610716 \cdot 10^5$
$\epsilon \left[ \frac{1}{\text{cm}} \right]$	99,5367
$\alpha$	10,77874743
$\beta$	-1,8122004
$D$	1,36
$R_e \left[ \text{\AA} \right]$	3,7565
$c_6$	1,10785136
$c_8$	0,56072459
$c_{10}$	0,34602749

Tabelle 3.1: Parameter des Potentials von Aziz und Slaman [7]

## 3.2 Anpassung des Potentials von Aziz und Slaman durch Gaußfunktionen

Edelgasatome haben stets eine mit Elektronen voll besetzte Außenschale, weshalb zwischen ihnen lediglich van-der-Waals-Wechselwirkungen, die durch Ladungsfluktuationen verursacht werden, herrschen. Diese werden im Fall von Argon gut durch das Potential von Aziz und Slaman [7] beschrieben. Dieses hat die folgende Form:

$$V(x) = \epsilon \left( A \exp(-\alpha x + \beta x^2) - F(x) \sum_{j=0}^2 \frac{c_{2j+6}}{x^{2j+6}} \right) \quad (3.10)$$

mit

$$x = \frac{r}{R_e} \quad (3.11)$$

und

$$F(x) = \begin{cases} \exp\left(-\left(\frac{D}{x} - 1\right)^2\right) & \text{für } x < D, \\ 1 & \text{für } x \geq D. \end{cases} \quad (3.12)$$

Die Parameter für dieses Potential sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. An dieses Potential wurden nun Gaußfunktionen angepasst. Das Potential wird also in der Form

$$V(r) = \sum_{n=1}^N c_n \exp(-\alpha_n r^2) \quad (3.13)$$

dargestellt. Dabei wurde sowohl ein Fit für  $N = 5$ , als auch ein Fit für  $N = 4$  durchgeführt. Des weiteren existierten bereits Fitparameter einer Anpassung für  $N = 5$ , die zuvor von Pitters [6] ermittelt wurden. Die jeweiligen Fitparameter sind in den Tabellen 3.2, 3.3 und 3.4 aufgelistet.

### 3 Implementierung des Potentials von Aziz und Slaman

---

n	$c_n \left[ \frac{1}{\text{cm}} \right]$	$\alpha_n \left[ \text{\AA}^{-2} \right]$
1	$4,22318 \cdot 10^5$	0,681959
2	$-1,15554 \cdot 10^3$	0,164211
3	$-13,0 \cdot 10^3$	6,0
4	-25,3542	0,0452617
5	1	5

Tabelle 3.2: Parameter des Fits von 5 Gaußfunktionen an das Potential von Aziz und Slaman, ermittelt von Pitters [6]

n	$c_n \left[ \frac{1}{\text{cm}} \right]$	$\alpha_n \left[ \text{\AA}^{-2} \right]$
1	$4,22537 \cdot 10^5$	0,674689
2	$-1,35981 \cdot 10^3$	0,149437
3	$-12,9642 \cdot 10^3$	0,580588
4	-169,345	0,0694154
5	403,167	0,0975343

Tabelle 3.3: Parameter des Fits von 5 Gaußfunktionen an das Potential von Aziz und Slaman

n	$c_n \left[ \frac{1}{\text{cm}} \right]$	$\alpha_n \left[ \text{\AA}^{-2} \right]$
1	$4,24213 \cdot 10^5$	0,679015
2	$-1,18813 \cdot 10^3$	0,166769
3	$-11,3006 \cdot 10^3$	0,659396
4	-28,8896	0,0477129

Tabelle 3.4: Parameter des Fits von 4 Gaußfunktionen an das Potential von Aziz und Slaman

### 3.2 Anpassung des Potentials von Aziz und Slaman durch Gaußfunktionen

---

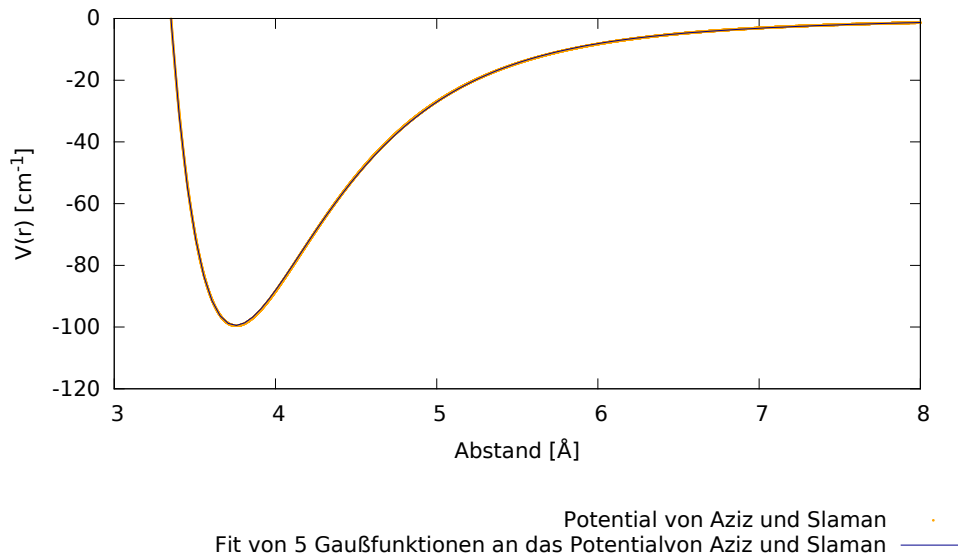


Abbildung 3.1: Potential von Aziz und Slaman mit Fit mit  $N = 5$

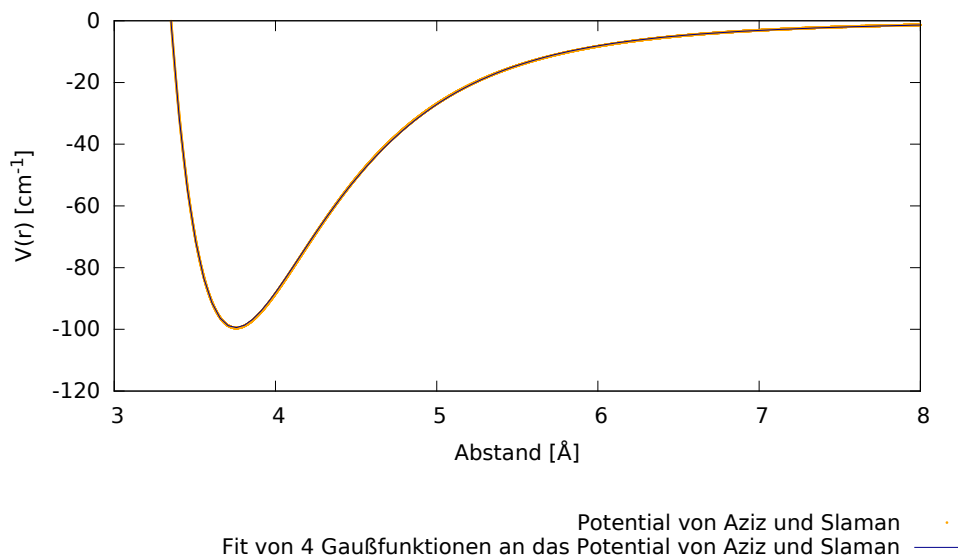


Abbildung 3.2: Potential von Aziz und Slaman mit Fit mit  $N = 4$

In Abbildung 3.2 ist gut zu erkennen, dass sich Ausgangs- und Fitfunktion fast vollständig überlagern. Es ist somit gerechtfertigt, für die Berechnung der Zustandsfunktion und der physikalischen Größen die Fitfunktion zu verwenden. Des weiteren lässt sich erkennen, dass sich der Fit von 4 Gaußfunktionen an das Potential in seiner Genauigkeit nicht vom Fit mit 5 Gaußfunktionen unterscheidet. Es wird daher mit Ersterem gerechnet.

## 4 Die physikalischen Größen im Vergleich für die Frozen- und die Thawed-gaussian-Näherung

Im folgenden Teil werden nun die Zustandssumme (2.29) und anschließend die aus ihr folgenden physikalischen Größen Energie (2.4) und Wärmekapazität (2.5), sowie die Abstände zwischen den Atomen, die in Kapitel 2 hergeleitet wurden mit dem CUDA-Programm numerisch berechnet. Anschließend sollen diese mit den schon vorhandenen Ergebnissen der „Frozen-gaussian“-Näherung verglichen werden, wobei erwartet wird, dass die hier verwendete „Thawed-gaussian“-Näherung bessere Ergebnisse liefert.

Es wurde ein Cluster aus drei Argonatomen betrachtet, die in der gebundenen Konfiguration bei sehr tiefen Temperaturen ein gleichseitiges Dreieck bilden. Bei steigender Temperatur zerfällt das Cluster aufgrund der größer werdenden thermischen Energie, wobei die Atome sich fast gleichzeitig voneinander lösen bis sie schließlich zufällig im Raum verteilt sind [4, 5]. In der numerischen Betrachtung wird nur ein maximaler Abstand jedes einzelnen Atoms zum Schwerpunkt zugelassen. Bei der Dissoziation liegt natürlich bei jeder Temperatur ein anderer Abstand vor und man muss aufpassen, dass man den Cluster nicht zu sehr einschränkt. Der maximale Abstand der Atome zum Schwerpunkt, bezeichnet als  $R_C$ , wurde daher verschieden gewählt. Diese Beschränkung des Abstands hat zwei Gründe. Zum einen müsste ohne diese Beschränkung über den ganzen Raum integriert werden, was numerisch nicht möglich ist. Zum anderen entspricht es nicht der physikalischen Realität, dass sich die Argonatome allein im Universum befinden, da es stets andere Teilchen gibt, die sie räumlich beschränken. Durch die Beschränkung mittels des Abstands  $R_C$  werden die Atome in eine Kugel um den Masseschwerpunkt  $\mathbf{R}_M$  mit der Bedingung  $\mathbf{q} - \mathbf{R}_M < R_C$  gezwungen. Dies kann entweder erreicht werden, indem ein steiles Potential wie zum Beispiel

$$V_C(\mathbf{r}) \propto \sum_{i=1}^N \left( \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_M}{R_C} \right)^{20} \quad (4.1)$$

zum Hamiltonoperator in Gleichung (2.11) addiert wird oder indem die Integration in Gleichung (2.35) durch  $R_C$  begrenzt wird. Es hat sich in früheren Untersuchungen [4, 8] gezeigt, dass die Dissoziation des Clusters stark von der Wahl von  $R_C$  abhängt. Je größer dieser ist, desto kleiner ist die Temperatur bei der die Dissoziation stattfindet. In der Realität sind Cluster aus Argonatomen im Weltraum zu möglich. Ihr jeweiliger

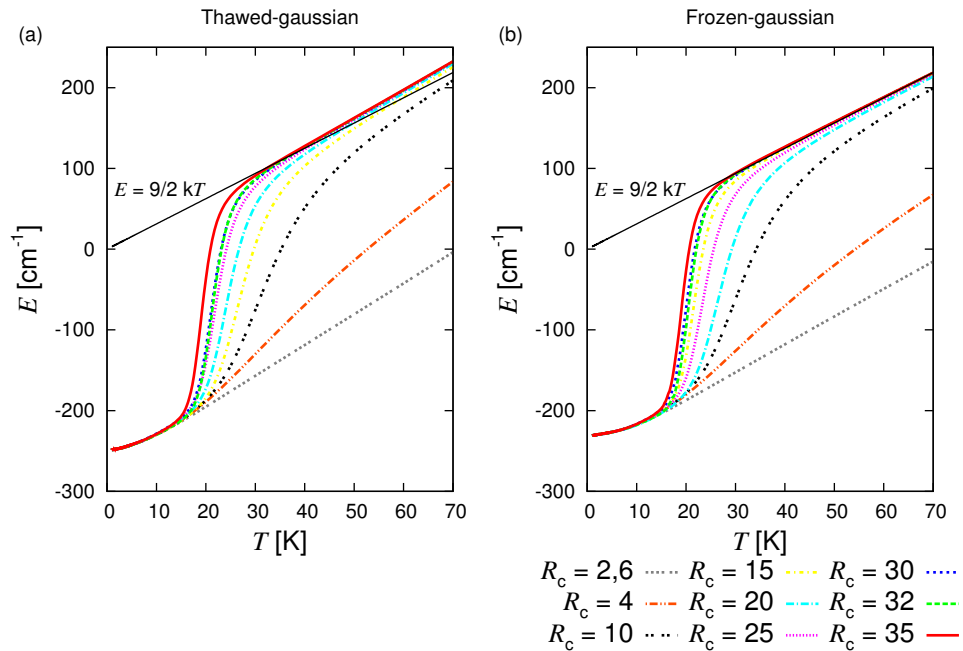


Abbildung 4.1: Energien in Abhängigkeit der Temperatur für die „Thawed-gaussian“-Näherung und die „Frozen-gaussian“-Näherung

maximaler Abstand zum Schwerpunkt entspricht dort einem Druck, der durch andere Teilchen auf das Cluster ausgeübt wird und dessen Verhalten beeinflusst.

## 4.1 Energie

Mit Hilfe des für diese Arbeit entwickelten Programms wurden die Energien der Atome in Abhängigkeit der Temperatur berechnet.

In Abbildung 4.1 sind die Energie der Atome in Abhängigkeit der Temperatur für die verschiedenen Grensradien  $R_C$  und zusätzlich die Gerade  $E = 9/2k_B T$ , die die Energie dreier getrennter Argonatome nach  $E = f/2k_B T$  mit  $f$  als der Anzahl der Freiheitsgrade darstellt, aufgetragen. Aus Abbildung 4.1 a) ist ersichtlich, dass die Energien bis zu einer Temperatur von ca. 15 K für alle Grensradien  $R_C$  gleich verlaufen und anschließend verschieden stark ansteigen. Daraus ist zu schließen, dass sich das Cluster verschieden schnell auflöst. Für Grensradien bis zu 10 Å wird die Energie von drei freien Atomen bis zu einer Temperatur von 70 K überhaupt nicht erreicht. Dies geschieht erst ab einem Radius von 15 Å, wobei diese Energie für steigende Radien aufgrund des abnehmenden Drucks durch andere Teilchen, immer schneller erreicht wird. Dies alles war bereits in der „Frozen-gaussian“-Näherung zu erkennen.

Werden die Ergebnisse beider Näherungen verglichen fällt jedoch auf, dass bei der

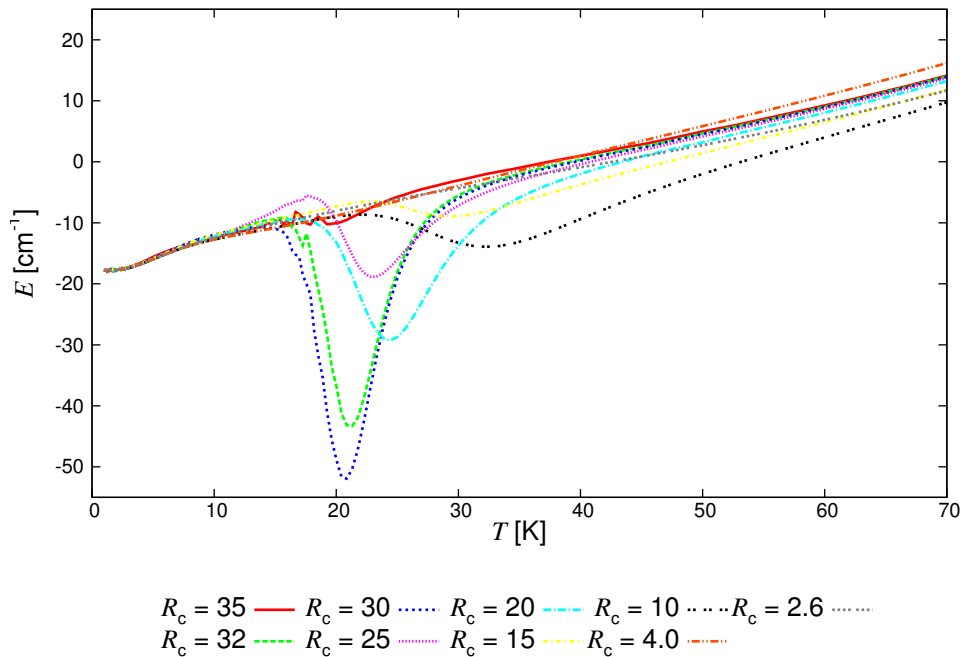


Abbildung 4.2: Energiewerte der „Thawed-gaussian“-Näherung abzüglich der Energiewerte der „Frozen-gaussian“-Näherung

„Thawed-gaussian“-Näherung die Energien in der Nähe von 0 K kleiner sind als bei der „Frozen-gaussian“-Näherung. Das bedeutet, dass die Ergebnisse der „Thawed-gaussian“-Näherung besser sind, da für die verwendete Näherung das Variationsprinzip der Quantenmechanik gilt. Dieses besagt, dass in jedem Zustand der Erwartungswert des Hamiltonoperators größer oder, im Falle des exakten Grundzustands, gleich der Grundzustandsenergie ist. Somit ist eine Näherung des Grundzustands umso besser, je niedriger seine Energie ist und es kann davon ausgegangen werden, dass somit die „Thawed-gaussian“-Näherung ein besseres Ergebnis liefert.

In Abbildung 4.2 ist die Differenz der Energien aus den Berechnungen der „Thawed-gaussian“-Näherung und der „Frozen-gaussian“-Näherung aufgetragen. Es ist zu sehen, dass sich die Differenz für die verschiedenen Grenzzylinder zunächst bis zu einer Temperatur von ca. 18 K nicht unterscheidet. Für alle Radien ist sie in diesem Bereich negativ und steigt langsam an. Dies ist wie schon erwähnt durch die unterschiedlichen Qualitäten der Näherungen zu erklären. In der Abbildung lässt sich erkennen, dass die durch die Verwendung der „Thawed-gaussian“-Näherung erreichte Verbesserung, also Absenkung, der Grundzustandsenergie ca.  $18 \text{ cm}^{-1}$  beträgt.

Ab einer Temperatur von ungefähr 18 K beginnen die Abweichungen der „Frozen-gaussian“-Näherung von der „Thawed-gaussian“-Näherung deutlich stärker und grenzzylinderabhängig zu werden. Dabei ist zu erkennen, dass weder die Tiefe der jeweiligen Minima noch deren Verschiebung auf der Abszisse eine Regelmäßigkeit aufweisen. So ist

zum Beispiel das Minimum bei einem Grenzradius von  $R_C = 35 \text{ \AA}$  kaum zu erkennen, während das bei  $R_C = 32 \text{ \AA}$  sehr ausgeprägt, jedoch immer noch kleiner als das tiefste Minimum bei  $R_C = 30 \text{ \AA}$  ist. Dies kann auch durch die unterschiedlichen Näherungsmethoden erklärt werden. Die „Frozen-gaussian“-Näherung verwendet für die gauß'sche Matrix feste Einträge, die nicht von der Imaginärzeit, also der Temperatur abhängen. Für die Berechnung der hier verwendeten Energiewerte dieser Näherung wurde diese Matrix für alle Grenzradien stets konstant gehalten. Somit passt die Breite der Gaußfunktionen für verschiedene Grenzradien bei verschiedenen Temperaturen unterschiedlich gut beziehungsweise, im Fall der Minima, unterschiedlich schlecht. Anders ist dies, wie schon erwähnt, bei der „Thawed-gaussian“-Näherung, bei der die gauß'sche Matrix und damit die Breite der Gaußfunktionen von der Temperatur abhängt. Erreichen die Energien den Wert für drei getrennte Atome, so ist die Abweichung jeweils wieder kaum vorhanden. Dies liegt daran, dass sich die Atome dann wie ein ideales Gas verhalten und der Einfluss der Quantenmechanik verschwindet. Der weitere Anstieg der Differenz ist in numerischen Ungenauigkeiten der „Thawed-gaussian“-Näherung begründet.

## 4.2 Wärmekapazität

Die Wärmekapazität ergibt sich aus der Ableitung der Energie nach der Temperatur (siehe Gleichung (2.5)). Anschaulich ist die Wärmekapazität ein Maß für die durch Wärmezufuhr erreichte Temperaturerhöhung eines Körpers, in diesem Falle des Clusters. In Abbildung 4.3 sind die Wärmekapazitäten für die beiden verschiedenen Näherungsmethoden dargestellt. Zunächst ist zu erkennen, dass in beiden Fällen die Wärmekapazitäten bis zu einem Wert von circa 13 K für alle Grenzradien gleich leicht ansteigen, jedoch die der „Thawed-gaussian“-Näherung etwas gleichmäßiger. Dies war nur zu erwarten, da es dort auch bei den Energien einen gleichmäßigeren Anstieg gibt. Ab einer Temperatur von 14 K kommt es in beiden Fällen zu von der Größe des Grenzradius abhängigen Peaks verschiedener Breiten und Positionen. Dabei gilt je größer der Grenzradius, desto höher der Peak und desto kleiner die Temperatur, an der er auftritt. Auch dies war zu erwarten, da bei der Betrachtung der Energie festgestellt werden kann, dass diese für größerer Radien früher und steiler ansteigt als für kleinere Radien, das Cluster also früher und schneller dissoziiert.

Um die Unterschiede der beiden Näherungsmethoden bezüglich der Wärmekapazität etwas deutlicher zu erkennen, wurden auch hier die Werte der „Frozen-gaussian“-Näherung von denen der „Thawed-gaussian“-Näherung abgezogen, was in Abbildung 4.4 dargestellt ist. Ähnlich wie bei der Energie zeigen sich auch hier in einem Bereich von circa 14 bis 35 K die größten Abweichungen. Zunächst gab es bei den Energiedifferenzen durch die Abweichung der Anfangsenergie bis zu einer Temperatur von ungefähr 14 K einen leichten konstanten Anstieg, der hier durch die Ableitung zu einer Konstante wird. Anschließend gibt es verschieden starke Abweichungen, die zwar eine ähnliche Form besitzen, aber, wie auch schon bei der Energie keinerlei Regelmäßigkeiten in Bezug auf



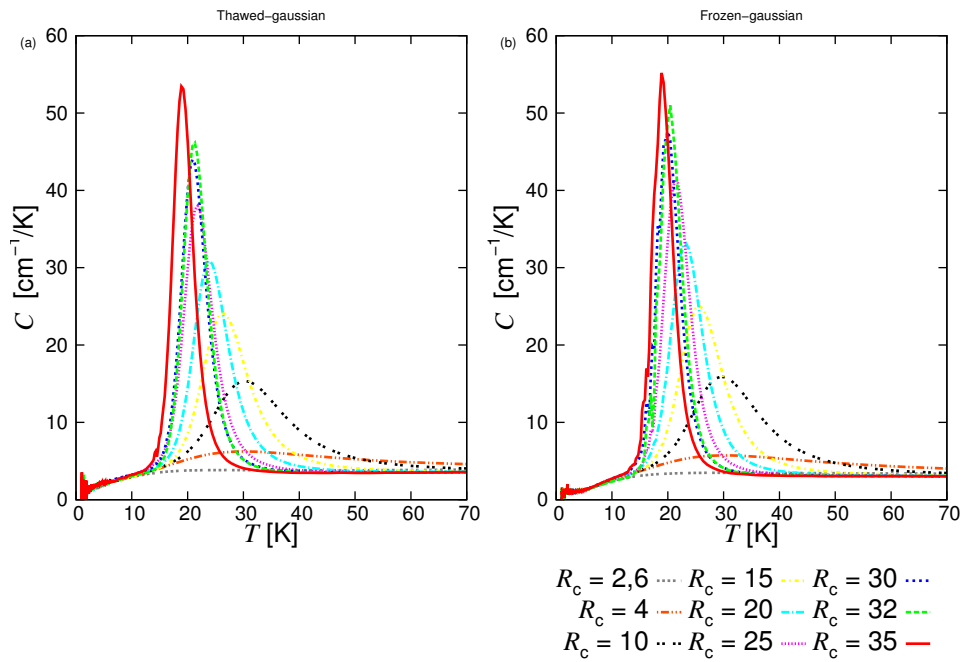


Abbildung 4.3: Wärmekapazitäten der „Frozen-gaussian“-Näherung und der „Thawed-gaussian“-Näherung in Abhängigkeit der Temperatur

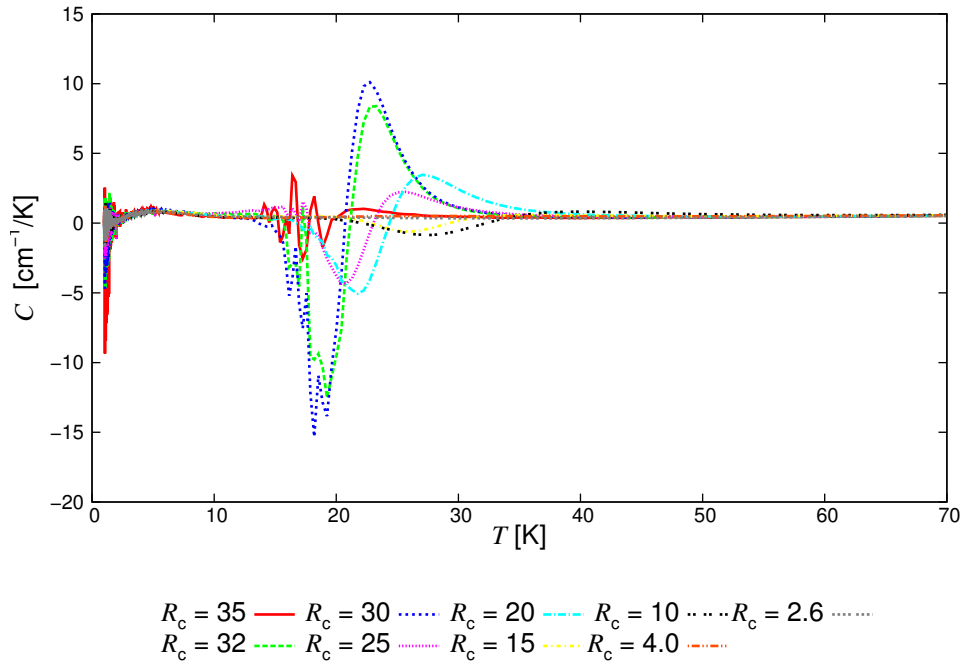


Abbildung 4.4: Differenz der Wärmekapazitäten der „Frozen-gaussian“-Näherung und der „Thawed-gaussian“-Näherung

den Grenzradius zeigen. Wie zu erwarten war, weichen die selben Grenzradien, die auch schon bei der Betrachtung der Energien eine große Abweichung zeigten, auch hier wieder stark ab. Bei den Energiedifferenzen war jedoch nicht so leicht erkennbar, dass im Bereich des Anstiegs der Differenzen von 14 bis 21 K vor allem bei den drei größten Radien  $R_C = 35 \text{ \AA}$ ,  $R_C = 32 \text{ \AA}$  und  $R_C = 30 \text{ \AA}$  recht große Schwankungen zu erkennen sind. Auch bei den Radien  $R_C = 25 \text{ \AA}$  und  $R_C = 20 \text{ \AA}$  sind diese noch leicht vorhanden. Es kann außerdem festgestellt werden, dass die Stärke der Schwankungen mit abnehmendem Radius ebenfalls abnimmt. Ab einem Wert von ungefähr 38 K sind die Wärmekapazitäten wieder konstant bei einem Wert von fast null, wobei die Abweichung durch die schon bei der Energiebetrachtung numerischen Ungenauigkeiten zu erklären ist.

### 4.3 Abstände zwischen den Atomen

Nun sollen die Abstände zwischen den Atomen betrachtet werden. Diese wurden numerisch mit Hilfe von Gleichung (2.35) berechnet. Da es sich bei der Betrachtung um ein Cluster aus drei Argonatomen handelt, gibt es auch drei Abstände zwischen diesen. Um diese Abstände zu untersuchen werden nun jeweils zwei Atome gewählt und der thermische Mittelwert ihres Abstands berechnet. Dabei wird für jede Abstandsberechnung jeweils der Mittelwert über den kleinsten, mittleren und größten Abstand gebildet. So entstehen schließlich die drei verschiedenen Abstandskurven in Abbildung 4.5.

In dieser Abbildung sind diese Abstände in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass bis zu einer Temperatur von circa 16 K der Abstand für alle Grenzradien gleich ist. Bis zu dieser Temperatur liegt das Cluster also noch völlig undissoziiert vor und der konstante Abstand ist der Gleichgewichtsabstand des Clusters. Er beträgt  $3,79 \text{ \AA}$  und weicht damit um  $0,06 \text{ \AA}$  vom Wert von  $3,85 \text{ \AA}$  von Pitters [6] ab.

Zwischen Temperaturen von 16 bis 28 K steigen die Abstände, abhängig vom Grenzradius verschieden schnell an. Das Cluster beginnt also zu dissoziieren bis es sich schließlich völlig auflöst. Bei einer Temperatur von 35 K ist zu erkennen, dass sich der kleinste und der größte Abstand sehr stark unterscheiden. Die Atome sind also nicht mehr in einem gleichseitigen Dreieck angeordnet, sondern unregelmäßig im Raum verteilt.

Mit Hilfe der Abstandsberechnung kann nun die Vermutung aus der Analyse der Energieberechnung, dass das Cluster ab einer Temperatur von circa 16 K zu zerfallen beginnt, bestätigt werden. Dort war auch zu beobachten, dass ab dieser Temperatur die Energien abhängig vom Grenzradius verschieden stark ansteigen und bei einer Temperatur von 30 bis 40 K, abgesehen von den drei kleinsten Grenzradien, wieder ungefähr denselben Wert annehmen, der der Energie eines idealen Gases entspricht. Auch bei der Betrachtung der Abstände ist zu erkennen, dass sich diese ab einer Temperatur von circa 30 K kaum noch ändern, was ebenfalls auf ein ideales Gas in einem begrenzten Volumen hinweist.

In Abbildung 4.6 ist die Abstandsdifferenz der durch die „Thawed-gaussian“-Näherung und der durch die „Frozen-gaussian“-Näherung bestimmten Abstände aufgetragen. Es

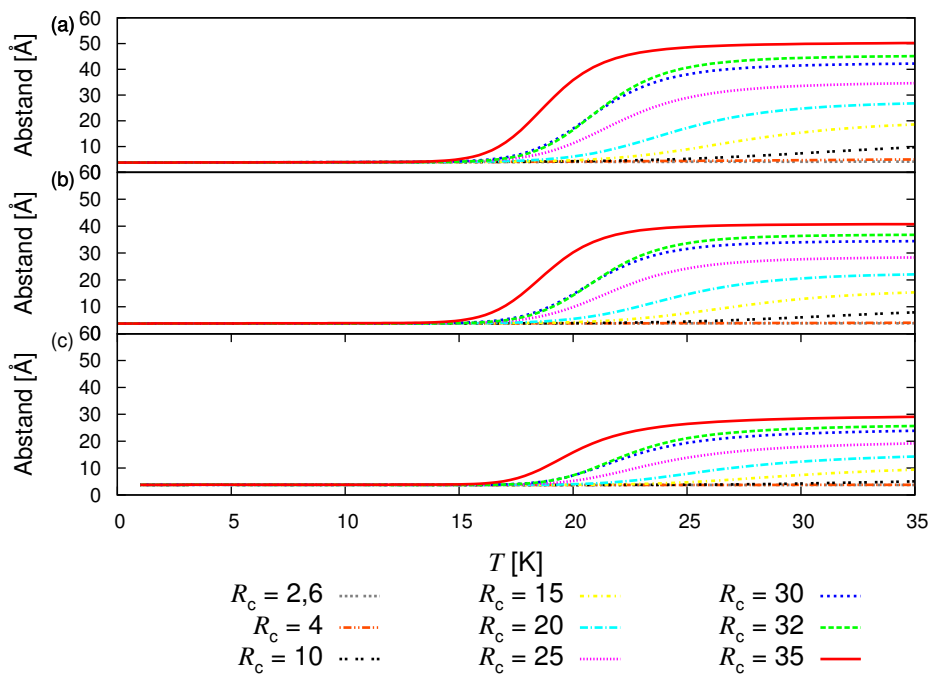


Abbildung 4.5: Mit Hilfe der „Thawed-gaussian“-Näherung ermittelte Abstände zwischen den Atomen untereinander in Abhängigkeit der Temperatur für den größten (a), mittleren (b) und kleinsten (c) Abstand

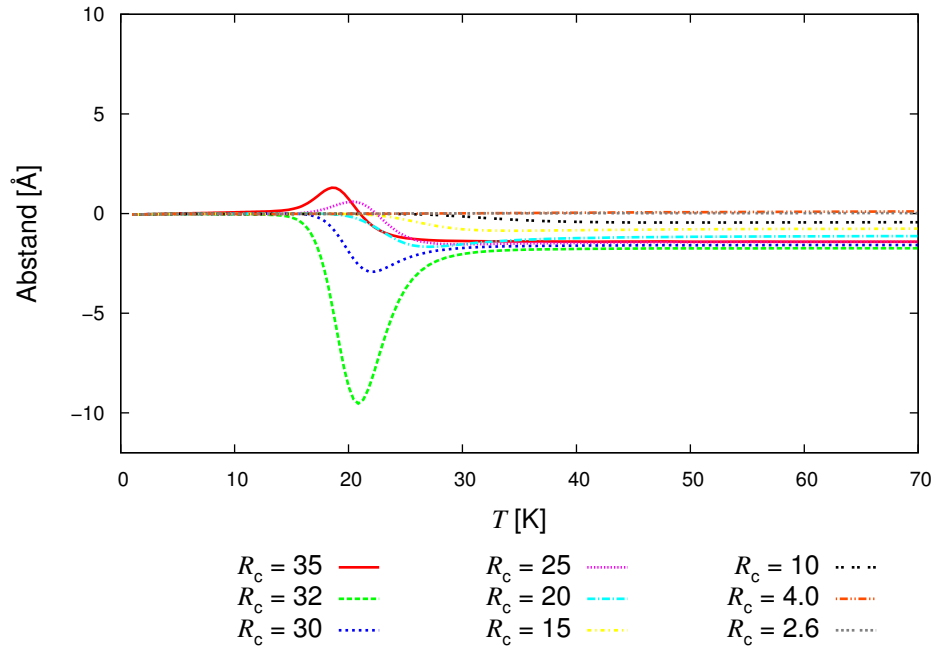


Abbildung 4.6: Abstände zwischen den Atomen ermittelt mit Hilfe der „Thawed-gaussian“-Näherung abzüglich derer der „Frozen-gaussian“-Näherung

ist zu erkennen, dass sich die Näherungen zunächst nicht unterscheiden. Der Gleichgewichtsabstand ist also für beide Näherungen ungefähr gleich. Ab einer Temperatur von 17 K beginnen sich die Werte zu unterscheiden. Diese Differenz hängt wieder stark vom Grenzradius ab. Dabei fällt zunächst wieder auf, dass die Abweichungen nicht regelmäßig einem Grenzradius zugeordnet werden können. So ist die Abweichung des größten Radius von  $R_C = 35 \text{ \AA}$  deutlich kleiner als die bei  $R_C = 32 \text{ \AA}$ . Dies erinnert an die Abweichungen der Energie und Wärmekapazität, jedoch fällt auf, dass dort die Abweichung des Granzradius  $R_C = 30 \text{ \AA}$  noch größer war als die bei  $R_C = 32 \text{ \AA}$ , was hier nicht der Fall ist. Des weiteren ist bei der Differenz der Abstände zu beobachten, dass für zwei Granzradien,  $R_C = 35 \text{ \AA}$  und  $R_C = 25 \text{ \AA}$ , die Abweichung nicht wie für alle anderen Granzradien negativ, sondern positiv ist. Eine negative Abstandsdifferenz bedeutet, dass die „Frozen-gaussian“-Näherung einen größeren Abstandswert liefert, als die „Thawed-gaussian“-Näherung. Wird also von der „Thawed-gaussian“-Näherung aufgrund der schon genannten Indizien, als der besseren Näherung ausgegangen, so wäre zu schlussfolgern, dass sich die Atome nicht ganz so stark voneinander wegbewegen wie bisher angenommen. Das Cluster driftet also weniger stark auseinander. Ab einem Wert von 30 K stellt sich die Differenz auf einen vom Grenzradius abhängigen konstanten Wert ein, der aber stets kleiner gleich null ist. Ab dieser Temperatur verhält sich das Cluster bereits wie ein ideales Gas.

Schon bei der Berechnung der Energiewerte haben sich bei der „Thawed-gaussian“-

Näherung numerische Abweichungen gezeigt, da die Werte über denjenigen des idealen Gases lagen. Da es, wie bereits angedeutet, einen Zusammenhang zwischen den Energie- und den Abstandswerten gibt, beziehungsweise sich beide auch mathematisch ähneln da beide für ihre Berechnung den Propagator benötigen, kann davon ausgegangen werden, dass es sich auch hier um diese numerischen Abweichungen handelt.

## 4.4 Vergleich der Differenzen der Potentiale und der Näherungsmethoden

Zuletzt sollen nun die Unterschiede zwischen dem Morsepotential und dem Potential von Aziz und Slaman mit denen der „Frozen-gaussian“-Näherung und der „Thawed-gaussian“-Näherung verglichen werden. Pitters [6] fand in seiner Arbeit heraus, dass sich die Energien im Bereich der Dissoziation um bis über  $30 \text{ cm}^{-1}$  für den größten Grenzradius unterscheiden. Ab einem Radius von  $R_C = 15 \text{ \AA}$  und darunter gingen die Abweichungen kaum über  $1 \text{ cm}^{-1}$  hinaus. Die in dieser Arbeit ermittelten Unterschiede zwischen den Näherungsmethoden waren deutlich größer. So unterschieden sich die Werte zum Beispiel bei einem Radius von  $R_C = 30 \text{ \AA}$  zum Teil um über  $50 \text{ cm}^{-1}$ . Auch waren die Abweichungen nicht proportional zum Grenzradius, so kam es auch beim kleinsten Radius teilweise zu Abweichungen von über  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Da die Wärmekapazitäten die Ableitung der Energie darstellen, verhält es sich bei diesen ähnlich. Während es beim Vergleich der Potentiale zu maximalen Abweichungen von höchstens gut  $10 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$  kam, ergab der Vergleich der Näherungsmethoden Abweichungen von über  $15 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ . Auch bei den Abständen sind die Differenzen verschieden. Bei den Potentialen betrug die höchste Differenz circa  $7 \text{ \AA}$  im Bereich der Dissoziation, bei den Näherungsmethoden sind es  $10 \text{ \AA}$ . Dies zeigt, dass die „Thawed-gaussian“-Näherung im Vergleich zur „Frozen-gaussian“-Näherung einen höheren Gewinn bringt, als das Potential von Aziz und Slaman im Vergleich zum Morsepotential. Er ist, abhängig von der physikalischen Größe und dem Grenzradius, um bis zu 40 % höher. Außerdem wurde mit der „Thawed-gaussian“-Näherung eine verbesserte Grundzustandsenergie gefunden, was mit dem verbesserten Potential nicht erreicht werden konnte.



## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Bachelorarbeit war die Untersuchung eines Clusters aus drei Argonatomen mit Hilfe der „Thawed-gaussian“-Näherung. Des Weiteren sollte ein Vergleich mit der „Frozen-gaussian“-Näherung durchgeführt werden, um zu ermitteln, inwieweit die durch diese Näherung erzielten Ergebnisse verbessert werden können. Dabei wurde in beiden Fällen das derzeit beste verfügbare Potential zur Beschreibung der van-der-Waals-Wechselwirkung, das Potential von Aziz und Slaman [7], benutzt.

Zur mathematischen Beschreibung des Clusters wurden sowohl thermische als auch quantenmechanische Methoden genutzt. Die hier relevanten physikalischen Größen der Energie und der Wärmekapazität lassen sich aus der thermodynamischen Größe der Zustandssumme ableiten. Um numerischen Aufwand zu sparen und mehr Rechnungen analytisch durchführen zu können, wurde außerdem die semiklassische gauß'sche Näherung verwendet, die auf die Zustandssumme führt, die dann numerisch mit Hilfe des CUDA-Programms berechnet werden konnte. Die Abstände zwischen den Atomen konnten mit Hilfe des Propagators und weiterer Rechnungen gewonnen werden. Bei der numerischen Berechnung der physikalischen Größen wurden verschiedene Grenzzadien, die den maximalen Abstand der Atome zum Schwerpunkt des Systems beschreiben, verwendet. In der Praxis entsprechen diese dem äußeren Druck, verursacht durch andere Teilchen, die auf das Cluster wirkt.

Bei der Auswertung der Ergebnisse konnte festgestellt werden, dass die beiden Näherungsmethoden, wie auch zu erwarten war, ähnliche Werte liefern und sich die Form der Energie-, Wärmekapazitäts- und Abstandskurven kaum unterscheiden, dennoch aber einige Unterschiede aufweisen. Bei der Betrachtung der Energie fällt auf, dass die Nullpunktsenergie der „Thawed-gaussian“-Näherung um circa  $18 \text{ cm}^{-1}$  unter der der „Frozen-gaussian“-Näherung liegt. Laut dem in der Quantenmechanik geltendem Variationsprinzip ist die „Thawed-gaussian“-Näherung in Bezug auf die Nullpunktsenergie also besser.

Größere Abweichungen treten sowohl bei der Energie als auch bei der Wärmekapazität und den Abständen zwischen den Atomen in einem Bereich von circa 15 bis 40 K auf. Ab einer Temperatur von 15 K beginnen Energie, Wärmekapazität und Abstände stark zu wachsen. Das Cluster bricht also auf. In diesem Bereich weichen die Ergebnisse der beiden Näherungsmethoden am stärksten voneinander ab. Dabei hängen die Stärke und Temperatur der höchsten Abweichung jedoch stark vom vorgegebenen Grenzzadius ab, wobei keine Regelmäßigkeiten zu beobachten sind. Grund dafür ist die bei der „Frozen-gaussian“-Näherung fest eingestellte Breite der gauß'schen Matrix, die je nach Grenzzadius und Temperatur zufällig besonders gut oder eben schlecht passt. Die „Thawed-gaussian“-Näherung bringt den Vorteil, dass die gauß'sche Matrix ihre Breite

der Temperatur anpasst, weshalb auch in diesem Fall davon ausgegangen werden kann, dass es sich dabei um die bessere Näherungsmethode handelt.

Zuletzt wurde ein kurzer Vergleich zwischen der erreichten Verbesserung der Ergebnisse durch die Verwendung des Potentials von Aziz und Slaman anstelle des Morsepotentials und der Verbesserung durch die „Thawed-gaussian“-Näherung gegenüber der „Frozen-gaussian“-Näherung angestellt. Dabei ergab sich, dass die Verwendung der „Thawed-gaussian“-Näherung einen größeren Gewinn bringt als das Potential von Aziz und Slaman im Vergleich zum Morsepotential. Außerdem konnte mit diesem eine verbesserte Grundzustandsenergie gefunden werden. Es ist also empfehlenswert, wenn die numerischen Kapazitäten vorhanden sind, die „Thawed-gaussian“-Näherung zu wählen.

Ein weiterer Vergleich der beiden Näherungsmethoden könnte im Bezug auf Cluster mit mehr als drei Atomen interessant sein. So werden in der aktuellen Forschung zum Beispiel auch  $\text{Ar}_6$ -Cluster untersucht [8]. Dabei könnten noch größere Abweichungen auftreten, da in diesem Fall für die „Frozen-gaussian“-Näherung mehr Werte für die gauß'sche Matrix gewählt werden müssen und damit mehr Fehler entstehen können. Damit wäre wahrscheinlich die „Thawed-gaussian“-Näherung auch in diesem Fall die genauere Wahl.



# Literaturverzeichnis

- [1] Eric J. Heller. Frozen Gaussians: A very simple semiclassical approximation. *The Journal of Chemical Physics* 75, 2923–2931 (1981).
- [2] Pavel A. Frantsuzov und Vladimir A. Mandelshtam. Quantum statistical mechanics with Gaussians: Equilibrium properties of van der Waals Clusters. *The Journal of Chemical Physics* 121, 9247–9256 (2004).
- [3] Holger Cartarius und Eli Pollak. First-order corrections to semiclassical Gaussian partition functions for clusters of atoms. *The Journal of Chemical Physics* 399, 135–141 (2012).
- [4] Holger Cartarius und Eli Pollak. Imaginary time Gaussian dynamics of the Ar<sub>3</sub> cluster. *The Journal of Chemical Physics* 134 (2011).
- [5] R. Pérez de Tudela, M. Márquez-Mijares, T. González-Lezana, O. Roncero, S. Miret-Artés, G. Delgado-Barrio und P. Villarreal. A path-integral Monte Carlo study of a small cluster: The Ar trimer. *The Journal of Chemical Physics* 132 (2010).
- [6] Tobias Pitters. Quantenmechanische und thermodynamische Untersuchung von Clustern aus Argonatomen (2015).
- [7] Ronald A. Aziz und M. J. Slaman. The argon and krypton interatomic potentials revisited. *Molecular Physics* 58, 679–697 (1986).
- [8] Holger Cartarius. Structural information about the Ar<sub>6</sub> cluster from the frozen-Gaussian imaginary time propagator. *Physical Review A* 92, 052519 (2015).



# Danksagung

An dieser Stelle bedanke ich mich herzlich bei allen, die mir bei der Anfertigung dieser Bachelorarbeit behilflich waren. Zu nennen ist dabei zunächst mein Betreuer Herr Priv.-Doz. Dr. Holger Cartarius, der sich stets Zeit genommen hat, um jegliche Fragen zu beantworten und mir immer mit seiner motivierenden freundlichen Art begegnete. Des Weiteren bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Wunner, der es mir möglich gemacht hat, diese Arbeit zu schreiben. Außerdem danke ich Matthias Feldmaier, der mit geholfen hat, die Aufteilung des CUDA-Rechners effizient zu gestalten, und nicht zuletzt auch bei allen anderen Mitarbeitern des 1. Physikalischen Instituts, die ich immer als eine offene und entgegenkommende Gruppe erlebt habe.



## Erklärung

Ich versichere,

- dass ich diese Bachelorarbeit selbständig verfasst habe,
- dass ich keine anderen als die angegebenen Quellen benutzt und alle wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommenen Aussagen als solche gekennzeichnet habe,
- dass die eingereichte Arbeit weder vollständig noch in wesentlichen Teilen Gegenstand eines anderen Prüfungsverfahrens gewesen ist,
- und dass das elektronische Exemplar mit den anderen Exemplaren übereinstimmt.

Stuttgart, den 8. August 2016

*Juliane Büchle*