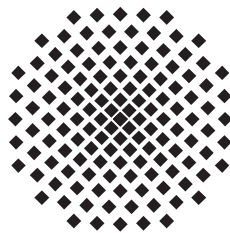


Gaußsche Näherungen des Boltzmannoperators im Vergleich mit exakt-quantenmechanischen Rechnungen am Beispiel des Morse-Potentials

Bachelorarbeit von
Sebastian Kotzur

04. September 2015

Prüfer: Priv.-Doz. Dr. Holger Cartarius



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

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Motivation und Einführung in das Thema	1
1.2. Aufbau der Arbeit	2
2. Grundlagen	5
2.1. Kanonisches Ensemble	5
2.1.1. Das kanonische Ensemble in der klassischen Mechanik	5
2.1.2. Das kanonische Ensemble in der Quantenmechanik	7
2.2. Die semiklassische Gauß-Näherung des Boltzmannoperators	8
2.2.1. Die exakte Störungsreihe des Propagators	9
2.2.2. Die nullte Ordnung der Reihe - die „frozen Gaussian approximation“	11
2.2.3. Die erste Ordnung der Reihe	18
2.3. Gaußsche Näherung eines abstandsabhängigen Potentials	20
2.4. Das Morse-Potential	22
3. Das eindimensionale Morse-Potential im quantenmechanischen kanonischen Ensemble	25
3.1. Anwendung der semiklassischen Näherung	25
3.1.1. Gauß-Näherung des Morse-Potentials	25
3.1.2. Die Zustandssummen nullter und erster Ordnung	29
3.2. Wahl des Breitenparameters Γ	31
3.3. Thermodynamische Größen	34
3.3.1. Die Zustandssumme	34
3.3.2. Die mittlere Energie	36
3.3.3. Die spezifische Wärmekapazität	41
4. Vergleich der semiklassischen Näherung mit den exakt-quantenmechanischen Rechnungen	43
4.1. Die Energieeigenwerte des Morse-Potentials	43
4.2. Die exakte Rechnung im Vergleich mit der semiklassischen Näherung . .	46
5. Zusammenfassung und Ausblick	51
A. Numerische Verfahren	53
A.1. Das Runge-Kutta-Verfahren vierter Ordnung	53

A.2. Die Sehnentrapezregel	54
B. Die q-Trajektorie	55
C. Numerische Behandlung der Zustandssumme	61
Literaturverzeichnis	63
Danksagung	65

1. Einleitung

1.1. Motivation und Einführung in das Thema

Das kanonische Ensemble bildet einen wichtigen Bestandteil in der statistischen Beschreibung thermodynamischer Systeme. Es handelt sich dabei um ein System, welches einem Wärmebad der inversen Temperatur β ausgesetzt ist. Von Interesse ist der sich für dieses System einstellende Gleichgewichtszustand, der durch die Angabe der inversen Temperatur eindeutig definiert ist. Werden die thermodynamischen Eigenschaften eines mikroskopischen Systems, zu dem einzelne Atome beitragen, untersucht, muss eine quantenmechanische Behandlung des kanonischen Ensembles erfolgen. In dieser Untersuchung stellt der Boltzmannoperator

$$\exp\left(-\beta\hat{H}\right)$$

die zentrale Größe dar, aus der die thermodynamischen Eigenschaften abgeleitet werden können. Hierbei wird das quantenmechanische System mit dem Hamiltonoperator \hat{H} beschrieben.

Jedoch erfordert die exakte Berechnung für hochdimensionale Systeme einen enormen Rechenaufwand und insbesondere bei Systemen mit vielen Freiheitsgraden kann die exakte Berechnung derartig komplex ausfallen, dass eine numerische Rechnung unausführbar wird. Aus diesen Gründen werden Näherungsverfahren für den Boltzmannoperator unerlässlich. Heller [1] schlägt hierfür eine semiklassische Näherung unter Verwendung von Gaußfunktionen vor, die sich als besonders nützlich erwies. Dieses Näherungsverfahren wurde zunächst auf den Zeitentwicklungsoperator angewandt, welcher sich jedoch durch eine Transformation der Zeit auf die imaginäre Achse auf den Boltzmannoperator überführen lässt. Dadurch kann die semiklassische Näherung auf diesen angewandt werden. Der Ausgangspunkt dieser Näherung ist die Darstellung der Wellenfunktionen der Atome durch Gaußfunktionen, deren einziger Parameter die Breite und das Zentrum sind. Aufgrund der Zeitunabhängigkeit der Breite wird dieses Näherungsverfahren auch als „frozen Gaussian approximation“ bezeichnet. Nach Pollak [2] kann eine exakte Störungsreihe des Boltzmannoperators aufgestellt werden, dessen nullte Ordnung durch die „frozen Gaussian approximation“ beschrieben wird.

Die Anwendung der Reihenentwicklung des Boltzmannoperators auf ein Ar_3 -Cluster wurde von Cartarius und Pollak [3] bezüglich der ersten Ordnung untersucht. Es wurde dabei festgestellt, dass die erste Ordnung zwar bei höheren Temperaturen genauere Resultate hervorbringt, jedoch für tiefe Temperaturen keine Verbesserung im Vergleich

zur nullten Ordnung hervorbringt. Dieses Verhalten gab Anlass, das semiklassische Näherungsverfahren bei einfachen eindimensionalen Systemen anzuwenden und zu analysieren, aus welchem Grund die erste Ordnung versagt.

Bei der Untersuchung des harmonischen Oszillators und der Doppelmulde konnte in der vorhergehenden Bachelorarbeit von Stysch [4] gezeigt werden, dass das Verhalten der ersten Ordnung bei tiefen Temperaturen eine intrinsische Eigenschaft des semiklassischen Näherungsverfahrens darstellt. In dieser Arbeit wurde die Frage aufgeworfen, ob das Versagen der ersten Ordnung auftritt, wenn der Grundzustand des Systems vorwiegend besetzt ist. In diesem Fall wäre es nicht störend, dass die erste Ordnung unzureichend genau für tiefe Temperaturen ist, zumal sich in diesem Bereich das System lediglich im Grundzustand befindet und keine physikalischen Effekte auftreten können. In einer weiteren Bachelorarbeit von Zielinski [5] wurde dies für die gleichen beiden eindimensionalen Systeme untersucht und konnte für den harmonischen Oszillator bestätigt werden. Bei der Doppelmulde waren im Bereich tiefer Temperaturen die beiden energetisch tiefsten Zustände im gleichen Maße besetzt, wodurch prinzipiell strukturelle Übergänge möglich sind. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Energiedifferenz zwischen den ersten beiden Eigenzuständen wesentlich geringer ausfällt als es beim harmonischen Oszillator der Fall wäre.

Ziel dieser Bachelorarbeit ist, das Verhalten des semiklassischen Näherungsverfahrens unter Anwendung auf ein Potential, das eine wesentliche Relevanz für atomare Systeme besitzt, hinsichtlich ihrer Reihenentwicklung bis zur ersten Ordnung, zu untersuchen. Hierfür dient als Grundlage das eindimensionale Morse-Potential, dessen festgelegte Parameter die gleichen sind, die auch bei der Behandlung des Ar_3 -Cluster nach [3] eingingen. Mit einer exakten quantenmechanischen Rechnung und dem anschließenden Vergleich mit dem Näherungsverfahren soll ausgesagt werden, in welchem Maße die erste Ordnung genauere Resultate hervorbringt als die nullte Ordnung. Ferner soll festgestellt werden, ab welcher Temperatur die Näherung erster Ordnung versagt und ob sich in diesem Temperaturbereich das System in einem Überlagerungszustand befindet. Dies hätte zur Folge, dass die Validität des hier vorgestellten semiklassischen Näherungsverfahrens für das Morse-Potential bei tiefen Temperaturen nicht gegeben ist.

1.2. Aufbau der Arbeit

Die Bachelorarbeit ist strukturell so aufgebaut, dass alle wichtigen Schritte bei der Herausarbeitung der Ergebnisse mit den dabei aufkommenden Problematiken nachvollziehbar dargestellt werden.

Der erste Teil der Arbeit befasst sich mit den theoretischen Grundlagen. Es wird eine exakte Störungsreihe auf Basis einer semiklassischen Anfangswertdarstellung aufgestellt, bei der die ersten beiden Ordnungen ermittelt werden, welche den Ausgangspunkt dieser Arbeit darstellen. Der analytische Ausdruck der nullten Ordnung der Reihe wird als „frozen Gaussian approximation“ bezeichnet und beinhaltet kohärente Zustände, die durch

Gaußfunktionen mit konstanter Breite Γ beschrieben werden. Die Anwendung der ersten Ordnung erfolgt innerhalb dieser Gaußnäherung. Abschließend wird das Morse-Potential vorgestellt, welches einen der Hauptbestandteile dieser Arbeit darstellt.

Im dritten Kapitel werden die theoretischen Grundlagen auf das Morse-Potential angewandt und die herausgearbeiteten Näherungen nullter und erster Ordnung entsprechend angepasst. Ehe die resultierenden Ergebnisse des semiklassischen Näherungsverfahrens aufgezeigt werden, wird in einem Abschnitt die bis dahin noch nicht festgelegte Größe, der Breitenparameter Γ , eindeutig bestimmt.

Das vierte Kapitel befasst sich mit der exakten quantenmechanischen Berechnung des zu untersuchenden Systems. Hierbei werden zunächst die Energieeigenwerte bestimmt. Anschließend erfolgt der Vergleich der exakten Berechnungen mit den aus dem vorherigen Kapitel herausgearbeiteten semiklassischen Ergebnissen.

Den Abschluss dieser Arbeit bildet eine Zusammenfassung der Ergebnisse, in der die wesentlichen Aussagen aufgegriffen und diskutiert werden, sowie einen Ausblick auf weitere Untersuchungen dieser Thematik.

2. Grundlagen

2.1. Kanonisches Ensemble

2.1.1. Das kanonische Ensemble in der klassischen Mechanik

Das kanonische Ensemble beschreibt in der Thermodynamik ein Gesamtsystem bestehend aus einem Wärmereservoir und einem darin eingebetteten Untersystem. Es werden dabei charakteristische Größen wie die Zustandssumme, die mittlere Energie und die Wärmekapazität ermittelt, welche einen Gleichgewichtszustand des Untersystems beschreiben.

Die beiden Systeme bilden ein abgeschlossenes, isoliertes Gesamtsystem und stehen im direkten thermischen Kontakt zueinander. Es liegt ein Energieaustausch vor, der so lange besteht, bis ein Gleichgewicht erreicht wird. Dennoch unterliegt das System im Gleichgewicht Fluktuationen, welche für große Teilchenzahlen relativ zu den sich einstellenden Größen vernachlässigbar klein sind. Die charakteristischen Größen des Untersystems sind scharf definiert.

Unter der Annahme, dass das Wärmereservoir ein weitaus größeres Ausmaß als das kleinere Untersystem aufweist, bleibt die Energie und damit auch die Temperatur des Reservoirs trotz des Energieaustauschs annähernd unverändert. Die Temperatur T , beziehungsweise die inverse Temperatur

$$\beta = \frac{1}{k_B \cdot T} \quad \text{mit} \quad k_B \approx 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}, \quad (2.1)$$

ist eine für das Wärmereservoir vorgegebene Größe und definiert den Gleichgewichtszustand des Untersystems eindeutig.

Im Folgenden wird die Energie des Untersystems mit E_α und die Energie des Wärmereservoirs mit E_M gekennzeichnet. Die Gesamtenergie E des Systems berechnet sich durch:

$$E = E_M + E_\alpha \quad (2.2)$$

Ein Mikrozustand ist eine vollständige Charakterisierung eines Systems. Die Charakterisierung erfolgt durch die Angabe aller dem System zur Verfügung stehender Freiheitsgrade. Die Zahl der möglichen Mikrozustände, die ein System unter bestimmten Bedingungen annimmt, wird mit Ω gekennzeichnet. In diesem Fall trägt nur die Energie zur Zahl der möglichen Zustände bei und damit ist Ω nur von der Energie abhängig.

Gemäß dem Fundamentalprinzip der statistischen Physik kommt in einem isolierten, abgeschlossenen System jeder Zustand aus Ω mit der gleichen Wahrscheinlichkeit vor. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich das Untersystem in einem bestimmten Zustand befindet, ist gegeben durch:

$$P_\alpha = \frac{\Omega_\alpha(E_\alpha)}{\Omega(E)} = \frac{\Omega_M(E - E_\alpha)}{\Omega(E)} \quad (2.3)$$

Die letztere Gleichheit kann verwendet werden, da sowohl die Ω_α als auch die Ω_M gleich wahrscheinlich sind. Die Gesamtenergie E ist wesentlich größer als die Energie E_α des Untersystems. Der Ausdruck $\ln \Omega_M(E - E_\alpha)$ wird als Taylor-Reihe nach der Variable E_α an der Stelle E entwickelt.

$$\ln \Omega_M(E - E_\alpha) = \ln \Omega_M(E) - \frac{\partial \ln \Omega_M(E)}{\partial E} E_\alpha + \mathcal{O}(E_\alpha^2) \approx \ln \Omega_M(E) - \beta E_\alpha \quad (2.4)$$

Die Terme höherer Ordnung können dabei vernachlässigt werden. Zusätzlich wurde die Relation

$$\frac{\partial \ln \Omega_M(E)}{\partial E} = \beta \quad (2.5)$$

verwendet.

Die Größe β ist die inverse Temperatur des Wärmereservoirs. Durch Umformung der Gleichung (2.4) kann für die Zahl der Zustände im Wärmebad folgender Ausdruck aufgestellt werden:

$$\Omega_M(E - E_\alpha) = \Omega_M(E) \exp(-\beta E_\alpha) \quad (2.6)$$

Die Wahrscheinlichkeit aus Gleichung (2.3) lässt sich berechnen durch

$$P_\alpha = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_\alpha), \quad (2.7)$$

wobei die Abkürzung

$$Z = \frac{\Omega(E)}{\Omega_M(E)} \quad (2.8)$$

verwendet wurde.

Mit der Normierungsbedingung, dass über alle Zustände aufsummierten Wahrscheinlichkeiten die Relation

$$\sum_\alpha P_\alpha = 1 \quad (2.9)$$

erfüllen, ergibt sich für den Faktor Z die folgende Gleichung:

$$Z(\beta) = \sum_\alpha \exp(-\beta E_\alpha) \quad (2.10)$$

Der Ausdruck $\exp(-\beta E_\alpha)$ wird Boltzmannfaktor genannt und gibt die relativen Wahrscheinlichkeiten der im Untersystem auftretenden Mikrozustände bei einer bestimmten

Temperatur des ihn umgebenden Wärmereservoirs an.

Die Größe $Z(\beta)$ heißt kanonische Zustandssumme und gibt die Zahl der von dem kanonischen Ensemble besetzten Zustände an. Die Zustandssumme charakterisiert das Untersystem vollständig und aus ihr lassen sich relevante thermodynamische Größen ableiten. Die mittlere Energie \bar{E} ergibt sich mit

$$\bar{E}(\beta) = -\frac{\partial \ln Z(\beta)}{\partial \beta} \quad \text{bzw.} \quad \bar{E}(T) = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z(T)}{\partial T} \quad (2.11)$$

und die spezifische Wärmekapazität C mit

$$C(\beta) = -\frac{1}{k_B \beta^2} \frac{\partial \bar{E}(\beta)}{\partial \beta} \quad \text{bzw.} \quad C(T) = \frac{\partial \bar{E}(T)}{\partial T}. \quad (2.12)$$

2.1.2. Das kanonische Ensemble in der Quantenmechanik

In der Quantenmechanik ist ein quantaler Mikrozustand durch die Angabe der Besetzungszahlen der Eigenzustände eines quantenmechanischen Systems gegeben. Im kanonischen Ensemble liegen wie zuvor ein Untersystem mit \hat{H} und ein Wärmereservoir mit \hat{H}_M vor. Die Beschreibung des Gesamtsystems erfolgt durch den Hamiltonoperator:

$$\hat{H}_{\text{ges}} = \hat{H} + \hat{H}_M \quad (2.13)$$

Die Systeme stehen im thermischen Kontakt zueinander und die Wechselwirkung sei vernachlässigbar gering.

Ein kanonisches Ensemble wird durch die Gesamtheit aller zum Untersystem S äquivalenten Systeme beschrieben, die sich in einem Eigenzustand $|\psi_\alpha\rangle$ befinden. Der Eigenzustand $|\psi_\alpha\rangle$ gehört zum System S mit dem Energieeigenwert E_α :

$$\hat{H}|\psi_\alpha\rangle = E_\alpha|\psi_\alpha\rangle \quad (2.14)$$

Wie im vorherigen Abschnitt gilt für die Gesamtenergie die Gleichung:

$$E = E_\alpha + E_M \quad (2.15)$$

Der Übergang von der klassischen Mechanik zur Quantenmechanik erfolgt durch die Ersetzung des Boltzmannfaktors mit dem Erwartungswert des Boltzmannoperators:

$$\exp(-\beta E_\alpha) \longrightarrow \langle \alpha | \exp(-\beta \hat{H}) | \alpha \rangle \quad (2.16)$$

Die kanonische Zustandssumme wird mit dem Boltzmannoperator ausgedrückt:

$$Z(\beta) = \text{Spur} \left(\exp(-\beta \hat{H}) \right) \quad (2.17)$$

Die mittlere Energie und die spezifische Wärmekapazität lassen sich mit den Gleichungen (2.11) und (2.12) bestimmen. Mit Hilfe der Zustandssumme kann die Wahrscheinlichkeit

berechnet werden, mit der ein Eigenzustand $|\psi_\alpha\rangle$ im Untersystem \hat{H} bei einem bestimmten β -Wert vorliegt. Die Besetzungswahrscheinlichkeit P_α ergibt sich mit

$$P_\alpha = \frac{1}{Z(\beta)} \exp(-\beta E_\alpha). \quad (2.18)$$

Es soll noch angemerkt werden, dass in dieser Arbeit die Umrechnung der Größe β in die Temperatur T durch Gleichsetzen der Boltzmannkonstante mit der Zahl „1“ erfolgt. Die beiden Größen stellen damit ihre jeweiligen Kehrwerte dar:

$$\beta = \frac{1}{T} \quad (2.19)$$

Die Größe β beschreibt damit sowohl eine inverse Temperatur, als auch eine inverse Energie. Die hier zu berechnende Zustandssumme, welche in Abhängigkeit der Temperatur angegeben wird, repräsentiert eine qualitative Lösung. Der Fokus der Arbeit liegt auf dem Verhalten einer Näherungsmethode, weshalb der tatsächliche Wert der Temperatur nicht ausschlaggebend ist.

2.2. Die semiklassische Gauß-Näherung des Boltzmannoperators

In Anbetracht der mathematischen Schwierigkeit, eine analytische Lösung der Zustandssumme im quantenmechanischen kanonischen Ensemble zu ermitteln, erfolgt die Angabe der Zustandssumme durch numerische Methoden. Lediglich in einfachen eindimensionalen Systemen, wie zum Beispiel dem harmonischen Oszillator, kann eine analytische Lösung gefunden werden. In den meisten Fällen jedoch wird die Verwendung von Näherungen unerlässlich.

Eine mögliche numerische Auswertung kann mit Hilfe eines Monte-Carlo-Algorithmus (siehe Ceperley [6]) durchgeführt werden, welche allerdings eine enorme Rechenleistung erfordert, insbesondere wenn ein System mit vielen Freiheitsgraden untersucht wird. Die folgenden Abschnitte befassen sich mit einem Näherungsverfahren, das die numerischen Aufwände minimiert und qualitativ hinreichend genaue Ergebnisse hervorbringt. In der Arbeit von Heller [1], in denen eine Näherung für den Zeitentwicklungsoperator aufgestellt wird, erfüllt ein semiklassisches Verfahren und der Einsatz von Gaußfunktionen den oben genannten Anforderungen. Diese Näherung wird auf Grund der Zeitunabhängigkeit der Breite der Gaußfunktionen als „frozen Gaussian approximation“ bezeichnet. Durch die Transformation der Zeit lässt sich der Zeitentwicklungsoperator auf den Boltzmannoperator überführen und die semiklassische Näherung kann zur Untersuchung eines quantenmechanischen kanonischen Ensembles angewandt werden. Die Transformation geschieht durch die Einführung der Imaginärzeit $t = -i\hbar\beta$:

$$\exp\left(-\frac{it}{\hbar}\hat{H}\right) \longrightarrow \exp\left(-\beta\hat{H}\right) \quad (2.20)$$

Auf Grund der Ähnlichkeit, die der Boltzmannoperator mit dem Zeitentwicklungsoperator aufweist, wird im Folgenden die Bezeichnung „Propagator“ für den Boltzmannoperator eingeführt. Die für den Propagator verwendete Funktionsvariable ist die inverse Temperatur β . Die folgenden Abschnitte befassen sich mit der Ableitung einer semiklassischen Näherung des Boltzmannoperators mit der „frozen Gaussian approximation“ als Ausgangspunkt.

2.2.1. Die exakte Störungsreihe des Propagators

Der Boltzmannoperator kann mit Hilfe einer Reihenentwicklung exakt dargestellt werden. Hierfür wird ein System betrachtet, welches mit dem Hamiltonoperator \hat{H} beschrieben wird. In Ortsdarstellung lautet die Form

$$\hat{H}_x := \langle \mathbf{x} | \hat{H} | \mathbf{x} \rangle = -\frac{\hbar^2}{2} \Delta_x + V(\mathbf{x}). \quad (2.21)$$

Es wird mit massenskalierten Koordinaten gearbeitet, weshalb die Masse $m = 1$ gesetzt wird. Der Index des Laplaceoperators verdeutlicht, auf welche Größe der Operator wirkt. Der exakte Propagator \hat{K} ist gegeben durch:

$$\hat{K}(\beta) = \exp(-\beta \hat{H}) \quad (2.22)$$

Um die für den Propagator geltende Schrödingergleichung aufzustellen, wird der Zeitentwicklungsoperator herangezogen. Der Zeitentwicklungsoperator stellt eine fundamentale Lösung der Schrödingergleichung dar:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \exp\left(-\frac{it}{\hbar} \hat{H}\right) = \hat{H} \exp\left(-\frac{it}{\hbar} \hat{H}\right) \quad (2.23)$$

Mit der Ersetzung $t = -i\hbar\beta$ erfüllt der Boltzmannoperator als fundamentale Lösung eine Schrödingergleichung, die von der inversen Temperatur abhängt:

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \hat{K}(\beta) = \hat{H} \hat{K}(\beta) \quad \text{mit} \quad \hat{K}(0) = 1 \quad (2.24)$$

Die exakte Bestimmung des Propagators und damit das Lösen dieser Schrödingergleichung ist in den meisten Systemen mathematisch zu schwierig zu behandeln, weshalb Näherungen erforderlich sind. Nach dem Vorgehen von Pollak [2] wird der exakte Propagator mit einem Ansatz genähert, der die nullte Ordnung einer exakten Störungsreihe darstellt:

$$\hat{K}(\beta) \approx \hat{K}_0(\beta) \quad \text{mit} \quad \hat{K}_0(0) = 1 \quad (2.25)$$

Diese Näherung löst die Gleichung (2.24) nicht exakt, weshalb die Einführung eines Korrekturoperators $\hat{C}(\beta)$ notwendig ist:

$$\hat{C}(\beta) = \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} - \hat{H}\right) \hat{K}_0(\beta) \quad (2.26)$$

Es lässt sich nun mit Hilfe des Korrekturoperators und der Näherung des Propagators Gleichung (2.24) umschreiben:

$$-\frac{\partial}{\partial\beta}\hat{K}_0(\beta) = \hat{H}\hat{K}_0(\beta) + \hat{C}(\beta) \quad \text{mit} \quad \hat{K}_0(0) = 1, \quad \hat{C}(0) = 0 \quad (2.27)$$

Mit den rechts gestellten Anfangsbedingungen wird gefordert, dass die Gleichung (2.27) für die inverse Temperatur $\beta = 0$ identisch mit Gleichung (2.24) ist, und damit an dieser Stelle die genäherte Lösung $\hat{K}_0(0)$ mit der exakten Lösung $\hat{K}(0)$ übereinstimmt.

Gleichung (2.27) stellt eine Differentialgleichung dar, mit der eine Rekursionsvorschrift für die Störungsreihe aufgestellt werden kann. Die homogene Lösung ist gegeben durch:

$$\hat{K}_{0,h}(\beta) = a\hat{K}(\beta) \quad \text{mit} \quad a = 1 \quad (2.28)$$

Nach der „Variation der Konstanten“, beziehungsweise dem Ansatz

$$\hat{K}_{0,p}(\beta) = a(\beta)\hat{K}(\beta) \quad (2.29)$$

kann eine partielle Lösung gefunden werden, bei der sich folgende Funktion für $a(\beta)$ ergibt:

$$a(\beta) = - \int_0^\beta d\tau \hat{K}(\beta - \tau)\hat{C}(\tau) \quad (2.30)$$

Insgesamt lautet die allgemeine Lösung:

$$\hat{K}_0(\beta) = \hat{K}(\beta) - \int_0^\beta d\tau \hat{K}(\beta - \tau)\hat{C}(\tau) \quad (2.31)$$

Nach Zhang und Pollak [7] impliziert bei solch einer Differentialgleichung eine Lösung der Form in Gleichung (2.31) den exakten Propagator $\hat{K}(\beta)$ in der Basis der j -Potenzen des Korrekturoperators aufzustellen:

$$\hat{K}(\beta) = \sum_{j=0}^{\infty} \hat{K}_j(\beta) \quad \text{mit} \quad \hat{K}_j(\beta) \sim \hat{C}^j(\beta) \quad (2.32)$$

Einsetzen der Reihenentwicklung aus Gleichung (2.32) in die allgemeine Lösung in Gleichung (2.31) führt auf eine Rekursionsbeziehung, mit der sich alle Propagatoren der entsprechenden Ordnung in der Reihenentwicklung berechnen lassen:

$$\hat{K}_{j+1}(\beta) = \int_0^\beta d\tau \hat{K}_j(\beta - \tau)\hat{C}(\tau) \quad (2.33)$$

An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass der Korrekturoperator $\hat{C}(\beta)$ gemäß Gleichung (2.26) eindeutig durch den Propagator nullter Ordnung $\hat{K}_0(\beta)$ bestimmt ist. Damit

hängen auch alle anderen Ordnungen von der Wahl von $\hat{K}_0(\beta)$ ab. An die Reihenentwicklung wird die Forderung gestellt, dass höhere Ordnungen schnell konvergieren und dass sich die nullte Ordnung bereits als eine relativ gute Näherung zum exakten Propagator erweist. Diese Anforderungen an $\hat{K}_0(\beta)$ werden von der von Heller [1] aufgestellten „frozen Gaussian approximation“, beziehungsweise einer von Herman und Kluk [8] modifizierten Form, erfüllt.

2.2.2. Die nullte Ordnung der Reihe - die „frozen Gaussian approximation“

Dieser Abschnitt befasst sich mit der Wahl der nullten Ordnung der exakten Störungsreihe.

Bevor die „frozen Gaussian approximation“ hergeleitet wird, erfolgt zunächst eine Übersicht über die Entwicklung der Näherungsverfahren des Propagators. Diese Skizzierung ist in der Veröffentlichung von Pollak [2] wiederzufinden.

Die ersten Näherungen, die für den Propagator aufgestellt wurden, bezogen sich nicht auf dem Boltzmannoperator, sondern auf den Zeitentwicklungsoperator. Der Zeitentwicklungsoperator dient zur Angabe der Dynamik eines quantenmechanischen Systems. Der Operator überführt dabei einen zu einem bestimmten Zeitpunkt gegebenen quantenmechanischen Zustand zu einem anderen Zeitpunkt. Im Schrödinger-Bild, in dem die Operatoren zeitunabhängig sind, nimmt der Zeitentwicklungsoperator die bereits zuvor dargestellte Form an:

$$\hat{U}(t) = \exp\left(-\frac{it}{\hbar}\hat{H}\right) \quad (2.34)$$

Eine zu Gleichung (2.34) äquivalente Darstellung erfolgt durch das Feynman'sche Pfadintegral in der Quantenmechanik:

$$\hat{K}(\mathbf{x}', \mathbf{x}'', t) = \int \mathcal{D}[\mathbf{x}(t)] \exp\left(\frac{i}{\hbar}S[\mathbf{x}(t)]\right) \quad (2.35)$$

Hierbei werden zwei N -dimensionale Punkte $(\mathbf{x}', \mathbf{x}'')$ im N -dimensionalem Ortsraum des Systems festgehalten und über alle erdenklichen Pfade integriert. Dies wird durch das „ $\mathcal{D}[\mathbf{x}(t)]$ “-Zeichen symbolisiert. Jeder einzelne Pfad $\mathbf{x}(t)$ trägt mit dem Gewichtungsfaktor $\exp\left(\frac{i}{\hbar}S[\mathbf{x}(t)]\right)$ zum Zeitentwicklungsoperator bei. Dies ist der wesentliche Unterschied zur klassischen Mechanik, bei der die Dynamik des Systems nur bestimmte Pfade zulässt. Die Größe S ist das sogenannte Wirkungsfunktional und gibt die Wirkung entlang eines Pfades an:

$$S[\mathbf{x}(t)] = \int_0^t dt' \mathcal{L}(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{x}}, t') \quad (2.36)$$

Hierbei ist \mathcal{L} die Lagrangefunktion.

Anhand der Darstellung des Propagators in Gleichung (2.35) wird ersichtlich, weshalb

exakte numerische Verfahren, wie der Monte-Carlo-Algorithmus, äußerst rechenaufwendig sind. Wenn das zu untersuchende System viele Freiheitsgrade aufweist, muss für eine numerisch hinreichend genaue Bestimmung, das Wirkungsfunktional über enorm viele Pfade berechnet und der Gewichtungsfaktor aufsummiert werden. Lediglich bei Systemen mit wenigen Freiheitsgraden liegt der Rechenaufwand in einem angemessenen Rahmen.

Aus diesem Grund werden Vereinfachungen notwendig. In der Arbeit von Van Vleck [9] wurde ein semiklassischer Propagator eingeführt. Zur Berechnung des sogenannten „Van-Vleck-Propagators“ wird, anstatt über alle möglichen räumlichen Konfigurationen zu integrieren, nur über die klassisch möglichen Pfade aufsummiert.

$$\hat{K}_{\text{VV}}(\mathbf{x}', \mathbf{x}'', t) = \sum_{\text{kl. Trajektorien}} \left((2\pi i \hbar)^N \frac{\partial \mathbf{x}''}{\partial \mathbf{x}'} \right)^{-\frac{1}{2}} \exp \left(\frac{iS[\mathbf{x}(t)]}{\hbar} \right) \quad (2.37)$$

Obwohl mit Hilfe des „Van-Vleck-Propagators“ das Phänomen der Superposition sowie die semiklassische Quantisierungsregel für quasiperiodische klassische und chaotische Systeme erklärt werden konnten, weist die Gleichung zwei entscheidende Nachteile auf. Zu einem erfordern die klassischen Trajektorien das Lösen von aufwendigen Randwertproblemen und zum anderen gibt es im Vorfaktor kritische Punkte, die dazu führen, dass der Propagator divergiert. Zwar lässt sich das letztere Problem durch die Verwendung uniformer Näherungen beheben, jedoch bewirkt dieses Verfahren kaum eine Verbesserung.

Miller [10] wählte zur Beseitigung dieser Probleme eine Anfangswertdarstellung des Propagators aus Gleichung (2.37). Hierbei ging Miller in den N -dimensionalen Phasenraum über. Millers Ergebnis stellt eine bis dahin noch nie da gewesene semiklassische Anfangswertdarstellung des Zeitentwicklungsoperators dar:

$$\hat{K}_{\text{M}} = \int d\mathbf{p}_0 d\mathbf{q}_0 |\mathbf{q}_t\rangle \langle \mathbf{q}| \left(\frac{1}{(2\pi i \hbar)^N} \frac{\partial \mathbf{q}_t}{\partial \mathbf{p}} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(\frac{iS[\mathbf{q}, \mathbf{p}, t]}{\hbar} \right) \quad (2.38)$$

Die Integration beschreibt in diesem Fall eine Integration über die Anfangswerte, was durch den Index „0“ symbolisiert wird, wodurch das zuvor erwähnte Randwertproblem behoben ist. Ferner verursacht keine klassische Trajektorie im Phasenraum ein divergierendes Verhalten im Propagator, zumal der problematische mathematische Ausdruck $\frac{\partial \mathbf{q}_t}{\partial \mathbf{p}}$ nicht im Nenner vorkommt. Mit Millers Propagator geht allerdings ein anderes Problem einher. Der letzte Faktor in Gleichung (2.38), welcher die klassischen Pfade nach ihrer Wirkung gewichtet, weist ein starkes oszillierendes Verhalten auf, was in einem Monte-Carlo-Algorithmus stark zum Tragen kommt und dazu führen kann, dass der Propagator nicht konvergiert.

Schließlich konnte auch dieses Problem mit Hellers [1] „frozen Gaussian approximation“ gelöst werden. Es handelt sich dabei ebenfalls um eine semiklassische Anfangswertdarstellung im Phasenraum, wobei hier gaußsche Gewichtsfunktionen in Form von kohärenten Zuständen enthalten sind, die dazu führen, dass der Integrand abfällt und der

Term konvergiert. Die wesentliche Grundlage dieser Näherung besteht darin, die quantenmechanischen Wellenfunktionen eines Systems mit Gaußfunktionen darzustellen. Die „frozen Gaussian approximation“ hat die folgende Form:

$$\hat{K}_H(t) = \int \frac{d\mathbf{p}_0 d\mathbf{q}_0}{(2\pi\hbar)^N} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \tilde{S}[\mathbf{q}, \mathbf{p}, t]\right) |g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)\rangle \langle g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)| \quad (2.39)$$

Die kohärenten Zustände $|g\rangle$ können in der Ortsdarstellung ausgedrückt werden durch:

$$\langle \mathbf{x} | g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) \rangle = \left(\frac{\det(\mathbf{\Gamma})}{\pi^N}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{1}{2} [\mathbf{x} - \mathbf{q}(t)]^T \mathbf{\Gamma} [\mathbf{x} - \mathbf{q}(t)] + \frac{i}{\hbar} \mathbf{p}(t)^T [\mathbf{x} - \mathbf{q}(t)]\right) \quad (2.40)$$

Hierbei tritt der Breitenparameter $\mathbf{\Gamma}$, eine positiv definite, symmetrische $N \times N$ -Matrix, als eine frei zu wählende Größe auf. Der Parameter bestimmt die Breite der Gaußfunktionen, mit denen die Näherung durchgeführt wird. Hängt dieser von der Zeit ab, so wird diese Näherung als „thawed Gaussian approximation“ bezeichnet. Solch eine zeitabhängige Näherung bringt ein genaueres quantenmechanisches Ergebnis hervor, welche jedoch den Nachteil einer enormen Rechenleistung mit sich bringt.

In Gleichung (2.39) unterscheidet sich das Wirkungsfunktional von denen aus den vorherigen Näherungen. Der Ausdruck \tilde{S} beschreibt nun nicht mehr die Wirkung entlang eines Pfades, sondern enthält zusätzlich die Wirkung entlang eines mit den kohärenten Zuständen gemittelten Potentials.

Aus der „frozen Gaussian approximation“ erübrigt sich allerdings ein weiteres Problem, welches sich für große Zeiten auf die Ergebnisse maßgebend auswirkt. Die Unitarität von Hellers vorgeschlagener Näherung war nur für relativ kleine Zeiten gegeben. Grund dafür war ein fehlender Vorfaktor, welcher in der Arbeit von Herman und Kluk [8] ergänzt werden konnte. Dieser Propagator wird aus diesem Grund „Herman-Kluk SCIVR Propagator“ genannt und behält für auch für große Zeiten seine unitäre Eigenschaft näherungsweise bei.

Die „frozen Gaussian“-Näherung des Propagators beinhaltet den frei wählbaren Breitenparameter $\mathbf{\Gamma}$, wobei durch dessen Variation sich die dabei erhaltenen Ergebnisse stark voneinander unterscheiden können. Eine Einschränkung dieser Wahlfreiheit kann nur qualitativ getroffen werden. In der Arbeit von Herman, Kluk und Davis [11] konnte ein Verhalten bei der optimalen Wahl des Breitenparameters aufgezeigt werden. Hierbei ändern sich die Resultate der Näherung nicht ausschlaggebend, auch wenn der Parameter in einem relativ großen Bereich um die optimale Wahl herum variiert wird.

In Anbetracht der Tatsache, dass die „frozen Gaussian approximation“ die nullte Ordnung einer exakten Reihenentwicklung darstellt, kann an den Breitenparameter eine weitere Forderung gestellt werden. Eine optimale Wahl von $\mathbf{\Gamma}$ führt dazu, dass die Reihenentwicklung schneller konvergiert und die nullte Ordnung näher an der exakten quantenmechanischen Rechnung liegt. Wird die Näherung nun auf den Boltzmannoperator angewandt, kann eine zusätzliche Forderung gestellt werden. Für einen optimal gewählten Breitenparameter wird die mittlere Energie des Systems für große β -Werte, also für

tiefe Temperaturen, minimal.

Die oben genannten Näherungen beziehen sich auf den Zeitentwicklungsoperator. Nun wird eine explizite Darstellung der „frozen Gaussian approximation“ für ein quantenmechanisches kanonisches Ensemble hergeleitet. Die Herleitung ist ebenfalls in der Arbeit von Zhang, Shao und Pollak [12] zu finden.

Es wird von einem System mit N Freiheitsgraden ausgegangen, das durch den Hamiltonoperator aus Gleichung (2.21) beschrieben wird. Für die Näherung werden die von Heller aufgestellten kohärenten Zustände aus Gleichung (2.40) verwendet, wobei anstelle der Zeit t die inverse Temperatur β eingesetzt wird. Ein quantenmechanischer Zustand an der Stelle β kann mit dem Propagator aus Gleichung (2.32) berechnet werden:

$$|g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \beta)\rangle = \hat{K}(\beta) |g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, 0)\rangle \quad \text{mit} \quad \hat{K}(0) = 1 \quad (2.41)$$

Der Propagator wird mit der „frozen Gaussian approximation“ genähert. Da diese Näherung der nullten Ordnung der Reihenentwicklung entspricht, wird diese mit dem Index „0“ gekennzeichnet. Zusätzlich wird eine weitere Kennzeichnung mit einem Apostroph eingeführt, da dieser Propagator als Hilfsoperator zur Herleitung der endgültigen Lösung \hat{K}_0 dient.

$$|g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \beta)\rangle \approx \hat{K}'_0(\beta) |g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, 0)\rangle \quad \text{mit} \quad \hat{K}'_0(0) = 1 \quad (2.42)$$

Es gelten dabei die in den Gleichungen (2.24) und (2.25) getroffenen Anfangsbedingungen.

Der Propagator \hat{K}'_0 erzeugt einen genäherten quantenmechanischen Zustand an der Stelle β , dessen Abweichung vom exakten Zustand mit einer skalaren Funktion f qualitativ beschrieben werden kann. Mit dieser Funktion ergibt sich die folgende Gleichung:

$$f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \beta) |g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \beta)\rangle = \hat{K}'_0(\beta) |g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, 0)\rangle \quad \text{mit} \quad f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, 0) = 1 \quad (2.43)$$

Der erste Schritt bei der Herleitung ist eine analytische Angabe der skalaren Funktion f . Hierbei wird gefordert, dass der Korrekturoperator $\hat{C}(\beta)$ aus Gleichung (2.26) unter der Anwendung der kohärenten Zustände ein kleines Ausmaß im Vergleich zur nullten Ordnung aufweist und damit das Ergebnis nur schwach beeinflusst. Um dies zu bewerkstelligen, ist eine Darstellung im Ortsraum notwendig, wodurch eine relative Angabe des

zu minimierenden Ausmaßes der Korrektur durch den Ausdruck

$$\begin{aligned}
 \frac{\langle \mathbf{x} | \hat{C}(\beta) | g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, 0) \rangle}{\langle \mathbf{x} | \hat{K}'_0(\beta) | g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, 0) \rangle} &= \frac{\langle \mathbf{x} | (-\frac{\partial}{\partial \beta} - \hat{H}) f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \beta) | g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \beta) \rangle}{f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \beta) \langle \mathbf{x} | g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \beta) \rangle} \\
 &= -\frac{\partial \ln f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \beta)}{\partial \beta} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mathbf{q}(\beta)^T}{\partial \beta} \mathbf{\Gamma} [\mathbf{x} - \mathbf{q}(\beta)] + [\mathbf{x} - \mathbf{q}(\beta)]^T \mathbf{\Gamma} \frac{\partial \mathbf{q}(\beta)}{\partial \beta} \right) \\
 &\quad - \frac{1}{2} \mathbf{p}(\beta)^T \mathbf{p}(\beta) + \frac{i}{\hbar} \mathbf{p}(\beta)^T \frac{\partial \mathbf{q}(\beta)}{\partial \beta} - V(\mathbf{x}) - \frac{i}{\hbar} \frac{\partial \mathbf{p}(\beta)^T}{\partial \beta} [\mathbf{x} - \mathbf{q}(\beta)] \\
 &\quad - \frac{\hbar^2}{2} \left(\text{Spur}(\mathbf{\Gamma}) - [\mathbf{x} - \mathbf{q}(\beta)]^T \mathbf{\Gamma}^2 [\mathbf{x} - \mathbf{q}(\beta)] \right) \\
 &\quad - \frac{i\hbar}{2} \left(\mathbf{p}(\beta)^T \mathbf{\Gamma} [\mathbf{x} - \mathbf{q}(\beta)] + [\mathbf{x} - \mathbf{q}(\beta)]^T \mathbf{\Gamma} \mathbf{p}(\beta) \right) \tag{2.44}
 \end{aligned}$$

möglich ist.

Um eine Minimierung der obigen Gleichung durchzuführen, werden zwei Forderungen gestellt. Für die erste wird das gaußsche Mittel herangezogen. Das gaußsche Mittel einer Funktion $h(\mathbf{x})$ ist gegeben durch

$$\langle h(\mathbf{q}(\beta)) \rangle = \pi^{-\frac{N}{2}} \sqrt{\det(\mathbf{\Gamma})} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{x} h(\mathbf{x}) \exp\left(-[\mathbf{x} - \mathbf{q}(\beta)]^T \mathbf{\Gamma} [\mathbf{x} - \mathbf{q}(\beta)]\right), \tag{2.45}$$

wobei im Folgenden nur die Mittelung über den Ort \mathbf{x} erfolgt. Die in Gleichung (2.45) auftretenden Vorfaktoren dienen zur Normierung, weshalb von \mathbf{x} unabhängige Funktionen unverändert gelassen werden. Ferner verschwinden Terme, welche linear in $[\mathbf{x} - \mathbf{q}(\beta)]$ sind.

Die erste Forderung besteht darin, dass das gaußsche Mittel über Gleichung (2.44) Null ergibt. Damit kann ein Ausdruck für die Funktion f aufgestellt werden:

$$\begin{aligned}
 f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \beta) &= \exp\left(-\int_0^\beta d\tau \left[-\frac{1}{2} \mathbf{p}(\tau)^T \mathbf{p}(\tau) + \langle V(\mathbf{q}(\tau)) \rangle \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \frac{\hbar^2}{4} \text{Spur}(\mathbf{\Gamma}) - \frac{i}{\hbar} \mathbf{p}(\tau)^T \frac{\partial \mathbf{q}(\tau)}{\partial \tau} \right] \right) \tag{2.46}
 \end{aligned}$$

Die zweite Forderung betrifft die in Gleichung (2.44) vorkommenden Terme, die linear in $[\mathbf{x} - \mathbf{q}(\beta)]$ sind. Da sie im gaußschen Mittel verschwinden, sind sie noch vollkommen unbestimmt und können das Ausmaß des Ausdrucks in Gleichung (2.44) also beliebig groß werden lassen. Ausgangspunkt ist immer noch Gleichung (2.44), so minimal wie möglich zu halten, weshalb nun von diesen Termen verlangt wird, dass deren Real- und Imaginärteile jeweils Null sind. Unter diesen Bedingungen lassen sich zwei Differentialgleichungen erster Ordnung für den verallgemeinerten Impuls \mathbf{p} und den verallgemeinerten Ort \mathbf{q} auf-

stellen:

$$\frac{\partial \mathbf{p}(\beta)}{\partial \beta} = -\hbar^2 \mathbf{\Gamma} \mathbf{p}(\beta) \quad \text{mit Anfangswert } \mathbf{p}_0 \equiv \mathbf{p}(0) \quad (2.47)$$

$$\frac{\partial \mathbf{q}(\beta)}{\partial \beta} = -\mathbf{\Gamma}^{-1} \langle \nabla V(\mathbf{q}(\beta)) \rangle \quad \text{mit Anfangswert } \mathbf{q}_0 \equiv \mathbf{q}(0) \quad (2.48)$$

Hierbei wurde in Gleichung (2.44) für das vorkommende Potential $V(\mathbf{x})$ mit dem gaußschen Mittel eine Reihenentwicklung bis zur ersten Ordnung durchgeführt:

$$V(\mathbf{x}) = \langle V(\mathbf{q}(\beta)) \rangle + \langle \nabla V(\mathbf{q}(\beta)) \rangle^T [\mathbf{x} - \mathbf{q}(\beta)] + \mathcal{O}([\mathbf{x} - \mathbf{q}(\beta)]^2) \quad (2.49)$$

In Gleichung (2.47) handelt es sich um eine lineare, homogene Differentialgleichung erster Ordnung, deren Lösung problemlos berechnet werden kann:

$$\mathbf{p}(\beta) = \mathbf{p}_0 \exp(-\hbar^2 \mathbf{\Gamma} \beta) \quad (2.50)$$

Die Bewegungsgleichung für den verallgemeinerten Ort \mathbf{q} lässt sich für ein beliebiges Potential nicht direkt bestimmen. Die analytische Lösbarkeit hängt von der Komplexität des verwendeten Potentials ab. In den meisten Fällen ist die Lösung der Differentialgleichung nur numerisch möglich.

Nach den Arbeiten von Frantsuzov, Neumaier und Mandelshtam [13] bietet sich für die nullte Ordnung des Propagators eine hermitesche Form an. Diese erfolgt durch die Hintereinanderausführung zweier Propagatoren mit dem gleichen β -Wert, wobei ein Propagator komplex konjugiert und transponiert wird. Dieser hermitesche Propagator erzeugt einen quantenmechanischen Zustand bei der inversen Temperatur 2β :

$$\hat{K}_0(2\beta) = \hat{K}'_0(\beta) \hat{K}'_0(\beta)^\dagger \quad (2.51)$$

Der Propagator kann in der Phasenintegraldarstellung aufgestellt werden:

$$\begin{aligned} \hat{K}_0(2\beta) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{p}_0 d\mathbf{q}_0}{(2\pi\hbar)^N} \hat{K}'_0(\beta) |g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, 0)\rangle \langle g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, 0)| K'_0(\beta)^\dagger \\ &\stackrel{(2.43)}{=} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{p}_0 d\mathbf{q}_0}{(2\pi\hbar)^N} |f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \beta)|^2 |g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \beta)\rangle \langle g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \beta)| \end{aligned} \quad (2.52)$$

Das Betragsquadrat der Funktion f wird beschrieben durch

$$|f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \beta)|^2 = \exp\left(-2 \int_0^\beta d\tau \left[\frac{1}{2} \mathbf{p}(\tau)^T \mathbf{p}(\tau) + \langle V(\mathbf{q}(\tau)) \rangle + \frac{\hbar^2}{4} \text{Spur}(\mathbf{\Gamma}) \right]\right). \quad (2.53)$$

Beim Vergleich der Gleichung (2.52) mit der Näherung aus Gleichung (2.39) kann der Term im Exponenten aus Gleichung (2.53) als Wirkungsfunktional identifiziert werden, wobei in diesem Fall die Wirkung entlang eines Pfades im Phasenraum nur einen Realteil aufweist.

Der Ausdruck in der obigen Gleichung kann durch Einsetzen der Bewegungsgleichung für den verallgemeinerten Impuls (2.50) und durch Berechnung der τ -Integration weiter vereinfacht werden.

$$|f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \beta)|^2 = \exp\left(\frac{1}{2}\mathbf{p}_0^T (2\hbar^2\mathbf{\Gamma})^{-1} [\mathbf{1} - \exp(-2\hbar^2\mathbf{\Gamma}\beta)] \mathbf{p}_0\right) \quad (2.54)$$

Nun wird im letzten Schritt die „frozen Gaussian approximation“ \hat{K}_0 durch Einsetzen der Gleichung (2.54) in Gleichung (2.52) berechnet. Die Angabe von \hat{K}_0 erfolgt durch die Multiplikation der Ausdrücke $\langle \mathbf{x}' |$ und $|\mathbf{x}\rangle$ in Ortsdarstellung. Es wird Gleichung (2.40) für diese Darstellung herangezogen. Des Weiteren wird der Propagator \hat{K}_0 an der Stelle β angegeben, weshalb die β -Werte auf der rechten Seite der Gleichung (2.52) halbiert werden müssen.

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{x}' | \hat{K}_0(\beta) | \mathbf{x} \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{p}_0 d\mathbf{q}_0}{(2\pi\hbar)^N} |f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \frac{\beta}{2})|^2 \langle \mathbf{x}' | g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \frac{\beta}{2}) \rangle \langle g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \frac{\beta}{2}) | \mathbf{x} \rangle \\ &= \det(\mathbf{\Gamma}) \exp\left(-\frac{\hbar^2}{4} \text{Spur}(\mathbf{\Gamma})\beta\right) \sqrt{\det(2[\mathbf{1} - \exp(-\hbar^2\mathbf{\Gamma}\beta)]^{-1})} \\ &\quad \cdot \exp\left(-\frac{1}{4} [\mathbf{x}' - \mathbf{x}]^T \mathbf{\Gamma} \left[\tanh\left(\frac{\hbar^2\beta}{2}\mathbf{\Gamma}\right)\right]^{-1} [\mathbf{x}' - \mathbf{x}]\right) \\ &\quad \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{q}_0}{(2\pi)^N} \exp\left(-2 \int_0^{\frac{\beta}{2}} \langle V(\mathbf{q}(\tau)) \rangle d\tau \right. \\ &\quad \left. - \left[\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{q}\left(\frac{\beta}{2}\right)\right]^T \mathbf{\Gamma} \left[\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{q}\left(\frac{\beta}{2}\right)\right]\right) \end{aligned} \quad (2.55)$$

Hier wurde der Mittelwert

$$\bar{\mathbf{x}} = \frac{\mathbf{x}' + \mathbf{x}}{2} \quad (2.56)$$

verwendet. Für die Beschreibung des quantenmechanischen kanonischen Ensembles wird die Zustandssumme nullter Ordnung mit Gleichung (2.17) berechnet.

$$\begin{aligned} Z_0(\beta) &= \text{Spur}(\hat{K}_0(\beta)) = \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{x} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_0(\beta) | \mathbf{x} \rangle \\ &= \sqrt{\det(\mathbf{\Gamma})} \exp\left(-\frac{\hbar^2}{4} \text{Spur}(\mathbf{\Gamma})\beta\right) \sqrt{\det([\mathbf{1} - \exp(-\hbar^2\mathbf{\Gamma}\beta)]^{-1})} \\ &\quad \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{q}_0}{(2\pi)^{\frac{N}{2}}} \exp\left(-2 \int_0^{\frac{\beta}{2}} \langle V(\mathbf{q}(\tau)) \rangle d\tau\right) \end{aligned} \quad (2.57)$$

Damit ist die Näherung der nullten Ordnung einer exakten Störungsreihe gegeben. Da diese „frozen Gaussian approximation“ auf einer semiklassischen Näherung beruht, stellen alle weiteren Ordnungen der Reihe, die sich aus einer Rekursionsvorschrift ergeben,

ebenso eine semiklassische Näherung dar. Hierfür ist ebenfalls die Kenntnis des Korrekturoperators notwendig, welcher sich eindeutig aus \hat{K}_0 bestimmen lässt. Jedoch erfordert die Gleichung (2.57), beziehungsweise (2.55), die Trajektorie für den verallgemeinerten Ort, welche aus der Bewegungsgleichung (2.48) folgt. Damit lässt sich der Ausdruck für die Zustandssumme nullter Ordnung nicht weiter vereinfachen und die τ -Integration sowie die \mathbf{q}_0 -Integration müssen numerisch berechnet werden. Im Vergleich zur Darstellung des Propagators aus Gleichung (2.35), wobei hier die Zeit transformiert werden muss, ist der Rechenaufwand für die hergeleitete Näherung wesentlich geringer, zumal nicht über alle erdenklichen Pfade integriert werden muss, sondern lediglich über die Anfangswerte \mathbf{q}_0 des verallgemeinerten Ortes.

2.2.3. Die erste Ordnung der Reihe

Gemäß Gleichung (2.33) können weitere Ordnungen der Reihe berechnet werden. In dieser Arbeit wird die Näherung des Boltzmannoperators bis zur ersten Ordnung durchgeführt. Die Berechnung erfordert zunächst die Kenntnis des Korrekturoperators nach Gleichung (2.26). Da dieser in der Rekursionsvorschrift von der Größe τ abhängt, wird er in dieser Form im Ortsraum dargestellt:

$$\begin{aligned}
 \langle \mathbf{x}' | \hat{C}(\tau) | \mathbf{x} \rangle &= \langle \mathbf{x}' | \left(-\frac{\partial}{\partial \tau} - \hat{H} \right) \hat{K}_0(\tau) | \mathbf{x} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{x}'' \langle \mathbf{x}' | \left(-\frac{\partial}{\partial \tau} - \hat{H} \right) | \mathbf{x}'' \rangle \langle \mathbf{x}'' | \hat{K}_0(\tau) | \mathbf{x} \rangle \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{x}'' \delta(\mathbf{x}' - \mathbf{x}'') \left(-\frac{\partial}{\partial \tau} - \hat{H}_{\mathbf{x}''} \right) \langle \mathbf{x}'' | \hat{K}_0(\tau) | \mathbf{x} \rangle \\
 &= \left(-\frac{\partial}{\partial \tau} - \hat{H}_{\mathbf{x}'} \right) \langle \mathbf{x}' | \hat{K}_0(\tau) | \mathbf{x} \rangle \\
 &\stackrel{(2.55)}{=} \det(\mathbf{\Gamma}) \exp\left(-\frac{\hbar^2}{4} \text{Spur}(\mathbf{\Gamma})\tau\right) \sqrt{\det(2[\mathbf{1} - \exp(-\hbar^2\mathbf{\Gamma}\tau)]^{-1})} \\
 &\quad \cdot \exp\left(-\frac{1}{4} [\mathbf{x}' - \mathbf{x}]^T \mathbf{\Gamma} \left[\tanh\left(\hbar^2\mathbf{\Gamma}\frac{\tau}{2}\right) \right]^{-1} [\mathbf{x}' - \mathbf{x}]\right) \\
 &\quad \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{q}_0}{(2\pi)^N} \Delta V\left(\mathbf{x}', \mathbf{x}, \mathbf{q}\left(\frac{\tau}{2}\right)\right) \exp\left(-2 \int_0^{\frac{\tau}{2}} \langle V(\mathbf{q}(\tau')) \rangle d\tau'\right) \\
 &\quad - \left[\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{q}\left(\frac{\tau}{2}\right) \right]^T \mathbf{\Gamma} \left[\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{q}\left(\frac{\tau}{2}\right) \right]
 \end{aligned} \tag{2.58}$$

Der Ausdruck ΔV ist der Energiedifferenzoperator:

$$\begin{aligned} \Delta V \left(\mathbf{x}', \mathbf{x}, \mathbf{q} \left(\frac{\tau}{2} \right) \right) &= \frac{\hbar^2}{4} \left(-\text{Spur}(\Gamma) + [\mathbf{x}' - \mathbf{x}]^T \frac{\Gamma^2}{2} [\mathbf{x}' - \mathbf{x}] \right) + \left\langle V \left(\mathbf{q} \left(\frac{\tau}{2} \right) \right) \right\rangle \\ &+ \frac{\hbar^2}{2} \left(\left[\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{q} \left(\frac{\tau}{2} \right) \right]^T \Gamma^2 \left[\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{q} \left(\frac{\tau}{2} \right) \right] \right. \\ &\quad \left. + [\mathbf{x}' - \mathbf{x}]^T \Gamma \coth \left(\frac{\hbar^2 \tau}{2} \Gamma \right) \Gamma \left[\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{q} \left(\frac{\tau}{2} \right) \right] \right) \\ &+ \left[\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{q} \left(\frac{\tau}{2} \right) \right] \left\langle \nabla V \left(\mathbf{q} \left(\frac{\tau}{2} \right) \right) \right\rangle - V(\mathbf{x}') \end{aligned} \quad (2.59)$$

Es wurde die Größe $\bar{\mathbf{x}}$ als Mittelwert eingeführt:

$$\bar{\mathbf{x}} = \frac{\mathbf{x}' + \mathbf{x}}{2} \quad (2.60)$$

Beim Einsetzen in Gleichung (2.55) wurde das darin vorkommende τ -Integral als τ' -Integral geschrieben, um Verwechslungen in weiteren Berechnungen zu vermeiden. Der Korrekturterm des Propagators erster Ordnung lautet nach Gleichung (2.33):

$$\hat{K}_1(\beta) = \int_0^\beta d\tau \hat{K}_0(\beta - \tau) \hat{C}(\tau) \quad (2.61)$$

Ein analytischer Ausdruck wird für den \hat{K}_1 -Propagator vorerst nicht angegeben, da sich die Terme kaum vereinfachen lassen. Bei der Analyse des Morse-Potentials wird später noch eine weitere Näherung eingeführt, wodurch der Korrekturterm erster Ordnung für die Zustandssumme in einer weitgehend vereinfachten Form dargestellt werden kann. Der Korrekturterm für die Zustandssumme erster Ordnung wird berechnet durch:

$$Z_{C1}(\beta) = \text{Spur} \left(\hat{K}_1(\beta) \right) = \int_0^\beta d\tau \int_{-\infty}^\infty d\mathbf{x}' \int_{-\infty}^\infty d\mathbf{x} \langle \mathbf{x}' | \hat{K}_0(\beta - \tau) | \mathbf{x} \rangle \langle \mathbf{x} | \hat{C}(\tau) | \mathbf{x}' \rangle \quad (2.62)$$

Insgesamt ergibt sich für die Zustandssumme des quantenmechanischen kanonischen Ensembles für eine semiklassische Näherung mit Gaußfunktionen in der ersten Ordnung:

$$Z_1(\beta) = Z_0(\beta) + Z_{C1}(\beta) \quad (2.63)$$

Im klassischen Grenzfall kann gezeigt werden [12], dass die Reihenentwicklung nur für die nullte Ordnung einen nichtverschwindenden Beitrag aufweist. Hierfür wird der Limes für den Propagator bei $\beta \rightarrow 0$ und $\hbar \rightarrow 0$ gebildet. Es ergibt sich

$$\lim_{\beta, \hbar \rightarrow 0} \frac{\langle \mathbf{x}' | \hat{K}_0(\beta) | \mathbf{x} \rangle}{Z_0(\beta)} = \lim_{\beta, \hbar \rightarrow 0} \delta(\mathbf{x}' - \mathbf{x}) \left[\frac{\exp(-\beta V(\mathbf{x}))}{\int_{-\infty}^\infty d\mathbf{q}_0 \exp(-\beta V(\mathbf{q}))} \right], \quad (2.64)$$

wobei im klassischen Grenzfall das gaußsche Mittel des Potentials identisch mit dem Potential ist, da die Gaußfunktionen unendlich schmal werden. Dieselbe Limesbildung

für den Korrekturoperator \hat{C} führt dazu, dass dieser gegen Null geht und damit alle folgenden Korrekturterme für den Propagator verschwinden. Für sehr hohe Temperaturen sollen die aus der ersten Ordnung abgeleiteten thermodynamischen Größen identisch mit den thermodynamischen Größen sein, die aus der nullten Ordnung hervorgehen.

In der Arbeit von Cartarius und Pollak [3] wird eine Größe zur qualitativen Beschreibung der Abweichung von der ersten zur nullten Ordnung eingeführt. Diese Größe wird Differenz D genannt:

$$D = \frac{\partial \ln Z_0(T)}{\partial T} - \frac{\partial \ln Z_1(T)}{\partial T} \stackrel{(2.11)}{=} \beta^2 (\bar{E}_0(\beta) - \bar{E}_1(\beta)) \quad (2.65)$$

Die Differenz D wurde hierbei mit der mittleren Energie ausgedrückt. Zusätzlich wird die relative Stärke R der Korrektur

$$R = \frac{Z_{C1}(\beta)}{Z_0(\beta)} \quad (2.66)$$

betrachtet, welche ein Maß für den Beitrag der Korrektur ersten Ordnung angibt. Mit den beiden Gleichungen (2.65) und (2.66) kann die Näherung hinsichtlich ihrer mathematischen Eigenschaften untersucht werden.

2.3. Gaußsche Näherung eines abstandsabhängigen Potentials

Die Gleichungen (2.57) und (2.62) geben die Zustandssumme der Ordnung Null beziehungsweise der Ordnung Eins für ein System mit N Freiheitsgraden an. In dieser Berechnung erfolgt mehrmals die Durchführung des gaußschen Mittels, wodurch die Rechenlaufzeit zunimmt. Es kann eine zusätzliche Vereinfachung durchgeführt werden, bei der das Potential des zu untersuchenden Systems mit Gaußfunktionen genähert wird. Dieses Verfahren wendeten Cartarius und Pollak [3] bei der Untersuchung des Argon-Clusters an. Die Gaußnäherung wird auf ein Potential U angewandt, das nur vom Abstand der Teilchen im System zueinander abhängt. Das System habe M viele Teilchen und jedes davon wird mit einem dreidimensionalen Vektor repräsentiert. Um den Anschluss an die semiklassische Gaußnäherung für den Boltzmannoperator herzustellen, wird davon ausgegangen, dass dieses System N Freiheitsgrade aufweisen soll.

$$U(r_{ij}) = \sum_{i>j}^M V(r_{ij}) \quad \text{mit } r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \quad (2.67)$$

$$V(r_{ij}) = \sum_{p=1} c_p \exp(-\alpha_p r_{ij}^2) \quad (2.68)$$

Der Parameter c_p ist die Amplitude der Gaußfunktion und hat in dieser Näherung die Dimension einer Energie. Die charakteristische Größe α_p gibt eine Auskunft über die Breite der Funktion und hat die Dimension eines quadrierten inversen Abstandes.

Für eine analytische Rechnung der Zustandssumme erster Ordnung wurde die Arbeit von Frantsuzov und Mandelshtam [14] herangezogen, in der ein Ausdruck für das gaußsche Mittel

$$\langle \exp(-\alpha r_{ij}^2) \rangle \quad (2.69)$$

hergeleitet wurde. Auf den expliziten Ausdruck soll hier nicht weiter eingegangen werden. Die Ersetzung des Potentials $V(\mathbf{x}')$, welches im Energiedifferenzoperator des Korrekturoperators zu finden ist (Gleichungen (2.58) und (2.59)), mit der Gaußnäherung und die Berechnung der Zustandssumme Z_{C1} in Gleichung (2.62) führen auf einen Rechenschritt, in dem der Ausdruck aus Gleichung (2.69) essentiell wird. Für die Zustandssumme Z_{C1} ergibt sich damit ein Ausdruck, der bis auf drei Integrale analytisch berechnet werden kann. Der Korrekturterm Z_{C1} erster Ordnung ist ebenfalls in [3] zu finden.

$$\begin{aligned} Z_{C1}(\beta) &= \frac{\det(\mathbf{\Gamma})^2}{(2\pi)^N} \exp\left(-\frac{\hbar^2}{4} \text{Spur}(\mathbf{\Gamma})\beta\right) \int_0^\beta d\tau \sqrt{\det([\mathbf{1} - \exp(-\hbar^2\mathbf{\Gamma}(\beta - \tau))]^{-1})} \\ &\quad \cdot \sqrt{\det([\mathbf{1} - \exp(-\hbar^2\mathbf{\Gamma}\tau)]^{-1})} \cdot \int_{-\infty}^\infty dq_{1,0} \int_{-\infty}^\infty dq_{2,0} \Delta V_S(\mathbf{q}_1(\tau), \mathbf{q}_2(\tau), \beta, \tau) \\ &\quad \cdot \exp\left(-2 \int_0^{\frac{\beta-\tau}{2}} d\tau' \langle V(\mathbf{q}_1(\tau')) \rangle\right) \exp\left(-2 \int_0^{\frac{\tau}{2}} d\tau' \langle V(\mathbf{q}_2(\tau')) \rangle\right) \end{aligned} \quad (2.70)$$

Der Term ΔV_S ist der Energiedifferenzoperator:

$$\begin{aligned} \Delta V_S(\mathbf{q}_1(\tau), \mathbf{q}_2(\tau), \beta, \tau) &= \exp\left(-\frac{1}{2} \Delta \mathbf{q}(\beta, \tau)^T \mathbf{\Gamma} \mathbf{q}(\beta, \tau)\right) \cdot \left\{ \frac{1}{\sqrt{\mathbf{B}(\beta, \tau) \cdot \det(2\mathbf{\Gamma})}} \right. \\ &\quad \left[\frac{\hbar^2}{4} \left(-\frac{1}{2} \text{Spur}(\mathbf{\Gamma}) + \frac{1}{4} \text{Spur}(\mathbf{B}(\beta, \tau)^{-1} \mathbf{\Gamma}^2) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{2} \Delta \mathbf{q}(\beta, \tau)^T \mathbf{\Gamma}^2 \mathbf{q}(\beta, \tau) \right) + \langle V(\mathbf{q}_2(\tau/2)) \rangle \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{2} \Delta \mathbf{q}(\beta, \tau)^T \langle \nabla_{\mathbf{q}_2} V(\mathbf{q}_2(\tau/2)) \rangle \right] - V_{SG}(\bar{\mathbf{q}}(\beta, \tau), \beta, \tau) \right\} \end{aligned} \quad (2.71)$$

Mit dem integrierten Potential V_{SG} :

$$\begin{aligned} V_{SG}(\bar{\mathbf{q}}(\beta, \tau), \beta, \tau) &= \sqrt{\frac{\det(\mathbf{C}(\beta, \tau))}{\det(\mathbf{B}(\beta, \tau) + \frac{1}{2}\mathbf{\Gamma})}} \sum_{i>j}^M \sum_{p=1}^M c_p \sqrt{\frac{\det(\mathbf{D}_{ij}(\beta, \tau))}{\det(\mathbf{D}_{ij}(\beta, \tau) + \alpha_p)}} \\ &\quad \cdot \exp\left(-[\bar{\mathbf{q}}_i(\beta, \tau) - \bar{\mathbf{q}}_j(\beta, \tau)]^T \mathbf{F}_{ij}^p(\beta, \tau) [\bar{\mathbf{q}}_i(\beta, \tau) - \bar{\mathbf{q}}_j(\beta, \tau)]\right) \end{aligned} \quad (2.72)$$

Der Ausdruck $\Delta \mathbf{q}$ ist die Differenztrajektorie und $\bar{\mathbf{q}}$ der Mittelpunkt der Trajektorie:

$$\Delta \mathbf{q}(\beta, \tau) = \mathbf{q}_1 \left(\frac{\beta - \tau}{2} \right) - \mathbf{q}_2 \left(\frac{\tau}{2} \right) \quad (2.73)$$

$$\bar{\mathbf{q}}(\beta, \tau) = \frac{1}{2} \left(\mathbf{q}_1 \left(\frac{\beta - \tau}{2} \right) + \mathbf{q}_2 \left(\frac{\tau}{2} \right) \right) \quad (2.74)$$

Für die obigen Gleichungen wurden die Matrizen \mathbf{B} und \mathbf{C} , sowie die Untermatrizen \mathbf{D}_{ij} und \mathbf{F}_{ij}^p eingeführt:

$$\mathbf{B}(\beta, \tau) = \frac{1}{4} \mathbf{\Gamma} \left[\tanh^{-1} \left(\hbar^2 \mathbf{\Gamma} \frac{\beta - \tau}{2} \right) + \tanh^{-1} \left(\hbar^2 \mathbf{\Gamma} \frac{\tau}{2} \right) \right] \quad (2.75)$$

$$\mathbf{C}(\beta, \tau) = \frac{1}{2} \left(\mathbf{B}(\beta, \tau) + \frac{1}{2} \mathbf{\Gamma} \right) [\mathbf{B}(\beta, \tau) \mathbf{\Gamma}]^{-1} \quad (2.76)$$

$$\mathbf{D}_{ij}(\beta, \tau) = [\mathbf{C}_{ii}(\beta, \tau) + \mathbf{C}_{jj}(\beta, \tau) - \mathbf{C}_{ij}(\beta, \tau) - \mathbf{C}_{ji}(\beta, \tau)]^{-1} \quad (2.77)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^p = \alpha_p - \alpha_p^2 [\alpha_p + \mathbf{D}_{ij}(\beta, \tau)]^{-1} \quad (2.78)$$

Die hier angewandte Gaußsche Näherung des Potentials wird für das zu untersuchende Morse-Potential herangezogen. Das in dieser Arbeit betrachtete System stellt ein einzelnes Teilchen im eindimensionalen Raum dar, welches dem Morse-Potential ausgesetzt ist.

2.4. Das Morse-Potential

Im Jahr 1929 stellte Philip McCord Morse einen Zusammenhang zwischen der potentiellen Energie zweier Atome von ihrem Abstand zueinander auf. Dieser Zusammenhang beruht auf einer exponentiellen Näherung, welche qualitativ sehr genaue Ergebnisse hervorbringt. Dieses Potential wird als Morse-Potential bezeichnet und bildet einen wichtigen Bestandteil im Bereich der Molekülphysik. Das Morse-Potential ist durch die folgende Funktion gegeben:

$$V(r) = D_E [1 - \exp(-\alpha(r - R_e))]^2 \quad \text{mit } D_E, \alpha, R_e > 0 \quad (2.79)$$

Die Größe r bezeichnet den absoluten Abstand zwischen zwei Teilchen und wird als positives Skalar vorausgesetzt. Ferner ist D_E die Dissoziationsenergie und beschreibt die Energie, die aufgebracht werden muss, um die Bindung zwischen den beiden Atomen vollständig aufzulösen. Der Abstand, bei dem das Potentialminimum erreicht wird, ist durch den Gleichgewichtsabstand R_e gegeben. Die konstante Größe α , auch „Steifigkeit des Potentials“ genannt, ist ein Maß für die Krümmung der Energiekurve. In einem Molekül wird diese Konstante mit einer Formel beschrieben durch:

$$\alpha = \omega_e \sqrt{\frac{\mu}{2D_E}} \quad (2.80)$$

D_E	α	R_e
99,00 cm ⁻¹	1,717 Å ⁻¹	3,757 Å

Tabelle 2.1.: Parameterwahl für das Morse-Potential zwischen zwei Argonatomen

Hierbei ist ω_e die Grundfrequenz des Moleküls und μ die reduzierte Masse.

Eine weitere Darstellung des Morse-Potentials ergibt sich mit der zusätzlichen Forderung, dass die potentielle Energie im Unendlichen gegen den Wert Null geht:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V(r) = 0 \quad (2.81)$$

Mit dieser Bedingung wird das Morse-Potential durch die folgende Funktion dargestellt:

$$V(r) = D_E (\exp[-2\alpha(r - R_e)] - 2 \exp[-\alpha(r - R_e)]) \quad (2.82)$$

Für die noch folgenden Anwendungen des Morse-Potentials wird die Darstellung nach Gleichung (2.82) verwendet. Diese Darstellung wurde ebenfalls von Cartarius und Pollak [3] bei der Untersuchung eines Clusters aus drei Argonatomen benutzt. Das bei dieser Untersuchung verwendete Morse-Potential, welches die Parameter enthält, die eine Argon-Argon-Wechselwirkung repräsentieren, dient als Ausgangspunkt für die noch folgende Untersuchung der semiklassischen Näherung des Boltzmannoperators. Im Gegensatz zur Untersuchung des Ar₃-Clusters wird der eindimensionale Fall näher analysiert. Das in dieser Arbeit zu untersuchende System beinhaltet damit ein realistisches, in der Physik vorkommendes Potential.

Die gewählten Größen für die Dissoziationsenergie, die Konstante α und den Gleichgewichtsabstand wurden aus der Arbeit von Cartarius und Pollak [3] entnommen und sind in Tabelle 2.1 zu sehen.

Die Einheit der Dissoziationskonstante wird wie eine Energieeinheit behandelt. Da, wie im vorherigen Abschnitt erwähnt, die Größe β auf Grund der Tatsache, dass die Boltzmannkonstante k_B gleich eins gesetzt wird, sowohl eine inverse Temperatur als auch eine inverse Energie darstellt, ergibt das Produkt zwischen dem Potential $V(r)$ und der inversen Temperatur β eine dimensionlose Zahl. Diese Rechnung erfolgt implizit in dem τ -Integral der Zustandssumme nullter Ordnung in Gleichung (2.57) beziehungsweise in den τ - und τ' -Integralen der Zustandssumme erster Ordnung in Gleichung (2.62).

3. Das eindimensionale Morse-Potential im quantenmechanischen kanonischen Ensemble

3.1. Anwendung der semiklassischen Näherung

Die in Abschnitt 2.2 hergeleitete semiklassische Näherung mit der „frozen Gaussian approximation“ wird nun auf ein quantenmechanisches kanonisches Ensemble eines eindimensionalen Morse-Potentials angewandt. Mit der Wahl der in Abschnitt 2.4 vorgestellten Parameter stellt das Morse-Potential das Potential zwischen zwei Argonatomen dar. Zur Vereinfachung wird ein einzelnes eindimensionales Teilchen betrachtet, das sich in diesem Potential befindet. Hierbei wird von der Existenz eines zweiten virtuellen Teilchens ausgegangen, das keine Rückwirkung auf das erste Teilchen hat und nur dazu dient, das Potential zu erzeugen.

Im Folgenden wird dieses Potential mit dem aus Abschnitt 2.3 vorgestellten Verfahren mit einer Summe aus mehreren Gaußfunktionen genähert. Anschließend wird ein Ausdruck für die Zustandssumme des kanonischen Systems in der nullten und in der ersten Ordnung angegeben. Die beiden Ausdrücke für die Zustandssumme werden in einer stark vereinfachten Form dargestellt, zumal lediglich die Integrale über die Startwerte q_0 des verallgemeinerten Ortes und die τ -Integrale in den Exponentialfunktionen eine numerische Berechnung erfordern. Ferner muss die q -Trajektorie aus der Bewegungsgleichung (2.48) mit einem Näherungsverfahren bestimmt werden. Hierfür wurde das Runge-Kutta-Verfahren vierter Ordnung verwendet, welches in Anhang A.1 näher erklärt wird.

Die numerische Behandlung der in den Zustandssummen vorkommenden Integrale erfolgt durch die Sehnentrapezregel, die in Anhang A.2 erläutert wird.

3.1.1. Gauß-Näherung des Morse-Potentials

In Abschnitt 2.3 wurde eine Methode beschrieben, die die Auswertung der Zustandssumme vereinfacht. Hierbei werden Gaußfunktionen genutzt, um ein abstandsabhängiges Potential zu nähern. Das Morse-Potential ist mit der Gleichung (2.82) und den Parame-

3. Das eindimensionale Morse-Potential im quantenmechanischen kanonischen Ensemble

Index p	c_p [cm^{-1}]	α_p [\AA^{-2}]
1	$3,296 \cdot 10^5$	0,6551
2	$-1,279 \cdot 10^3$	0,1616
3	$-9,946 \cdot 10^3$	6,0600

Tabelle 3.1.: Parameter für die Gaußnäherung des Morse-Potentials

tern aus Tabelle 2.1 gegeben. Ferner ist dieses Potential nur vom Abstand des Teilchens zum Ursprung bei $r = 0 \text{ \AA}$ abhängig. Zur korrekten Wiedergabe des Potential sollte in Gleichung (2.82) die Variable r ersetzt werden durch

$$r \rightarrow |r|. \quad (3.1)$$

Diese Ersetzung wird trotz ihrer Notwendigkeit nicht verwendet, um die endgültigen Formeln möglichst übersichtlich zu gestalten. Die Realisierung der Abstandsabhängigkeit erfolgt durch die Auslegung der Rechnungen auf positive Funktionsargumente des Potentials. In Anhang B wird gezeigt, dass die Abstandsabhängigkeit zu einem symmetrischen Verhalten der q_0 -Startwerte führt, wodurch sich die Terme für die Zustandssummen weiter vereinfachen lassen.

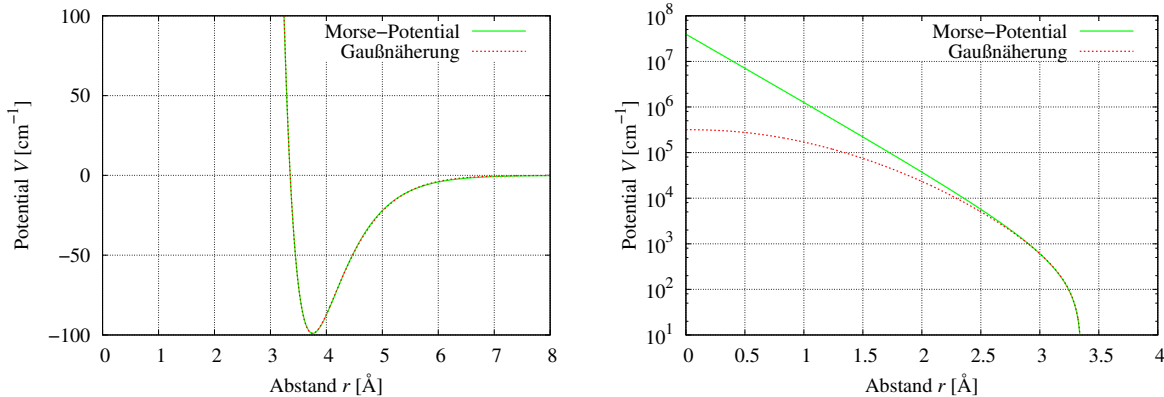
Zur Gaußnäherung des Morse-Potentials wird die Arbeit von Cartarius und Pollak [15] herangezogen, in der diese Näherung bereits verwendet wurde. Das Potential wird aus einer Summe von drei Gaußfunktionen

$$V(r) = \sum_{p=1}^3 c_p \exp(-\alpha_p r^2) \quad (3.2)$$

approximiert. Die Parameter für die Gaußfunktionen sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Um einen Eindruck zu erhalten, inwiefern solch eine getroffene Näherung vertretbar ist, sind das Morse-Potential und die Gaußnäherung in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Gaußnäherung weist eine verlässliche Genauigkeit ab einem Abstand von $\approx 2,90 \text{ \AA}$ auf. Diese Größe wurde aus Abbildung 3.1(b) unter dem Kriterium, ab welchem Wert die Gaußnäherung, welche durch die rote gestrichelte Linie dargestellt wird, wesentlich von dem Morse-Potential abweicht, qualitativ abgeschätzt. Aus Abbildung 3.1(a) wird deutlich, welch hohes Maß an Validität die Approximation aufweist. Die Gaußnäherung ist in dieser Darstellung kaum bis gar nicht von der exakten Funktion unterscheidbar. Lediglich im Bereich hinter dem Potentialminimum kann eine sehr gering ausfallende Abweichung festgestellt werden.

Dass die Abweichung für kleine Abstände r weitaus stärker ausfällt als für Abstände in der Umgebung der Potentialmulde, wirkt sich nicht wesentlich auf die durchzuführenden Berechnungen aus. Das Morse-Potential weist im Gleichgewichtsabstand ein globales

3.1. Anwendung der semiklassischen Näherung



(a) Darstellung des Potentials in einem physikalisch ausschlaggebenden Bereich. Für kleine Abstände nimmt das Potential Werte an, die eine weitaus höhere Größenordnung aufweisen als das Potentialminimum und werden hier nicht dargestellt. Nach Erreichen des Potentialminimums bei $r = 3,757 \text{ \AA}$ konvergiert das Potential relativ schnell gegen Null. Bereits bei einem Abstand von $r \approx 7,5 \text{ \AA}$ ist das Potential kaum von dem Wert Null zu unterscheiden.

(b) Die Abbildung veranschaulicht das Verhalten der Näherung bei kleinen Abständen. Hierbei wurden die Funktionen halblogarithmisch aufgetragen. Während sich für kleine r ein lineares Verhalten beim Morse-Potential einstellt, bildet sich für die Näherung ein Maximum am Ursprung $r = 0 \text{ \AA}$ aus. Die beiden Potentialwerte am Ursprung unterscheiden sich dabei um ungefähr zwei Größenordnungen.

Abbildung 3.1.: Die beiden Abbildungen zeigen das Morse-Potential zwischen zwei Argonatomen und dessen Näherung durch die Summation von drei Gaußfunktionen. Wie aus den Vergleich der beiden Abbildungen ersichtlich wird, stellen die Gaußfunktionen ausschließlich im unmittelbaren Bereich der Potentialmulde eine verlässliche Näherung dar. In einem Bereich zwischen $r = 3,2 \text{ \AA}$ und $r = 6,0 \text{ \AA}$ liegt die Standardabweichung der Approximation unter $0,4 \text{ cm}^{-1}$ [15].

Minimum auf und veranlasst Teilchen dazu, sich dort aufzuhalten. Ein Teilchen halte sich beispielsweise in einem Abstand auf, der größer als der Gleichgewichtsabstand ist. Das Potential ist an dieser Stelle relativ gering, jedoch theoretisch vorhanden, so dass eine anziehende Kraft auf das Teilchen wirkt, die es allmählich in die Potentialmulde bewegt.

Nun befinde sich das Teilchen anfangs am Ort $r = 0 \text{ \AA}$. Das Potential ist an dieser Stelle von der Größenordnung 10^8 cm^{-1} und übt auf das Teilchen eine entsprechend große abstoßende Kraft aus, wodurch sich das Teilchen wieder auf die Potentialmulde hinbewegt und dort verbleibt. Der gleiche Vorgang liegt für ein Teilchen vor, das sich im Potential der Gaußnäherung befindet. In beiden Fällen erfolgt das Einstellen der Gleichgewichtszustände in Zeitintervallen, die im Vergleich zu Zeitintervallen bei größeren anfänglichen Abständen in der Nähe der Potentialmulde, enorm klein erscheinen. Der wesentliche Einfluss bei der noch folgenden Untersuchung des Morse-Potentials ist durch

die Umgebung um die Potentialmulde herum gegeben. Aus numerischer Sicht führen die beiden Potentiale auf äquivalente Ergebnisse, zumal die Größenordnungen für Abstände zwischen ungefähr 0 \AA und 3 \AA in beiden Fällen die Größenordnungen für Abstände in der Umgebung der Potentialmulde weitaus übersteigt.

Die Gaußnäherung kann auf das Morse-Potential angewandt werden, ohne dass das Resultat maßgebend beeinflusst wird. Mit der Näherung aus Gleichung (3.2) kann ein Ausdruck für das gaußsche Mittel des Potentials sowie dessen partielle Ableitung gefunden werden. Die Durchführung des gaußschen Mittels erfolgt mit Gleichung (2.45), wobei nun der eindimensionale Fall betrachtet wird:

$$\langle h(q(\tau)) \rangle = \sqrt{\frac{\Gamma}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx h(x) \exp(-\Gamma(x - q(\tau))^2) \quad (3.3)$$

Der Breitenparameter Γ wird hierbei mit einem Skalar beschrieben. Das gaußsche Mittel des Potentials sowie dessen partielle Ableitung lauten:

$$\langle V(q(\tau)) \rangle = \sum_{p=1}^3 c_p \sqrt{\frac{\Gamma}{\alpha_p + \Gamma}} \exp\left(-\frac{\Gamma\alpha_p}{\alpha_p + \Gamma} q(\tau)^2\right) \quad (3.4)$$

$$\left\langle \frac{\partial}{\partial q} V(q(\tau)) \right\rangle = -2 \sum_{p=1}^3 c_p \alpha_p \left(\frac{\Gamma}{\alpha_p + \Gamma}\right)^{\frac{3}{2}} q(\tau) \exp\left(-\frac{\Gamma\alpha_p}{\alpha_p + \Gamma} q(\tau)^2\right) \quad (3.5)$$

Die beiden Ausdrücke werden für die Berechnung der Zustandssumme nullter und erster Ordnung in den Gleichungen (3.7) und (3.8) benötigt. Die q -Trajektorien sind hier in Abhängigkeit von τ geschrieben, da sie in dieser Form in den Gleichungen für die Zustandssumme vorkommen.

Zuletzt soll noch angemerkt werden, dass mit der durchgeführten Gaußnäherung ein weiteres Problem einhergeht. Ehe die Zustandssumme ermittelt werden kann, ist es notwendig, die Bewegungsgleichung für die q -Trajektorie zu lösen. Der Verlauf der Bewegung des verallgemeinerten Ortes wird durch die homogene Differentialgleichung erster Ordnung (2.48) bestimmt. Die rechte Seite dieser Gleichung ist im eindimensionalen Fall mit Gleichung (3.5) gegeben. Dieser Term weist an der Stelle $q = 0 \text{ \AA}$ den Wert

$$\left\langle \frac{\partial}{\partial q} V(q) \right\rangle \Big|_{q=0 \text{ \AA}} = 0 \text{ \AA}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad (3.6)$$

auf. Dies ist, trotz der zusätzlich durchgeführten Mittelwertbildung mit dem gaußschen Mittel, in Abbildung 3.1(b) ersichtlich. Hier liegt an dieser Stelle ein Maximum vor, weshalb die Ableitung verschwindet. Dies ist beim Morse-Potential nicht der Fall, wodurch die Bestimmung der q -Trajektorie einer Einschränkung unterzogen wird. Dies wird in Anhang B behandelt.

3.1.2. Die Zustandssummen nullter und erster Ordnung

Mit all den bisher getroffenen Vereinfachungen und Näherungen kann ein Ausdruck für die Zustandssumme angegeben werden, dessen Ermittlung mit einem so gering wie möglich gehaltenen numerischen Rechenaufwand erfolgt.

Die Zustandssumme Z_0 kann aus der Gleichung (2.57) durch den Übergang von N Dimensionen in eine Dimension direkt angegeben werden.

$$Z_0(\beta) = \sqrt{\frac{\Gamma}{2\pi[1 - \exp(-\hbar^2\Gamma\beta)]}} \exp\left(-\frac{\hbar^2}{4}\Gamma\beta\right) \int_{-\infty}^{\infty} dq_0 \exp\left(-2 \int_0^{\frac{\beta}{2}} d\tau \langle V(q(\tau)) \rangle\right) \quad (3.7)$$

Mit einem analogen Vorgehen ist der Korrekturterm der Zustandssumme erster Ordnung mit Hilfe von Gleichung (2.70) gegeben durch:

$$\begin{aligned} Z_{C1}(\beta) &= \frac{\Gamma^2}{2\pi} \exp\left(-\frac{\hbar^2}{4}\Gamma\beta\right) \int_0^{\beta} d\tau [1 - \exp(-\hbar^2\Gamma(\beta - \tau))]^{-\frac{1}{2}} [1 - \exp(-\hbar^2\Gamma\tau)]^{-\frac{1}{2}} \\ &\quad \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dq_{1,0} \int_{-\infty}^{\infty} dq_{2,0} \Delta V_S(q_1(\tau), q_2(\tau), \beta, \tau) \\ &\quad \cdot \exp\left(-2 \int_0^{\frac{\beta-\tau}{2}} d\tau' \langle V(q_1(\tau')) \rangle\right) \exp\left(-2 \int_0^{\frac{\tau}{2}} d\tau' \langle V(q_2(\tau')) \rangle\right) \end{aligned} \quad (3.8)$$

Der Term ΔV_S ist der Energiedifferenzoperator (aus Gleichung (2.71)):

$$\begin{aligned} \Delta V_S(q_1(\tau), q_2(\tau), \beta, \tau) &= \exp\left(-\frac{1}{2}(\Delta q(\beta, \tau))^2 \Gamma\right) \\ &\quad \cdot \left\{ \frac{1}{\sqrt{B(\beta, \tau) \cdot 2\Gamma}} \left[\frac{\hbar^2}{4} \left(-\frac{\Gamma}{2} + \frac{\Gamma^2}{4B(\beta, \tau)} + \frac{1}{2}(\Delta q(\beta, \tau))^2 \Gamma^2 \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \langle V(q_2(\tau/2)) \rangle + \frac{1}{2} \Delta q(\beta, \tau) \left\langle \frac{\partial}{\partial q_2} V(q_2(\tau/2)) \right\rangle \right] \right. \\ &\quad \left. - V_{SG}(\bar{q}(\beta, \tau), \beta, \tau) \right\} \end{aligned} \quad (3.9)$$

Das integrierte Potential V_{SG} aus Gleichung (2.72) muss einer zusätzlichen Umformung unterzogen werden. Die Ausgangssituation aus Abschnitt 2.3 beschreibt ein System mit M -vielen Teilchen und insgesamt N Freiheitsgraden. Die gegenseitige Wechselwirkung der Teilchen wird mathematisch in Gleichung (2.72) durch die Summe

$$\sum_{i>j}^M \quad (3.10)$$

3. Das eindimensionale Morse-Potential im quantenmechanischen kanonischen Ensemble

berücksichtigt. Nun soll das System aus einem einzigen Teilchen bestehen. Damit diese Gegebenheit in der Formel korrekt erfasst wird, wird von der Existenz eines zweiten virtuellen Teilchens ausgegangen, welches sich permanent im Ursprung befindet. Dieses virtuelle Teilchen dient dazu, das Morse-Potential zu erzeugen und soll von diesem unbeeinflusst bleiben. Durch die Festlegung des zweiten Teilchens am Ort $\mathbf{0}$, erübrigt sich die Summation über alle i, j . Ferner liegen keine Untermatrizen sondern Skalare vor, wobei

$$D(\beta, \tau) = C(\beta, \tau)^{-1} \quad (3.11)$$

und

$$F^p = \alpha_p - \alpha_p^2 (\alpha_p + C(\beta, \tau)^{-1})^{-1} = \frac{\alpha_p}{\alpha_p C(\beta, \tau) + 1} \quad (3.12)$$

gilt. Das integrierte Potential hat damit die Form:

$$V_{\text{SG}}(\bar{q}(\beta, \tau), \beta, \tau) = \sqrt{\frac{C(\beta, \tau)}{B(\beta, \tau) + \frac{\Gamma}{2}}} \cdot \sum_{p=1}^3 c_p \sqrt{\frac{1}{\alpha_p C(\beta, \tau) + 1}} \exp\left(-\frac{\alpha_p}{\alpha_p C(\beta, \tau) + 1} \bar{q}(\beta, \tau)^2\right) \quad (3.13)$$

In den obigen Gleichungen wurden mehrere Abkürzungen eingeführt. Unter anderem beschreibt der Ausdruck Δq die Differenztrajektorie und \bar{q} den Mittelpunkt der Trajektorie:

$$\Delta q(\beta, \tau) = q_1 \left(\frac{\beta - \tau}{2} \right) - q_2 \left(\frac{\tau}{2} \right), \quad (3.14)$$

$$\bar{q}(\beta, \tau) = \frac{1}{2} \left(q_1 \left(\frac{\beta - \tau}{2} \right) + q_2 \left(\frac{\tau}{2} \right) \right) \quad (3.15)$$

Schließlich wurden B und C als Abkürzungen für die folgenden Terme eingeführt:

$$B(\beta, \tau) = \frac{\Gamma}{4} \left[\tanh^{-1} \left(\hbar^2 \Gamma \frac{\beta - \tau}{2} \right) + \tanh^{-1} \left(\hbar^2 \Gamma \frac{\tau}{2} \right) \right], \quad (3.16)$$

$$C(\beta, \tau) = \frac{1}{2\Gamma B(\beta, \tau)} \left(B(\beta, \tau) + \frac{\Gamma}{2} \right) \quad (3.17)$$

In Abschnitt 2.1.2 wurde die Boltzmannkonstante auf den Wert Eins gesetzt, wodurch sich die Bedeutung der Dimension für manche Konstanten verändert hat, so dass beispielsweise die Größe β sowohl eine inverse Temperatur als auch eine Energie darstellt. Des Weiteren wurde in Abschnitt 2.2.1 eine Form des Hamiltonoperators verwendet, die nicht von der Masse abhängt. Die durchgeführte Wahl der Masse zu $m = 1$ hat zur Folge, dass die auftretenden Längeneinheiten massenskaliert sind und der Wert von \hbar in den gewählten Einheiten auf einen bestimmten Wert gesetzt ist. Hierbei wird die Gleichung

$$\frac{\hbar^2}{2ml^2} = E \quad (3.18)$$

betrachtet, aus der ersichtlich wird, welchen Zusammenhang die Größen aufweisen müssen, damit die entsprechenden Dimensionen korrekt wiedergegeben werden. In der obigen Gleichung ist die Größe \hbar die einzige Größe, die noch nicht festgelegt wurde. Die Energie E ist von der Dimension cm^{-1} . Die Länge ist in Einheiten von Å gegeben und die Masse wurde gleich eins gesetzt. Der Größe \hbar wird für alle folgenden Rechnungen der Wert

$$\hbar = \frac{1}{39,95 \cdot 2,06149 \cdot 10^{-2}} \text{ m}^{\frac{1}{2}} \quad (3.19)$$

zugewiesen. Diese Festlegung wurde ebenfalls in [15] gewählt und bezieht sich auf die Atommasse von Argon.

3.2. Wahl des Breitenparameters Γ

In diesem Abschnitt wird der einzige frei zu wählende Parameter zur Berechnung der Zustandssumme festgelegt. Hierbei handelt es sich um den Breitenparameter Γ , welcher die Breite der Gaußfunktionen, die die Grundlage der „frozen Gaussian approximation“ bilden, bestimmt. Eine optimale Wahl des Breitenparameters wird dadurch charakterisiert, dass die nullte Ordnung der Näherung bereits eine hinreichend gute Näherung bildet und die Korrektur durch die erste Ordnung minimal ist. Diese Gegebenheit kann mit Hilfe der Differenz D aus Gleichung (2.65), welche in Abschnitt 2.2.3 eingeführt wurde, untersucht werden. Diese Vorgehensweise wird im Folgenden lediglich als zusätzliche Verifizierung einer optimalen Wahl verwendet. Da für die Differenz D die Zustandssumme erster Ordnung notwendig ist und die numerische Berechnung viel Zeit in Anspruch nimmt, würde die Variation von Γ und die jeweilige Betrachtung der Differenz D zu lange andauern.

Für die Wahl von Γ wird eine andere Herangehensweise durchgeführt. Nach Cartarius und Pollak [15] ruft eine optimale Wahl des Breitenparameters Γ eine minimale mittlere Energie \bar{E}_0 bei niedrigen Temperaturen beziehungsweise bei entsprechend hohen β -Werten hervor. Dieses Verhalten wird zur Bestimmung von Γ verwendet, da hier lediglich die Berechnung der Zustandssumme nullter Ordnung nach Gleichung (3.7) notwendig ist. Nach der Berechnung der Zustandssumme nullter Ordnung für einen hohen β -Wert erfolgt die Bestimmung der mittleren Energie mit Gleichung (2.11). Der β -Wert wurde für diese Untersuchung auf $\beta = 2 \text{ K}^{-1}$ festgelegt. Die mittleren Energien sind für verschiedene Breitenparameter in Tabelle 3.2 zu sehen. Die Tabelle skizziert den Verlauf bei der Bestimmung des Breitenparameters. Durch die Variation der Γ -Werte kann der Bereich, in dem der optimale Parameter liegt, immer weiter eingeschränkt werden. Der optimale Parameter sollte auf zwei Kommastellen genau bestimmt werden, da auf Grund der semiklassischen Näherung des Boltzmannoperators die Ergebnisse bis auf ungefähr zwei Kommastellen verlässlich sind.

Die Einschränkung des Parameters auf zwei Nachkommastellen erfordert die Betrachtung von weitaus mehr Nachkommastellen in der mittleren Energie. Die optimale Wahl

3. Das eindimensionale Morse-Potential im quantenmechanischen kanonischen Ensemble

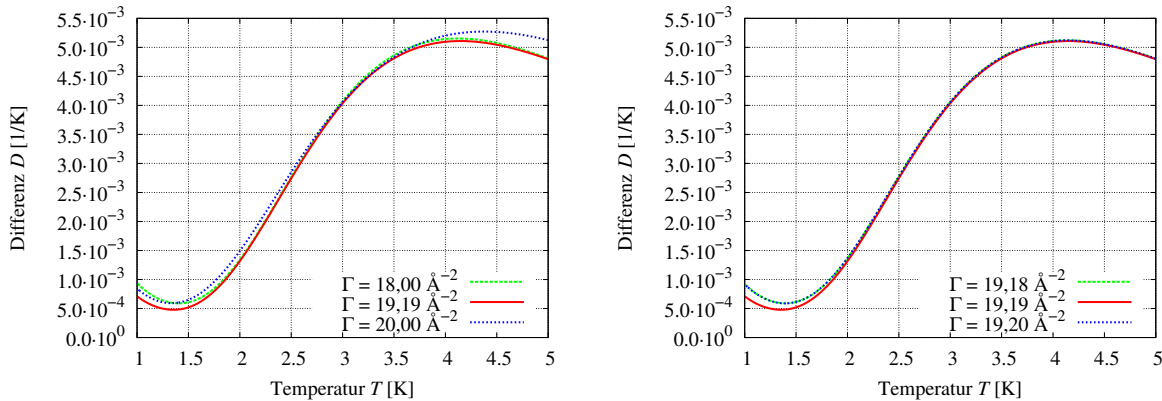
Γ [\AA^{-2}]	\bar{E}_0 [cm^{-1}]	Γ [\AA^{-2}]	\bar{E}_0 [cm^{-1}]	Γ [\AA^{-2}]	\bar{E}_0 [cm^{-1}]	Γ [\AA^{-2}]	\bar{E}_0 [cm^{-1}]
0,5	-57,74	18,00	-84,44	19,10	-84,465	19,18	-84,4659
5	-71,78	19,00	-84,46	19,20	-84,466	19,19	-84,4660
10	-81,59	20,00	-84,45	19,30	-84,465	19,20	-84,4659
20	-84,45						
30	-83,07						
40	-80,56						
50	-77,58						
60	-74,37						
70	-71,03						
80	-67,60						
90	-64,12						
100	-60,59						

Tabelle 3.2.: Die Tabelle zeigt die aus der Zustandssumme nullter Ordnung berechneten mittleren Energien \bar{E}_0 bei einem β -Wert von 2K^{-1} für verschiedene Breitenparameter Γ . Die vier Spalten stellen die Herangehensweise dar, wie der optimale Breitenparameter immer weiter eingeschränkt werden kann. Der jeweils energetisch tiefste Wert ist fett hervorgehoben. Der optimale Parameter wurde zum Wert $\Gamma = 19,19 \text{\AA}^{-2}$ bestimmt.

des Breitenparameters liegt gemäß Tabelle 3.2 bei:

$$\Gamma = 19,19 \text{\AA}^{-2} \quad (3.20)$$

Nun wird die Differenz D für diesen Wert und für einen größeren beziehungsweise kleineren Parameter berechnet. Dies ist in Abbildung 3.2 zu sehen. Zur Berechnung der Differenz D wurde die Zustandssumme nullter und erster Ordnung bestimmt. Die sich dabei ergebenden Werte für die Differenz D sind von der Größenordnung 10^{-3}K^{-1} und wirken sich, in Anbetracht der Gleichung (2.65), mindestens auf die zweite Nachkommastelle der mittleren Energie \bar{E} aus. Die Unterschiede in der Differenz D bei den verschiedenen Parametern aus Abbildung 3.2 fallen hierbei weitaus geringer aus, so dass sich die entsprechenden mittleren Energien unwesentlich voneinander unterscheiden werden. Die Wahl von Γ zu 19\AA^{-2} oder 20\AA^{-2} hätte vermutlich auf die gleichen Ergebnisse geführt. Aus Vorsichtsmaßnahmen wird dennoch der auf zwei Nachkommastellen bestimmte Wert für den Breitenparameter gewählt.



(a) Die beiden Vergleichsparameter sind $\Gamma = 18,00 \text{ \AA}^{-2}$ und $\Gamma = 20,00 \text{ \AA}^{-2}$. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die rote Kurve stets unterhalb der Vergleichsparameter befindet. Der Verlauf der Differenz D für den Wert $\Gamma = 18,00 \text{ \AA}^{-2}$ liegt hier bei relativ nah am Verlauf des optimalen Wertes.

(b) In dieser Abbildung liegen die Vergleichsparameter noch näher am optimalen Wert als in der linken Abbildung. Ein wesentlicher Unterschied ist im Minimum bei einer Temperatur von ungefähr 1,4 K zu erkennen. Für die darüber liegenden Temperaturen stellt sich heraus, dass sich die rote durchgezogene Linie geringfügig unterhalb der anderen beiden Kurven aufhält.

Abbildung 3.2.: Die beiden Abbildungen zeigen die Differenz D für den optimalen Parameter $\Gamma = 19,19 \text{ \AA}^{-2}$, welche durch die rote durchgezogene Linie dargestellt wird, im Vergleich zu den Parametern in dessen unmittelbarer Nähe. Der hier betrachtete Temperaturbereich wurde von 1 K bis 5 K gewählt, da, wie sich in Abschnitt 3.3 herausstellen wird, in dieser Umgebung ein globales Maximum in der Differenz D vorliegt und sich hier die Beiträge der Korrekturen erster Ordnung am besten vergleichen lassen. Bei höheren Temperaturen ist bei den oben gewählten Parametern kein Unterschied mehr festzustellen, weshalb auf die Darstellung in diesem Temperaturbereich verzichtet wird. Insgesamt kann die Wahl des optimalen Parameters zu $\Gamma = 19,19 \text{ \AA}^{-2}$ verifiziert werden.

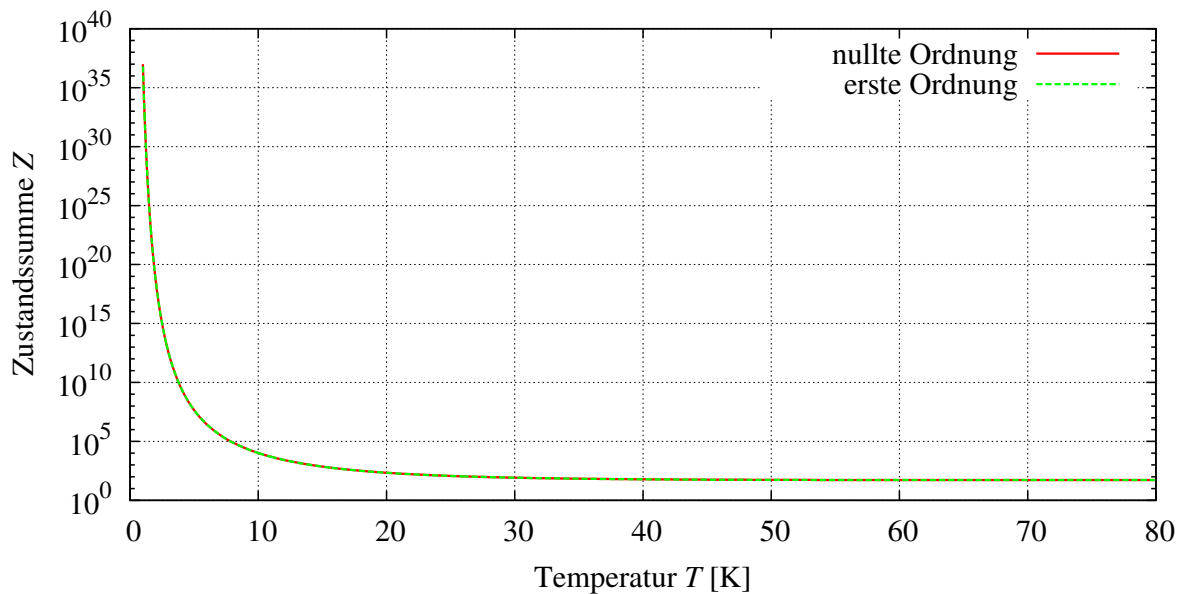


Abbildung 3.3.: Die Abbildung zeigt den Verlauf der Zustandssumme in Abhängigkeit der Temperatur T . Auf Grund der hohen auftretenden Größenordnungen wird eine halblogarithmische Auftragung verwendet. In dieser Darstellung sind die nullte und erste Ordnung nicht voneinander zu unterscheiden, da sie von der gleichen Größenordnung sind. Für Temperaturen ab ungefähr 30 K bleibt die Zustandssumme in einem Bereich zwischen 10^1 und 10^2 . Bei tiefer liegenden Temperaturen liegen für die Zustandssumme weitaus größere Werte vor, die enorm ansteigen.

3.3. Thermodynamische Größen

Dieser Abschnitt befasst sich mit der Berechnung der charakteristischen Größen des eindimensionalen Morse-Potentials als Wechselwirkung eines quantenmechanischen kanonischen Ensembles. Hierfür werden die wesentlichen Faktoren, die aus den vorherigen Abschnitten herausgearbeitet wurden, für die Berechnung dieser thermodynamischen Größen hinzugezogen. Eine genaue Skizzierung der Vorgehensweise bei der numerischen Berechnung der in diesem Abschnitt aufgezeigten Ergebnisse ist in Anhang C zu sehen.

3.3.1. Die Zustandssumme

Die Zustandssummen nullter und erster Ordnung sind in Abbildung 3.3 zu sehen. Anhand dieser Abbildung lassen sich keine Unterschiede zwischen der Zustandssumme nullter und erster Ordnung feststellen, da die auftretenden Werte derartig groß ausfallen, dass die Werte halblogarithmisch aufgetragen werden, um den Temperaturverlauf der Zustandssumme zu veranschaulichen. Hierbei stellen sich die größten Werte für die Zustandssumme

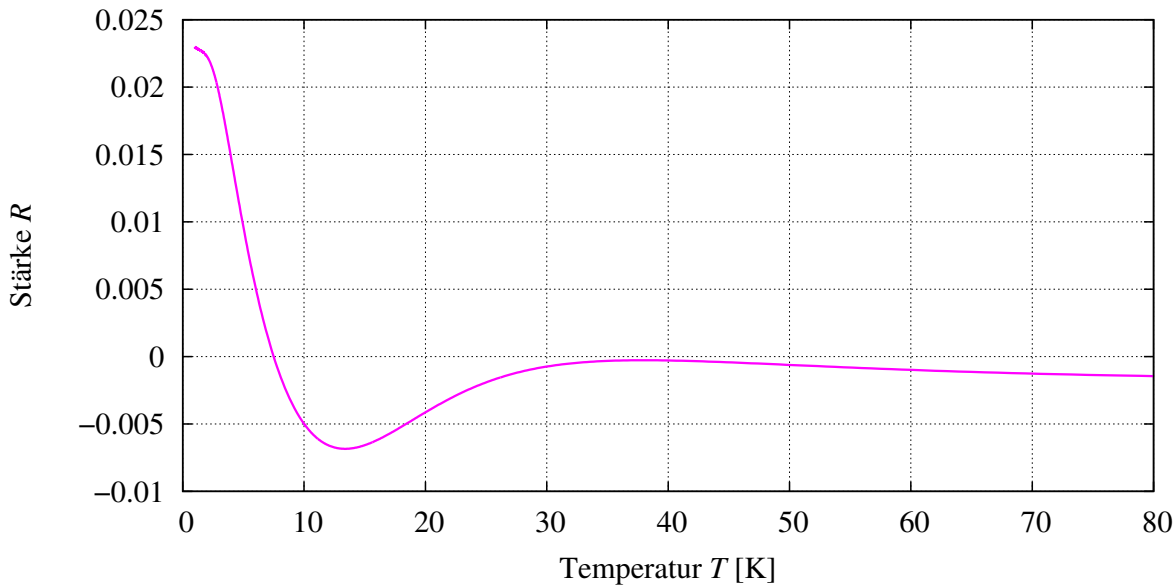


Abbildung 3.4.: Hier wird der Temperaturverlauf des Korrekturbeitrags Z_{C1} relativ zur Zustandssumme nullter Ordnung Z_0 dargestellt. Bei niedrigen Temperaturen unter ungefähr 5 K nimmt die Stärke R die betragsmäßig größten Werte an. In diesem Bereich liegt die Zustandssumme erster Ordnung über der Zustandssumme nullter Ordnung. Ab 8 K wird der Korrekturbeitrag Z_{C1} fortwährend negativ, wodurch die Zustandssumme Z_1 kleiner als Z_0 ist.

me bei tiefen Temperaturen ein. Die Abbildung weist auf ein divergierendes Verhalten hin, wenn die Temperatur gegen den Wert 0 K strebt. Dieses divergierende Verhalten wird in diesem Fall erwartet, da sich beim Morse-Potential in der nach Gleichung (2.82) verwendeten Form, gebundene Zustände ausbilden, die jeweils einen negativen Energieeigenwert aufweisen. Zur Berechnung der Zustandssumme treten dabei Exponentialterme auf, die für jeden β -Wert ein positives Funktionsargument besitzen. Für Temperaturen, die gegen 0 K gehen, strebt die inverse Temperatur β und dadurch auch der Funktionswert der Exponentialfunktion sowie die Zustandssumme gegen Unendlich. Für größer werdende Temperaturen nehmen die Werte für die Zustandssumme schnell ab und bleiben ab einer Temperatur von ungefähr 30 K bei der gleichen Größenordnung.

Zur Veranschaulichung, inwiefern sich die nullte von der ersten Ordnung der Zustandssumme unterscheidet, dient Abbildung 3.4, in der die relative Stärke R der Korrektur erster Ordnung aufgezeigt wird. Die Berechnung der Stärke R erfolgt nach Gleichung (2.66). Auffallend ist zunächst, dass die Stärke R für kleine Temperaturen unterhalb von 2 K gegen einen konstanten Wert zu konvergieren scheint, ehe sie schnell abfällt und bei der Temperatur 8 K den Wert Null erreicht. Für größer ausfallende Temperaturen

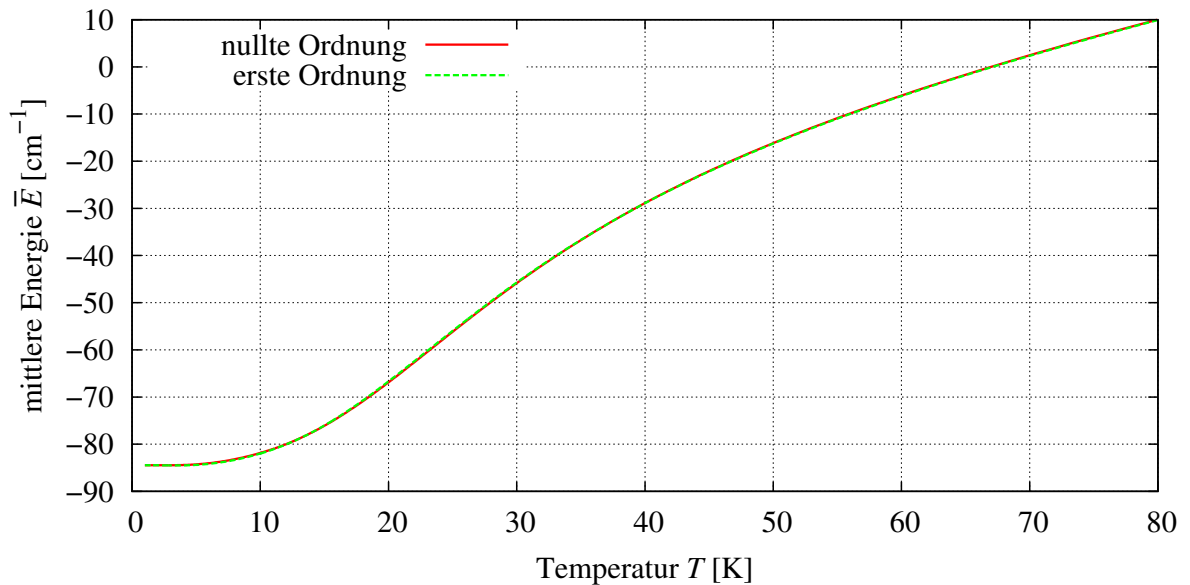
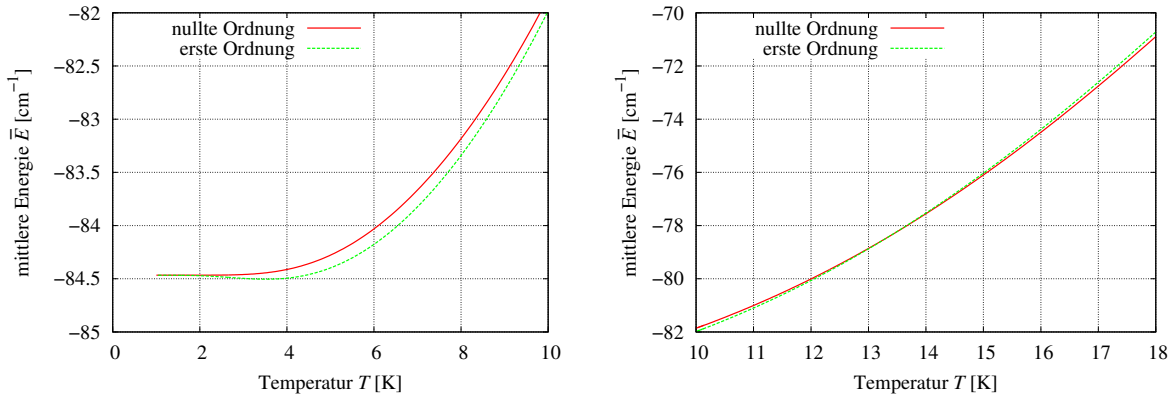


Abbildung 3.5.: Die mittlere Energien \bar{E} für die Näherungen nullter und erster Ordnung sind bis 80 K dargestellt. Auf Grund des großen Bereichs der Energieachse lassen sich die Unterschiede der beiden Ordnungen kaum erkennen. In Abbildung 3.6 werden die Unterschiede deutlicher dargestellt. Bei tiefen Temperaturen bleibt die mittlere Energie \bar{E} zunächst bei der Grundzustandsenergie und steigt erst ab 6 K sichtbar an. Bei der Temperatur 25 K liegt eine Wendestelle vor. Ab der Temperatur 60 K nimmt die mittlere Energie allmählich einen linearen Verlauf an.

bleibt die Stärke R im negativen Bereich und weist bei 13 K ein Minimum auf. Anschließend bewegt sich die Stärke R auf den Wert Null zu, entfernt sich allerdings ab 40 K wieder davon und konvergiert gegen einen konstanten negativen Wert. Ein konstanter Verlauf der Stärke R spiegelt sich in der mittleren Energie dadurch wider, dass die erste Ordnung keine Veränderung zur nullten Ordnung hervorruft. Die Bestimmung der mittleren Energie \bar{E} ist durch Gleichung (2.11) gegeben. Wenn der Korrekturterm Z_{C1} für einen β - beziehungsweise T -Bereich konstant verläuft, ergibt sich dabei für die Ableitung ein verschwindender Wert, wodurch keine Korrektur zur nullten Ordnung der Energie vorliegt.

3.3.2. Die mittlere Energie

Der Verlauf der mittleren Energie \bar{E} ist in Abbildung 3.5 für einen Temperaturbereich von 0 K bis 80 K dargestellt. Für tiefe Temperaturen stellt sich für die mittlere Energie



(a) Die Abbildung stellt den Verlauf der mittleren Energie für die nullte und erste Ordnung bei tiefen Temperaturen unterhalb von 10 K dar. Bis ungefähr 2 K beschreiben die beiden Ordnungen die gleiche konstant bleibende mittlere Energie. Ab dieser Temperatur entfernt sich die erste Ordnung immer weiter von der nullten Ordnung und bildet bei 4 K ein Minimum aus. Dass die erste Ordnung unterhalb von 4 K höhere Werte als bei 4 K aufweist, widerspricht der physikalischen Erwartung.

(b) Es wird das Verhalten der Korrektur zur nullten Ordnung für hohe Temperaturen ab 10 K betrachtet. Hier liegt die erste Ordnung zunächst unterhalb der nullten Ordnung und nähert sich ihr aber für höhere Temperaturen immer mehr bis sich die beiden Kurven schließlich bei 13,5 K schneiden. Ab dieser Temperatur fällt die erste Ordnung größer aus als die nullte Ordnung.

Abbildung 3.6.: Die beiden Abbildungen zeigen jeweils einen vergrößerten Ausschnitt aus dem Verlauf der mittleren Energie \bar{E} aus Abbildung 3.5. Damit lassen sich die Korrekturen der ersten Ordnung deutlicher erkennen. Die Korrekturen wirken sich maximal auf die erste Nachkommastelle der nach der nullten Ordnung berechneten mittleren Energie aus.

die Grundzustandsenergie

$$\bar{E}_G = -84,4660 \frac{1}{\text{cm}} \quad (3.21)$$

ein, die bereits in Abschnitt 3.2 ermittelt wurde. Die physikalische Erwartung an den Verlauf der mittleren Energie besteht darin, dass die Grundzustandsenergie ein globales Minimum darstellen muss. Anders formuliert bedeutet das, dass die Energie für zunehmende Temperaturen fortwährend monoton wachsend ist, wodurch die daraus resultierende spezifische Wärmekapazität, die nach Gleichung (2.12) berechnet wird, für alle Temperaturen positiv ist. Eine nähere Betrachtung der mittleren Energie ist in Abbildung 3.6 dargestellt, aus der ein Problem der semiklassischen Näherung ersichtlich wird. Für tiefe Temperaturen bringt die erste Ordnung keine physikalisch sinnvolle Verbesserung der Näherung nullter Ordnung hervor und erweist sich damit für tiefe Temperaturen als unbrauchbar. Dies geht aus dem Minimum der mittleren Energie aus Abbildung 3.6(a) hervor. Aus Abbildung 3.6(b) wird ersichtlich, dass für höhere Temperaturen solch ein Verhalten im Energieverlauf nicht vorhanden ist, weshalb die erste Ordnung zumindest

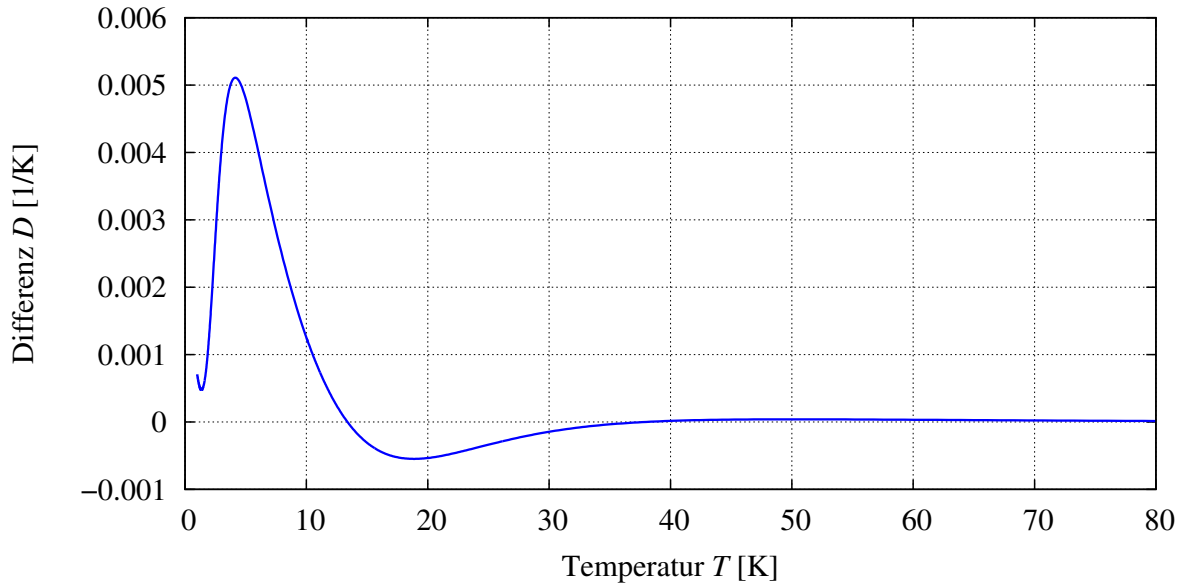


Abbildung 3.7.: Der Verlauf der Differenz D wird hier von 0 K bis 80 K dargestellt. In den Bereichen, in denen die Differenz positiv ist, weist die mittlere Energie nullter Ordnung \bar{E}_0 einen größeren Wert als die Energie erster Ordnung \bar{E}_1 auf. Für negative Differenzen gilt der umgekehrte Fall. Bei der Temperatur 4 K liegt ein globales Maximum vor. An dieser Stelle befindet sich das Minimum von \bar{E}_1 und kennzeichnet die Ungültigkeit der Korrektur erster Ordnung. Für große Temperaturen strebt die Differenz gegen den Wert Null.

in einem anderen Bereich eine Gültigkeit aufweisen muss. Um aussagen zu können, in welchem Temperaturbereich die erste Ordnung eine Verbesserung darstellt, wird eine exakte quantenmechanische Behandlung des kanonischen Systems sowie ein Vergleich mit der semiklassischen Näherung benötigt.

Abbildung 3.6(b) zeigt nicht den vollständigen Verlauf der beiden Ordnungen. Für Temperaturen über 18 K nähern sich die beiden Ordnungen wieder, bis sie einen weiteren Schnittpunkt bei 40 K aufweisen und in diesem Bereich die mittlere Energie erster Ordnung größer ausfällt als die mittlere Energie nullter Ordnung. In diesem Bereich liegen die beiden Ordnungen nah beieinander. Dieses Verhalten wird aus der Differenz D ersichtlich, die sich nach Gleichung (2.65) berechnen lässt. An den Stellen, an denen \bar{E}_0 so groß ist wie \bar{E}_1 , liegt eine Nullstelle in der Differenz vor. Die Differenz D ist in Abbildung 3.7 zu sehen. Hieraus lässt sich der aus Abschnitt 2.2.3 geschilderte klassische Grenzfall gut erkennen. Für sehr hohe Temperaturen sind die Resultate der ersten Ordnung identisch mit denen aus der nullten Ordnung. Nach einer großzügigen Abschätzung tritt der klassische Grenzfall ab der Temperatur 40 K ein, wobei hier die

Differenz D beim Wert Null bleibt und sich nahezu nicht mehr verändert. Zusätzlich zu dem Maximum bei 4 K, liegt in der Differenz D ein Minimum bei 19 K vor. Die Differenz hat an dieser Stelle ungefähr einen Wert von $-5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ und fällt damit dennoch sehr gering aus. In dem Bereich, in dem die Differenz negative Werte aufweist, liegt die Energie erster Ordnung oberhalb der nullten Ordnung. Dieses Verhalten wird ebenfalls nicht erwartet, da die semiklassische Näherung ein variationelles Verfahren darstellt und die daraus resultierenden Ergebnisse immer oberhalb der exakten Berechnung liegen. Die erste Ordnung der Näherung muss damit im Vergleich zur nullten Ordnung kleiner ausfallende Ergebnisse hervorrufen. Die hier auftretenden negativen Differenzen sind auf einen numerischen Effekt zurückzuführen, der durch die geringere Auflösung der Datenpunkte bei höheren Temperaturen zu Stande kommt.

Insgesamt besitzt die Differenz D kleine Werte, was der optimalen Wahl des Breitenparameters Γ zu Grunde liegt. Bei Temperaturen unter 2 K scheint die Differenz wieder zuzunehmen, wodurch die Frage aufgeworfen werden kann, ob bei solchen Temperaturen die erste Ordnung maßgebend die Resultate beeinflussen kann. Jedoch zeigt sich in Abbildung 3.6(a) in diesem Temperaturbereich für die mittlere Energie kein Unterschied zwischen der nullten und ersten Ordnung.

Nun wird abschließend gezeigt, dass der Anstieg der Differenz D bei tiefen Temperaturen eine Auswirkung der numerischen Berechnung ist und keiner physikalischen Gegebenheit entspricht. Hierfür wird das Programm mit den aus den Gleichungen (C.2) und (C.3) eingestellten Parametern durchgeführt, wobei immer jeweils ein Parameter niedriger festgelegt wurde. Es stellt sich heraus, dass der Anstieg der Differenz bei tiefen Temperaturen auf die Zahl der Stützstellen „Nt1“ für die τ -Integration in dem Korrekturterm für die Zustandssumme erster Ordnung zurückzuführen ist. Das Verhalten der Differenz für verschiedene Festlegungen von „Nt1“ ist in Abbildung 3.8 zu sehen. Es ist eindeutig zu erkennen wie stark die Zahl der Stützstellen die Differenz D beeinflusst. Eine niedrigere Anzahl verursacht sowohl einen stärkeren Anstieg in der Differenz im Bereich 1 K als auch höhere Funktionswerte im Maximum an der Stelle 4 K. Die in diesem Abschnitt verwendete Anzahl an Stützstellen wurde auf 13000 festgelegt. Eine Erhöhung auf 21000 Stützstellen verbessert zwar die Differenz bei tiefen Temperaturen, jedoch gehen die beiden Verläufe ab 2 K ineinander über. Die Verbesserung bei der tiefen Temperatur wirkt sich nicht merklich auf die Ergebnisse aus, da hier bereits sehr kleine Werte für die Differenz vorliegen und diese maximal auf die dritten Nachkommastelle der mittleren Energie \bar{E} Einfluss nehmen kann. Die Festlegung auf 13000 Stützstellen bringt damit ein hinreichend gutes Ergebnis hervor.

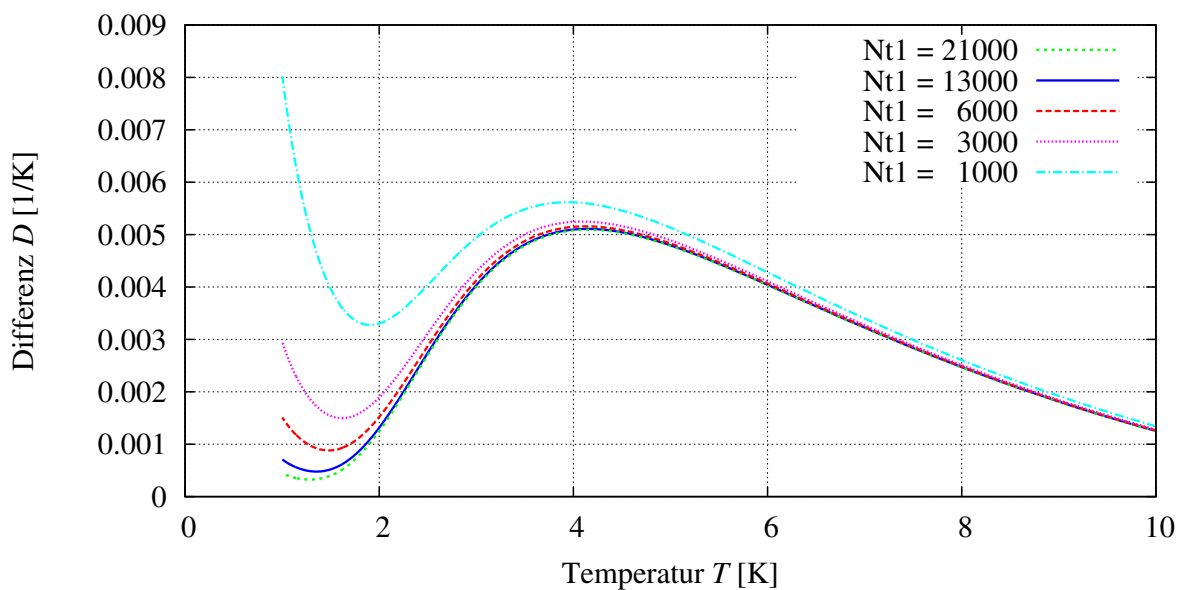


Abbildung 3.8.: Der Verlauf der Differenz D wird bei niedrigen Temperaturen und bei einer jeweils unterschiedlichen Anzahl „ N_{t1} “ an Stützstellen der τ -Integration im Korrekturterm Z_{C1} aufgezeigt. Die durchgezogene blaue Linie stellt den Verlauf der Differenz für die Parametereinstellung, auf der die Ergebnisse in diesem Abschnitt basieren, dar. Eine Erhöhung der Stützstellen schwächt den Anstieg der Differenz stärker ab. Eine niedrigere Stützstellenzahl ruft in diesem Temperaturbereich eine Erhöhung der Differenz hervor.

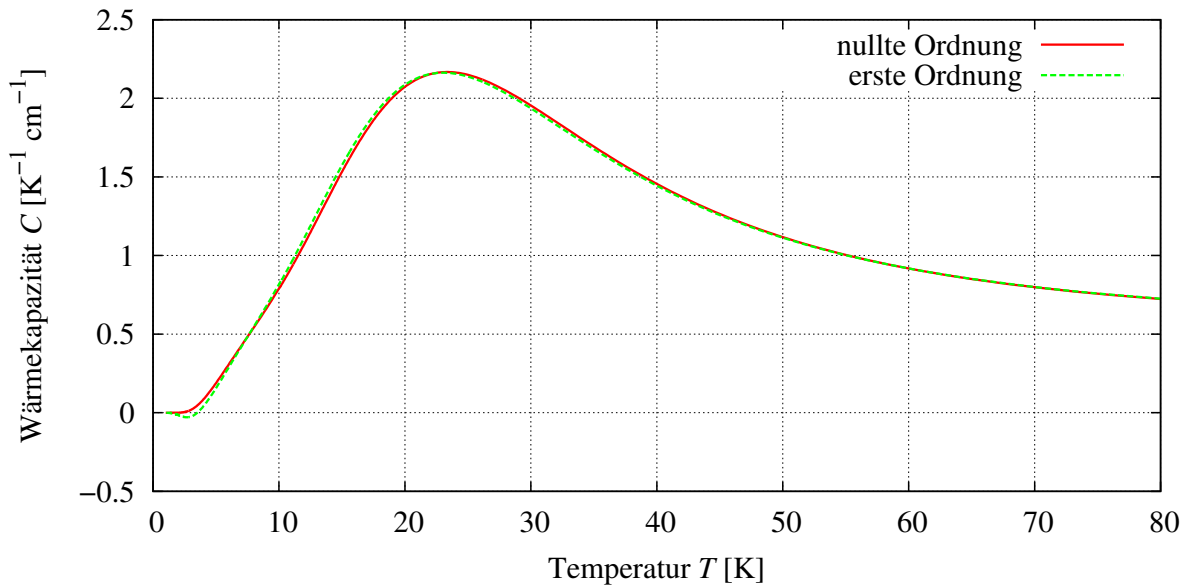


Abbildung 3.9.: Die spezifische Wärmekapazität für die Näherung nullter und erster Ordnung ist in dieser Abbildung zu sehen. Es lässt sich deutlich ein Unterschied zwischen den beiden Ordnungen feststellen. Ab einer Temperatur von 50 K gehen die beiden Kurven ineinander über und stellen das gleiche Ergebnis dar. In dem Verlauf der Wärmekapazität kann die Ungültigkeit der ersten Ordnung eindeutig aufgezeigt werden. In der unmittelbaren Umgebung von 4 K bringt die erste Ordnung eine negative Wärmekapazität hervor, was keinem realistischen Verhalten eines Systems entspricht.

3.3.3. Die spezifische Wärmekapazität

Nun wird nach Gleichung (2.12) die spezifische Wärmekapazität des Systems berechnet. Der Verlauf der Wärmekapazität ist in Abbildung 3.9 dargestellt.

Wenn die Temperatur auf 0 K herabsinkt, stellt sich für die Wärmekapazität der Wert Null ein. Bei Temperaturen im Bereich von 4 K wird deutlich, dass die erste Ordnung falsche Ergebnisse hervorbringt. Es bildet sich hier ein Minimum im negativen Wertebereich aus. Dies würde bedeuten, dass sich in diesem Temperaturbereich das System abkühlt, wenn Energie zugeführt wird und sich erwärmt, wenn dem System Energie entzogen wird. Verlässlichere Ergebnisse für die Wärmekapazität stellen sich schätzungsweise ab 10 K ein. In dieser Umgebung nähert sich die erste Ordnung der nullten Ordnung und hat anschließend größere Werte als die nullte Ordnung. Bei einer Temperatur von ungefähr 23 K liegt in beiden Verläufen ein Maximum in der Wärmekapazität vor, wobei das Maximum der ersten Ordnung bei einer geringfügig kleineren Temperatur zu Stande kommt. Für höhere Temperaturen stellen die beiden Ordnungen die gleichen Resultate

3. Das eindimensionale Morse-Potential im quantenmechanischen kanonischen Ensemble

dar und die Wärmekapazität konvergiert allmählich gegen einen konstanten Wert.

4. Vergleich der semiklassischen Näherung mit den exakt-quantenmechanischen Rechnungen

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass die erste Ordnung der Reihenentwicklung des Boltzmannoperators auf der Grundlage einer semiklassischen Näherung und der Hinzunahme von Gaußfunktionen für tiefe Temperaturen ein physikalisch nicht sinnvolles Verhalten aufweist und unbrauchbare Ergebnisse hervorbringt. Eine exakte Berechnung des quantenmechanischen kanonischen Ensembles ermöglicht eine Aussage darüber, in welchem Zustand sich das System in dem Temperaturbereich, in dem die erste Ordnung versagt, befindet und welche Konsequenzen dies mit sich bringt.

Im ersten Abschnitt werden die Lösungen der Schrödingergleichung für das Morse-Potential hinsichtlich der Energieeigenwerte analysiert. Mit diesen Berechnungen wird im zweiten Abschnitt die exakte Behandlung des kanonischen Ensembles durchgeführt und mit den Ergebnissen aus Kapitel 3 verglichen.

4.1. Die Energieeigenwerte des Morse-Potentials

Im Allgemeinen erfordert eine exakte quantenmechanische Betrachtung des vorliegenden eindimensionalen Systems die Angabe der Eigenzustände $|\psi_n(r)\rangle$, die die Schrödingergleichung unter Verwendung massenskalierter Längeneinheiten

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(r)\right) |\psi_n(r)\rangle = E_n |\psi_n(r)\rangle \quad (4.1)$$

erfüllen, wobei für den Term $V(r)$ das Morse-Potential eingesetzt wird. Die numerische Ermittlung dieser Eigenzustände kann mit einem Runge-Kutta-Verfahren durchgeführt werden. Da allerdings mit diesem Verfahren auf Grund der Komplexität des Morse-Potentials mathematisch schwierig zu behandelnde Problematiken einhergehen und die eigentlich zu bestimmende Größe die Zustandssumme $Z(\beta)$ ist, werden im Folgenden lediglich die Energieeigenwerte des quantenmechanischen Systems bestimmt. Hierfür wird ein Näherungsverfahren angewandt, welches in [16] für das Morse-Potential vorgestellt

4. Vergleich der semiklassischen Näherung mit den exakt-quantenmechanischen Rechnungen

wird. Der Potentialverlauf des Morse-Potentials ist asymmetrisch bezüglich des Gleichgewichtsabstands, weshalb eine Näherung mit einem anharmonischen Potential in der Umgebung der Potentialmulde angemessen ist. Die Anwendung dieser Näherung auf das Morse-Potential aus Gleichung (2.82) ergibt den folgenden Ausdruck für die Energieeigenwerte des Systems:

$$E_n = \hbar\omega_e \left(n + \frac{1}{2} \right) \left[1 - \chi_e \left(n + \frac{1}{2} \right) \right] - D_E \quad \text{mit } n \in \mathbb{Z}_0. \quad (4.2)$$

Die positive ganze Zahl n ist die Quantenzahl, die den Eigenzustand zum zugehörigen Energieeigenwert kennzeichnet. Die Größe ω_e ist hierbei die Grundfrequenz des Moleküls. Für $n = 0$ beschreibt die ermittelte Energie die Energie des Grundzustands. Bei höheren Quantenzahlen ist von angeregten Zuständen die Rede. Der Term χ_e wird als Anharmonizitätskonstante bezeichnet und ist gegeben durch:

$$\chi_e = \frac{\hbar\omega_e}{4D_E} \quad (4.3)$$

Mit Gleichung (2.80) und der Berücksichtigung massenskalierter Längeneinheiten wird Gleichung (4.2) weiter umgeformt zu

$$E_n = \hbar\sqrt{2D_E}\alpha \left(n + \frac{1}{2} \right) \left[1 - \frac{\hbar\alpha}{\sqrt{8D_E}} \left(n + \frac{1}{2} \right) \right] - D_E \quad \text{mit } n \in \mathbb{Z}_0. \quad (4.4)$$

Die hier durchgeführte Näherung bringt zwei Nachteile mit sich, wodurch der Anwendungsbereich der exakten Berechnung der Zustandssumme eingeschränkt wird. Zu einem liefert die anharmonische Näherung für kleine Quantenzahlen sehr gute Ergebnisse, jedoch nimmt die Qualität der Näherung mit zunehmender Quantenzahl ab. Des Weiteren können mit diesem Verfahren lediglich die Energieeigenwerte der gebundenen Eigenzustände des Systems gefunden werden. Die ungebundenen Zustände liegen in einem Energiekontinuum mit positiven Werten vor und werden hier nicht berücksichtigt. Aus diesen genannten Gründen erfolgt die exakte Behandlung des quantenmechanischen kanonischen Ensembles nur bei tiefen Temperaturen, da in diesem Bereich die durchgeführte anharmonische Näherung eine hinreichende Genauigkeit aufweist.

Die sieben existierenden Energieeigenwerte gebundener Zustände sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Die berechnete Grundzustandsenergie E_0 liegt somit energetisch tiefer als bei der semiklassischen Näherung aus Gleichung (3.21), was auch nach dem Variationsprinzip der quantenmechanischen Störungstheorie erwartet wird. Die berechneten Energieeigenwerte gehören zu gebundenen Eigenzuständen, deren Wellenfunktionen mit zunehmenden Abstand zur Potentialmulde gegen den Wert Null konvergieren. Das Morse-Potential ist ein repulsives Potential, so dass der gebundene Eigenzustand schätzungsweise bei $r = 3 \text{ \AA}$ bereits praktisch auf Null abgefallen ist. Bei größeren Abständen r konvergiert der Potentialwert gegen Null, so dass sich die Wellenfunktionen in diesem Bereich näherungsweise wie ein gebundenes Teilchen verhalten, welches eine exponentiell abfallende Wellenfunktion aufweist.

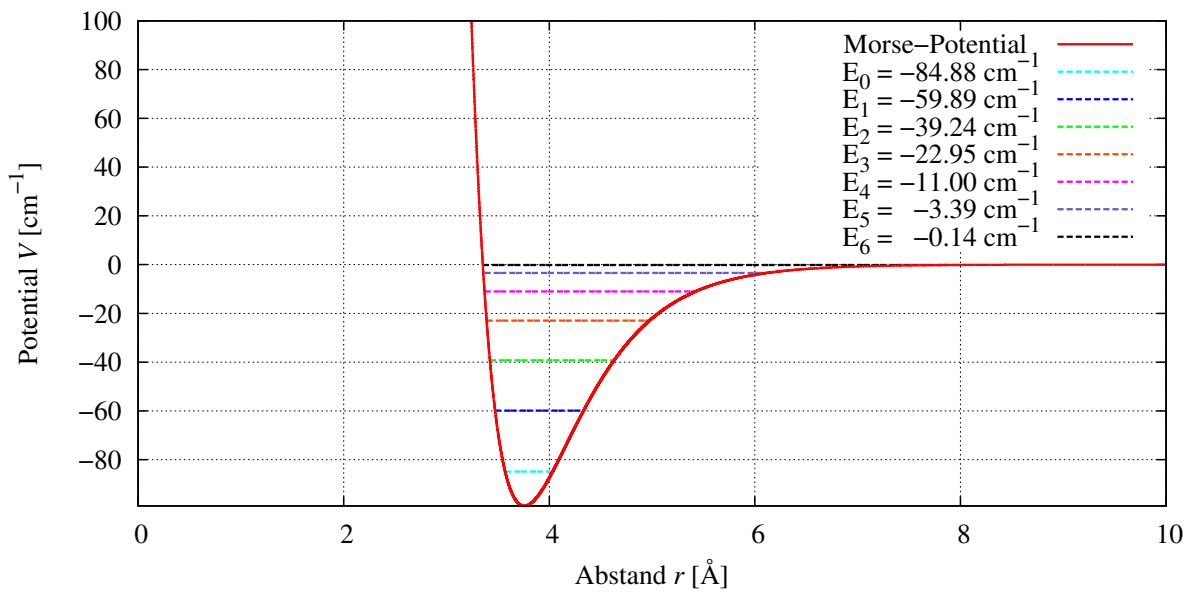


Abbildung 4.1.: In dieser Abbildung sind das Morse-Potential und die sieben Energieeigenwerte, die durch die anharmonischen Näherung ermittelt wurden, zu sehen. Die Energieeigenwerte sind auf zwei Nachkommastellen genau angegeben. Der Abstand der Energieeigenwerte zueinander nimmt mit zunehmenden Quantenzahlen ab. Alle Eigenwerte sind negativ und stellen gebundene Zustände dar.

4.2. Die exakte Rechnung im Vergleich mit der semiklassischen Näherung

Mit den aus dem vorherigen Abschnitt gefundenen Energieeigenwerten lässt sich ein analytischer Ausdruck für die Zustandssumme des quantenmechanischen kanonischen Ensembles angeben. Mit Gleichung (2.17) ergibt sich näherungsweise für die Zustandssumme

$$Z(\beta) = \text{Spur} \left(\exp \left(-\beta \hat{H} \right) \right) \approx \sum_{n=0}^6 \exp \left(-\beta E_n \right) \quad (4.5)$$

mit den sieben ermittelten Energieeigenwerten. Dieser analytische Ausdruck beschreibt lediglich bei tiefen Temperaturen hinreichend genau die exakt vorliegenden Werte. Wegen der hohen Größenordnungen, die die Zustandssumme aufweist, wird die mittlere Energie betrachtet, wodurch sich die exakten Berechnungen mit der semiklassischen Näherung deutlicher vergleichen lassen.

Mit Gleichung (2.11) wird die mittlere Energie \bar{E} beschrieben durch

$$\bar{E}(\beta) = -\frac{\partial \ln Z(\beta)}{\partial \beta} \approx \frac{\sum_{n=0}^6 E_n \exp(-\beta E_n)}{\sum_{n=0}^6 \exp(-\beta E_n)}. \quad (4.6)$$

Der Verlauf der mittleren Energie bei tiefen Temperaturen für die exakte Berechnung, die nullte und erste Ordnung des semiklassischen Näherungsverfahrens aus Abschnitt 3.3.2 sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Das in Kapitel 3 vorgestellte Näherungsverfahren bringt nach dem Variationsprinzip Ergebnisse hervor, die eine obere Schranke für den exakt liegenden Wert darstellen. Aus diesem Grund muss die Näherung erster Ordnung die Energie, die aus der nullten Ordnung berechnet wurde, zu einem tieferliegenden Wert korrigieren. Dieses Verhalten liegt in Abbildung 4.2 vor, wodurch die Näherung erster Ordnung eine Verbesserung hervorruft. Es lässt sich aussagen, dass die Näherung erster Ordnung ab dem Eintreten des Energieminimums bei 4 K an Gültigkeit gewinnt. Unterhalb dieser Temperatur kann die Näherung nullter Ordnung nicht verbessert werden. Ferner bleibt hier die Grundzustandsenergie bei Temperaturen nahe 0 K unverändert.

Die exakte Rechnung unterliegt einer Näherung, die bei tiefen Temperaturen hinreichend genau ist, um einen Vergleich aufstellen zu können. Der Bereich, in dem der exakte Verlauf gültig ist, lässt sich aus dieser Abbildung abschätzen. Ab einer Temperatur von ungefähr 10 K entfernt sich der Verlauf der exakten Rechnung allmählich immer weiter von der Näherung nullter und erster Ordnung. Die Hinzunahme weiterer Eigenzustände würde dieses Verhalten unterbinden. In diesem Fall beschreibt die exakte Behandlung einen korrekten Verlauf zwischen 0 K und 10 K.

Mit dem Einführen der relativen Abweichung

$$A = \frac{\bar{E}_{\text{semikl}}(T) - \bar{E}_{\text{exakt}}(T)}{\bar{E}_{\text{exakt}}(T)} \quad (4.7)$$

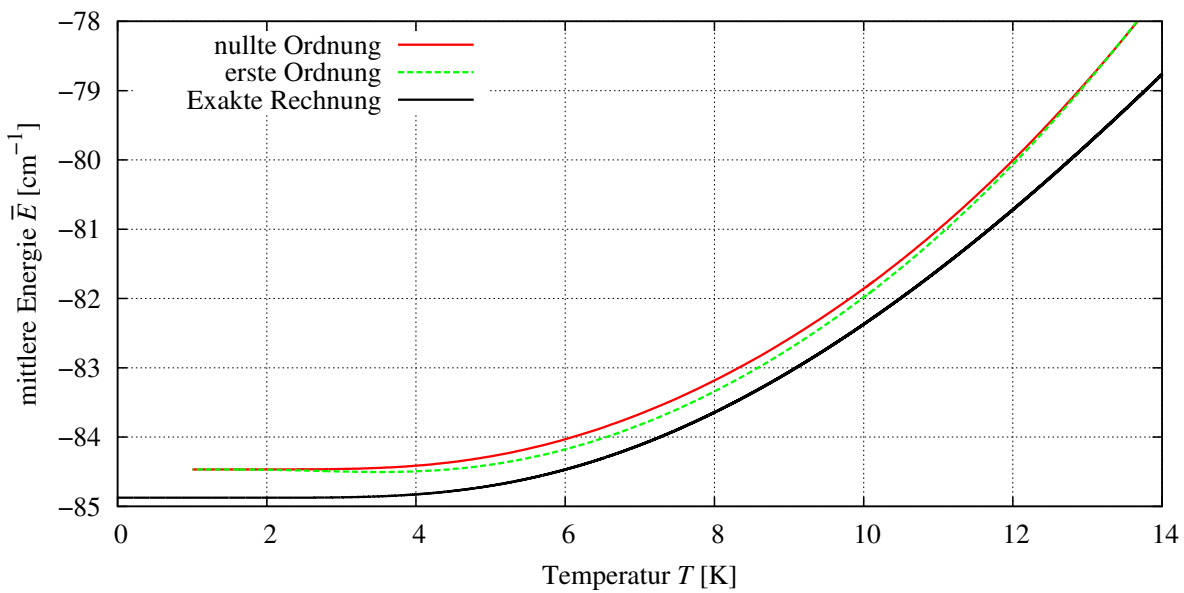


Abbildung 4.2.: Der Verlauf der mittleren Energie, die sowohl durch die „frozen Gaussian approximation“ als auch durch einer exakten Berechnung ermittelt wurde, ist für einen Temperaturbereich von 0 K bis 14 K dargestellt. Der exakt vorliegende Energieverlauf liegt für jede hier dargestellte Temperatur unterhalb der semiklassischen Näherung. Unterhalb einer Temperatur von 4 K ist der von der ersten Ordnung aufgezeigte Energieverlauf physikalisch inkorrekt. Hier liegt fälschlicherweise ein Energieminimum vor.

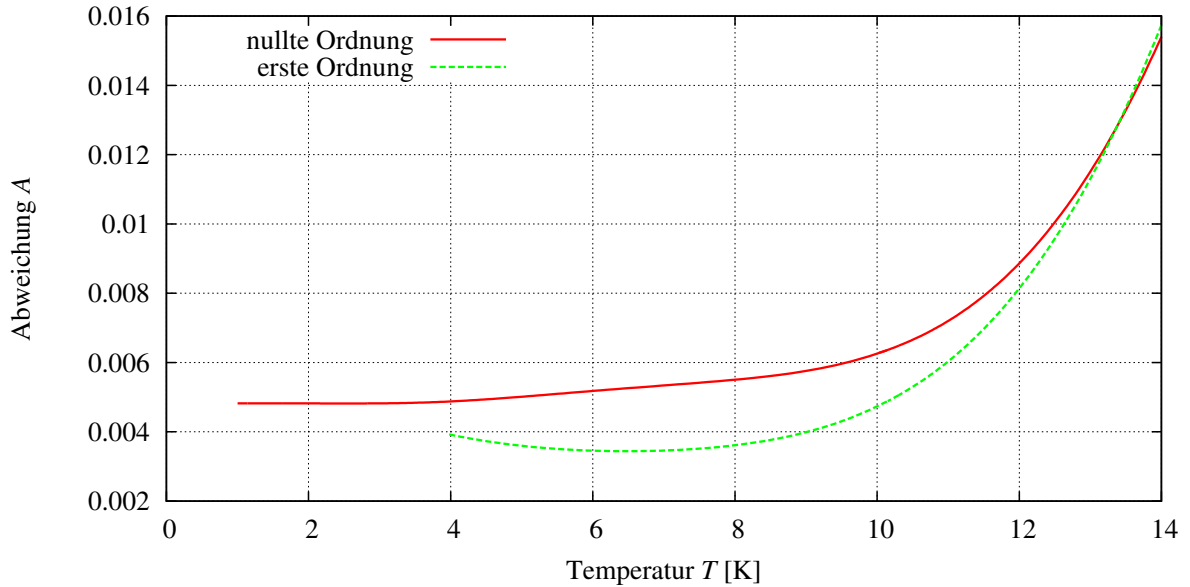


Abbildung 4.3.: Die Abbildung veranschaulicht den Verlauf der relativen Abweichung A für die nullte und erste Ordnung der semiklassischen Näherung von der exakten Berechnung. Da die exakte Rechnung ab ungefähr 10 K zunehmend unzuverlässige Werte auf Grund der anharmonischen Näherung aufweist, wird ab dieser Temperatur die relative Abweichung immer weniger aussagekräftig. Ferner wurde für die erste Ordnung die Abweichung ab 4 K berechnet, da sich erst ab dieser Temperatur physikalisch sinnvolle mittlere Energien ergeben.

kann mathematisch beschrieben, welches Maß an Verbesserung die erste Ordnung im Vergleich zur nullten Ordnung der semiklassischen Näherung mit sich bringt. Die relative Abweichung der beiden Ordnungen sind in Abbildung 4.3 zu sehen. Hierbei fallen die auftretenden Größenordnungen der relativen Abweichung für beide Ordnungen sehr gering aus. Die Abweichung der ersten Ordnung liegt im relevanten Temperaturbereich unterhalb der Abweichung der nullten Ordnung. Ab der Temperatur 13 K scheint dies nicht mehr der Fall zu sein. Dieses Verhalten ist auf die in Abschnitt 3.3.2 dargestellte negative Differenz D zurückzuführen und kann mit der gleichen numerischen Argumentation erklärt werden. Für Temperaturen unterhalb von 4 K bleibt die Abweichung A für die nullte Ordnung weitgehend konstant bei einem Wert von ungefähr $5 \cdot 10^{-3}$. Ab dieser Temperatur kann die Korrektur durch die erste Ordnung angewandt werden. Hier liegt die relative Abweichung zunächst bei $4 \cdot 10^{-3}$ und fällt für größer werdende Temperaturen so lange ab, bis sich bei 6 K ein flaches Minimum ausbildet. Ab diesem Minimum steigt der Verlauf der relativen Abweichung der ersten Ordnung stärker an und geht allmählich in den Verlauf der nullten Ordnung über.

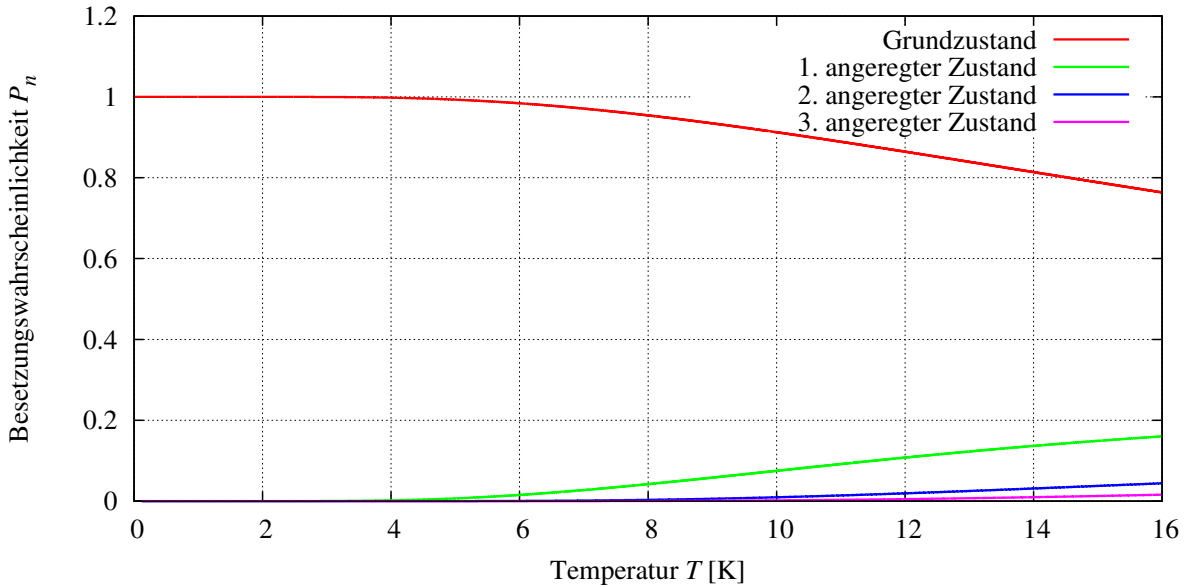


Abbildung 4.4.: Die Abbildung zeigt den Verlauf der Besetzungswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der Temperatur für die ersten vier Eigenzustände. Die drei höher angeregten Zustände werden nicht dargestellt, da die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten in diesem Temperaturbereich sehr nahe am Wert Null liegen. Bis zu einer Temperatur von 4 K befindet sich das System praktisch immer im Grundzustand. Bei größeren Temperaturen nimmt P_0 allmählich ab, während die Besetzungswahrscheinlichkeiten der höher angeregten Zustände zunehmen.

Insgesamt kann die Aussage getroffen werden, dass beim semiklassischen Näherungsverfahren die erste Ordnung ab einer Temperatur von 4 K eine Verbesserung bezüglich der nullten Ordnung hervorruft. Die Resultate der ersten Ordnung gleichen sich relativ schnell der nullten Ordnung an und sind für die Temperatur 13 K kaum mehr voneinander zu unterscheiden.

Zuletzt wird untersucht, in welchem quantenmechanischen Zustand sich das System bei einer bestimmten Temperatur befindet. Hierfür wird die Besetzungswahrscheinlichkeit $P_n(\beta)$ gemäß Gleichung (2.18) berechnet:

$$P_n(\beta) = \frac{1}{Z(\beta)} \exp(-\beta E_n) \approx \left(\sum_{n=0}^6 \exp(-\beta E_n) \right)^{-1} \exp(-\beta E_n) \quad (4.8)$$

Die Besetzungswahrscheinlichkeit gibt an, in welchem Maße die verschiedenen Eigenzustände $|\psi_n(r)\rangle$ des Systems bei einer bestimmten Temperatur besetzt sind und ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Die erste Ordnung der Näherung liefert unterhalb der Temperatur 4 K unbrauchbare Ergebnisse. In diesem Temperaturbereich ist nur der Grund-

4. Vergleich der semiklassischen Näherung mit den exakt-quantenmechanischen Rechnungen

zustand signifikant besetzt, wodurch das Zusammenbrechen der ersten Ordnung keine nachteilige Auswirkung hat. Wenn das System nur im Grundzustand vorzufinden ist, können keine physikalisch interessanten Effekte auftreten. Deshalb sind fehlerhafte Resultate der semiklassischen Näherung erster Ordnung bei sehr tiefen Temperaturen nicht störend.

5. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Bachelorarbeit wurden die thermodynamischen Eigenschaften des eindimensionalen Morse-Potentials als Wechselwirkung eines quantenmechanischen kanonischen Ensembles mit Hilfe eines semiklassischen Näherungsverfahrens untersucht. Der Fokus der Arbeit liegt auf dem Verhalten dieses Verfahrens, für welches die sogenannte „frozen Gaussian approximation“ den Ausgangspunkt darstellt. Diese Näherung beinhaltet Gaußfunktionen mit einem konstanten Breitenparameter Γ , welcher einen wesentlichen Einfluss auf die aus der Näherung resultierenden Ergebnisse nehmen kann. Die Breite, bei der die ermittelte Grundzustandsenergie minimal gehalten wird, konnte zu $\Gamma = 19,19 \text{ \AA}^{-2}$ bestimmt werden.

Es stellte sich heraus, dass sich die erste Ordnung der Reihenentwicklung des Boltzmannoperators für tiefe Temperaturen genau so verhält, wie in den von Stysch [4] untersuchten einfachen eindimensionalen Systemen, was der intrinsischen Eigenschaft des semiklassischen Verfahrens zu Grunde liegt. Die erste Ordnung bringt keine Korrektur zur nullten Ordnung hervor. Des Weiteren verläuft die Näherung erster Ordnung entgegen der physikalischen Erwartung, wodurch sich unbrauchbare Ergebnisse herausbilden. Auf Grund der Tatsache, dass die Näherung auf semiklassische Annahmen beruht, ist es nicht verwunderlich, dass diese bei tiefen Temperaturen, bei denen im Allgemeinen quantenmechanische Effekte immer bedeutender werden, keine validen Aussagen treffen.

Bei der Analyse, in welchem Zustand sich das System unterhalb der Temperatur befindet, für die die erste Ordnung zusammenbricht, sind die hier aufgezeigten Ergebnisse die gleichen, die in der vorangegangenen Bachelorarbeit von Zielinski [5] ermittelt wurden. Die Aussagen, die aus der Untersuchung einfacher eindimensionaler Potentiale, dem harmonischen Oszillator und der Doppelmulde, hervorgegangen sind, konnten in dieser Bachelorarbeit für ein wesentlich realistischeres, jedoch kompliziert zu behandelndes Potential ebenfalls getroffen werden. In dem Temperaturbereich, in dem die erste Ordnung der semiklassischen Reihenentwicklung keine Verbesserung zur nullten Ordnung darstellt und sogar unbrauchbare Ergebnisse hervorbringt, ist ausschließlich der Grundzustand des Systems signifikant besetzt, wodurch keine physikalischen Effekte auftreten können, die mit dem Näherungsverfahren nicht erklärt werden können. Daher ruft das Versagen der ersten Ordnung keine schwerwiegenden Problemstellungen bezüglich der quantenmechanischen Beschreibung des kanonischen Ensembles hervor. Die These, dass das Versagen der Korrektur erster Ordnung eintritt, wenn das System ausschließlich im Grundzustand vorzufinden ist, wird mit den Ergebnissen dieser Arbeit stärker untermauert.

Der direkte Vergleich zwischen der exakten Behandlung des kanonischen Ensembles

und der semiklassischen Näherung ließ sich im eingeschränkten Maße aufstellen. Auf Grund der Zahl der wenigen und näherungsweise ermittelten Energieeigenwerte war die exakte Rechnung lediglich bei tiefen Temperaturen hinreichend genau und wurde bei höheren Temperaturen zunehmend unzuverlässig. Ab etwa 10 K wird die auf Grundlage einer anharmonischen Näherung ermittelte exakte Rechnung, ungenau. Das Versagen der ersten Ordnung tritt unterhalb der Temperatur 4 K ein, wodurch ein direkter Vergleich der semiklassischen Näherung mit den exakt-quantenmechanischen Rechnung im Temperaturbereich von 4 K bis 10 K zwar aufgestellt werden kann, jedoch dieser nur qualitative Aussagen hervorbringt. In diesem Temperaturbereich ließ sich eine Verbesserung der ersten Ordnung im Vergleich zur nullten Ordnung feststellen. Dies wird bei der Betrachtung der relativen Abweichung der mittleren Energien aus Abbildung 4.3 aufgezeigt.

Die Hinzunahme der anharmonischen Näherung, um qualitative Aussagen treffen zu können, war notwendig, da die Struktur des Morse-Potentials sich komplexer als erwartet herausstellte und die numerische Lösung der Schrödingergleichung den zeitlichen Rahmen dieser Arbeit überschritten hätte. Das wesentliche Problem bei diesem Verfahren sind die hohen auftretenden Größenordnungen des Potentials für kleine Funktionsargumente. Der Versuch, die zu bestimmenden Eigenzustände im Bereich, in dem das Potential gegen den Wert Null konvergiert, mit einem gebundenen freien Teilchen zu nähern und davon ausgehend das Runge-Kutta-Verfahren vierter Ordnung anzuwenden, erwies sich als nicht zielführend. In einer weiteren Arbeit bietet sich die weitere Auseinandersetzung mit der Thematik der exakt-quantenmechanischen Rechnung dieses Systems an. Andere Näherungsverfahren, wie zum Beispiel eine lineare Näherung des Potentials für kleine Argumente und die Verwendung der Airy-Funktionen könnten angewandt werden, um sowohl die gebundenen als auch die ungebundenen Eigenzustände des Systems zu ermitteln. Mit diesen Ergebnissen kann ein aussagekräftigerer Vergleich zwischen der exakten Rechnung und der semiklassischen Näherung aufgestellt werden.

A. Numerische Verfahren

Bevor die beiden Näherungsverfahren zur Berechnung der Zustandssumme erläutert werden, wird an dieser Stelle noch auf die Programmierung eingegangen. Es wurde die Programmiersprache „C“ mit der sogenannten „CUDA“-Architektur verwendet, die es ermöglicht, mehrere Prozesse beziehungsweise Rechnungen parallel auszuführen. Diese Art der Programmierung erweist sich für die Berechnung der Zustandssumme als großen Vorteil, da sich hiermit das Integral über die Startwerte q_0 aufteilen lässt und jeder Prozess einen Wert für einen bestimmten Startwert berechnet. Die „CUDA“-Programmierung liefert somit zusätzlich eine schnellere Rechenlaufzeit.

A.1. Das Runge-Kutta-Verfahren vierter Ordnung

Für die numerische Berechnung der q -Trajektorie wird das klassische Runge-Kutta-Verfahren vierter Ordnung herangezogen. Dieses wird hier dargestellt.

Es sei folgende homogene Differentialgleichung gegeben:

$$\frac{\partial u(t)}{\partial t} = f(t, u) \quad \text{mit Anfangswert } u(0) = v \quad (\text{A.1})$$

Gesucht ist der genäherte Wert w der Funktion nach einem kleinen Zeitschritt h , also

$$u(t + h) \approx w. \quad (\text{A.2})$$

Die Näherung wird durch den folgenden Algorithmus bestimmt:

$$\begin{aligned} y_1 &= f(t, v) \\ y_2 &= f\left(t + \frac{h}{2}, v + h\frac{y_1}{2}\right) \\ y_3 &= f\left(t + \frac{h}{2}, v + h\frac{y_2}{2}\right) \\ y_4 &= f(t + h, v + hy_3) \\ w &= v + h\left(\frac{1}{6}y_1 + \frac{1}{3}y_2 + \frac{1}{3}y_3 + \frac{1}{6}y_4\right) \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Das klassische Runge-Kutta-Verfahren vierter Ordnung beschreibt einen stabilen Algorithmus zur Lösung einer homogenen Differentialgleichung. Die Wahl der Schrittweite

sollte dabei nicht zu groß ausfallen, da sich andernfalls falsche Trajektorien herausbilden können. Auf diese Problematik wird bei der Untersuchung der q -Trajektorien in Anhang B eingegangen.

A.2. Die Sehnentrapezregel

Zur numerischen Ermittlung der in den Zustandssummen vorkommenden Integrale wurde die Sehnentrapezregel verwendet. Erfahrungsgemäß erfordert die Trapezregel für mehrdimensionale Integrationen zwar eine hohe Rechenzeit, weshalb andere Algorithmen wie zum Beispiel das Monte-Carlo-Verfahren angewandt werden, jedoch kommt dieser Nachteil erst für Integrale ab der fünften Dimension zum Tragen.

Es wird das bestimmte Integral der Form

$$I = \int_a^b dx f(x) \quad \text{mit } a < b \quad (\text{A.4})$$

berechnet. Die Genauigkeit wird durch die Schrittweite

$$h = \frac{b - a}{n - 1}, \quad (\text{A.5})$$

wobei n die Anzahl der Stützstellen ist, bestimmt. Damit lautet die Näherung mit der Sehnentrapezregel:

$$I \approx h \left(\frac{1}{2} (f(a) + f(b)) + \sum_{i=1}^{n-2} f(a + ih) \right) \quad (\text{A.6})$$

Bei genauerer Betrachtung der Gleichung (2.70) sind die in den Argumenten der beiden Exponentialfunktionen auftauchenden τ' -Integrale von der Form identisch. Lediglich die oberen Grenzen der Integrale unterscheiden sich. Auf Grund der τ -Integration durchlaufen diese beiden Integrale die gleichen Werte, weshalb es naheliegend ist, die Berechnung eines einzigen τ' -Integrals durchzuführen, die verschiedenen Werte bei den verschiedenen oberen Grenzen abzuspeichern und diese in den Exponentialfunktionen an den entsprechenden τ -Werten wieder aufzurufen. Hierdurch erniedrigt sich die Anzahl der auszuführenden Integrale, wodurch die alleinige Verwendung der Sehnentrapezregel umso mehr begründet ist.

B. Die q -Trajektorie

Dieser Abschnitt behandelt die Lösung der Bewegungsgleichung (2.48) auf eine qualitative Weise. Hierfür ist die Kenntnis des Breitenparameters Γ notwendig. Da die optimale Wahl des Parameters erst durch die Untersuchung der Zustandssumme erfolgt und hierfür wiederum die q -Trajektorie benötigt wird, wird im Folgenden lediglich das Verhalten der Lösung der Bewegungsgleichung (2.48) analysiert. Für diesen Zweck ist jedoch eine Festlegung von Γ unerlässlich. Bei der Behandlung eines Ar_3 -Clusters [15] wurde der Breitenparameter, der die Wechselwirkung zwischen den Atomen beschreibt, zum Wert $\Gamma = 25 \text{ \AA}^{-2}$ bestimmt. Da die Wechselwirkung in diesem Fall durch das Morse-Potential gegeben ist, legt dieses Ergebnis nahe, dass sich der gesuchte Parameter in dieser Größenordnung befindet. Diese Gegebenheit wird in Abschnitt 3.2 bestätigt. Die weitere Analyse der q -Trajektorie unterliegt der Festlegung

$$\Gamma = 25 \text{ \AA}^{-2}. \quad (\text{B.1})$$

Die zu lösende Bewegungsgleichung lautet nach Einsetzen von Gleichung (3.5)

$$\frac{\partial q(\beta)}{\partial \beta} = \underbrace{\frac{2}{\Gamma} \sum_{p=1}^3 c_p \alpha_p \left(\frac{\Gamma}{\alpha_p + \Gamma} \right)^{\frac{3}{2}} q(\beta) \exp \left(-\frac{\Gamma \alpha_p}{\alpha_p + \Gamma} q(\beta)^2 \right)}_{F(q)} \quad (\text{B.2})$$

mit dem Anfangswert

$$q_0 \equiv q(0). \quad (\text{B.3})$$

Die homogene Differentialgleichung erster Ordnung weist keine explizite β -Abhängigkeit auf. Die rechte Seite der Gleichung (A.1) ist in diesem Fall lediglich durch den Funktionswert der Trajektorie an einem bestimmten β -Wert festgelegt. Die Anwendung des klassischen Runge-Kutta-Verfahrens vierter Ordnung aus Gleichung (A.2) und (A.3) muss zunächst auf die Bewegungsgleichung (B.2) abgestimmt werden. Zur Verdeutlichung der dabei auftauchenden Probleme ist die Funktion $F(q)$ in Abbildung B.1 dargestellt. Ehe auf die entstehenden Probleme eingegangen wird, soll die Abstandsabhängigkeit des Potentials in Betracht gezogen werden. Da, wie im vorherigen Abschnitt erwähnt, auf die Einführung eines Absolutwertes verzichtet wird, muss die q -Trajektorie immer positiv sein. Die Gleichung (3.2) kann hierbei ohne Betragsstriche formuliert werden, da die Gaußfunktionen symmetrische Funktionen sind. Damit behält ebenfalls Gleichung (3.5) auch bei negativen Funktionsargumenten ihre Gültigkeit und stellt eine antisymmetrische

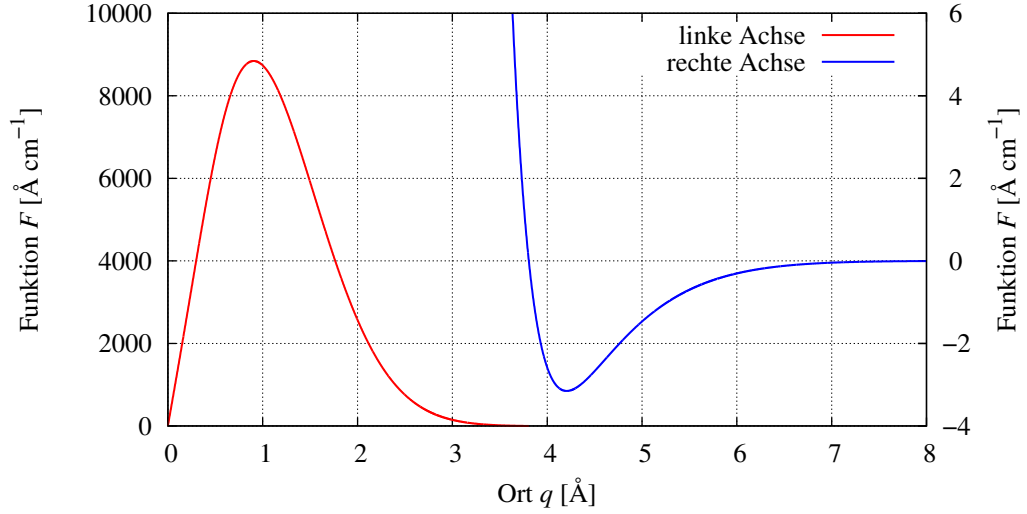


Abbildung B.1.: Das Schaubild zeigt den Verlauf der Funktion $F(q)$, welche in der homogenen Differentialgleichung vorkommt und die q -Trajektorie bestimmt. Da die Funktionswerte für kleine Orte relativ groß im Vergleich zu Orten nahe des Minimums ausfallen, werden zwei y-Achsen verwendet. Die rote Kurve verdeutlicht den Verlauf der Funktion für kleine q -Werte und die blaue Kurve für größere q -Werte.

Funktion dar. Werden positive Startwerte q_0 gewählt, bleibt die Trajektorie im positiven Bereich, da die Funktion $F(q)$ ebenfalls positiv ist. Analog gilt, dass für negative Startwerte die q -Trajektorie fortwährend negativ bleibt. Es ergeben sich betragsmäßig identische Trajektorien bei betragsmäßig gleich großen Startwerten. Aus diesem Grund lassen sich die q_0 -Integrale für die Berechnung der Zustandssumme aus den Gleichungen (3.7) und (3.8) folgendermaßen umschreiben:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dq_0 \longrightarrow 2 \int_0^{\infty} dq_0 \quad (\text{B.4})$$

Bei der Betrachtung der roten Kurve zeigt sich das erste Problem. Der Funktionswert verschwindet an der Stelle $q = 0 \text{ \AA}$. Dies ist die Folge der durchgeführten Gaußnäherung aus Abschnitt 3.1.1, bei der sich ein Maximum des Potentials gebildet hat (siehe Abbildung 3.1(b)). Wird das Runge-Kutta-Verfahren auf die Bewegungsgleichung beim Startwert

$$q_0 = 0 \quad (\text{B.5})$$

angewandt, ergibt sich daraus eine q -Trajektorie, die sich zu jedem β -Wert am Ort $q = 0 \text{ \AA}$ aufhält. Beim Vorhandensein eines Morse-Potentials müssen sich die q -Trajektorien, ungeachtet der Wahl des Startwertes, immer auf die Potentialmulde zubewegen und dort verharren. Die in diesem Fall berechnete Trajektorie widerspricht dieser Erwartung. Dieses Problem wird dadurch behoben, dass der Startwert $q_0 = 0 \text{ \AA}$ aus dem q_0 -Integral bei

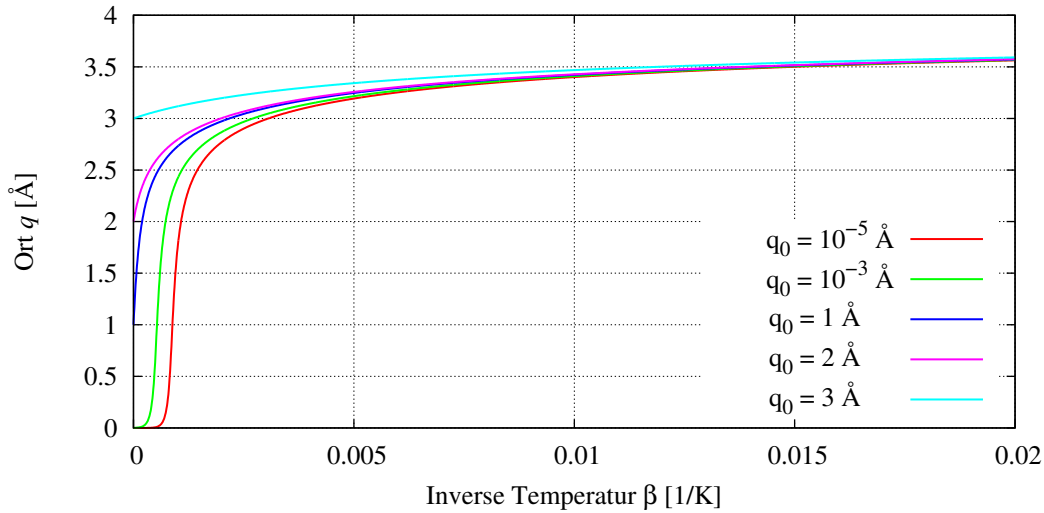


Abbildung B.2.: Die Bewegung des verallgemeinerten Ortes q für kleine Startwerte und bei der Festlegung des Breitenparameters $\Gamma = 25 \text{ \AA}^{-2}$ ist in dieser Abbildung dargestellt. Bei den Startwerten $q_0 = 10^{-5} \text{ \AA}$ und $q_0 = 10^{-3} \text{ \AA}$ weisen die Trajektorien an ihren Anfangsorten einen flachen Verlauf auf. Dieses Verhalten ist auf die Gaußnäherung zurückzuführen. Erwartungsgemäß müssten die Trajektorien eine deutlich höhere Steigung am Ursprung aufzeigen, so wie es für die anderen dargestellten Startwerte $q_0 = 1 \text{ \AA}$, $q_0 = 2 \text{ \AA}$ und $q_0 = 3 \text{ \AA}$ der Fall ist. Alle dargestellten Trajektorien nehmen allmählich den gleichen Verlauf an und konvergieren gegen einen festen Wert. Die Konvergenz wird in dieser Abbildung nicht deutlich, da der β -Bereich zu klein gewählt wurde.

der Berechnung der Zustandssumme ausgeschlossen wird.

Darüber hinaus weist die Funktion $F(q)$ ungefähr an der Stelle $q = 1 \text{ \AA}$ ein Maximum auf, welches bei der Verwendung des exakten Morse-Potentials nicht aufgetreten wäre. Die mit dem Runge-Kutta-Verfahren ermittelten Trajektorien, deren Startwerte in einem Bereich festgelegt wurden, der sich vom Ursprung bis zum Maximum herum erstreckt, geben die tatsächlichen Trajektorien nicht richtig wieder. Jedoch wirken sich diese Trajektorien nicht nachteilig auf das Ergebnis der Zustandssumme aus, da sie sich bereits für sehr kleine β -Werte in der Potentialmulde aufhalten und somit ab dieser Stelle die Trajektorien wieder korrekt sind. Das Verhalten der q -Trajektorien ist in Abbildung B.2 zu sehen. Hier wird ersichtlich, inwiefern die Trajektorien für kleine Startwerte inkorrekt sind. Der Verlauf der Bewegung am Ursprung spiegelt nicht die Erwartung wider. Der Bereich, in dem die Trajektorien ungültig sind, erstreckt sich vom Ursprung bis zu einem Wert, bei dem sich das Teilchen in der Nähe der Potentialmulde aufhält. Für die Trajektorie bei einem Startwert von $q_0 = 10^{-5} \text{ \AA}$ wird der ungültige Bereich von un-

gefähr 0 K^{-1} bis $0,002 \text{ K}^{-1}$ abgeschätzt. Nun wird ermittelt, welche Auswirkung dieser ungültige Bereich auf die Berechnung der Zustandssumme aus Gleichung (3.7) und (3.8) hat. Die q -Werte erstrecken sich in diesem Bereich vom gewählten Startwert bis ungefähr $2,5 \text{ \AA}$. In der Zustandssumme ist die q -Trajektorie unter anderem ein Funktionsargument des gemittelten Potentials, welches wiederum als Integral in einer Exponentialfunktion vorliegt:

$$\exp \left(-2 \int_0^{\frac{\beta}{2}} d\tau \langle V(q(\tau)) \rangle \right) \quad (\text{B.6})$$

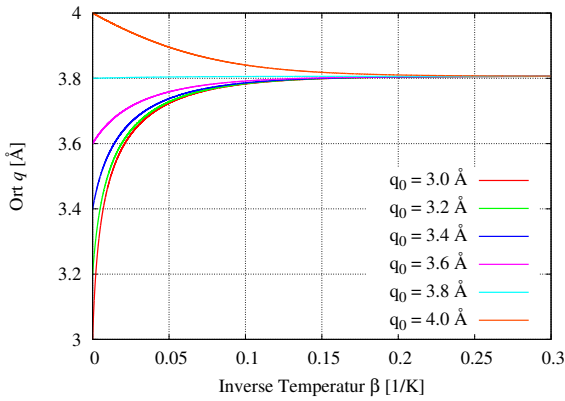
Wird der ungültige Bereich für den obigen Ausdruck eingesetzt, ergeben sich für das gemittelte Potential große Werte, deren Größenordnungen aus Abbildung 3.1(b) abgelesen werden können. Auf Grund des negativen Vorzeichens im Argument der Exponentialfunktion aus Gleichung (B.6) strebt der Ausdruck gegen Null und liefert damit keinen Beitrag zur Zustandssumme. Diese Gegebenheit rechtfertigt die Verwendung der Gaußnäherung für das Morse-Potential, ohne verfälschte Ergebnisse hervorzubringen. Der Verlauf der q -Trajektorie für kleine β -Werte spielt keine Rolle und wird erst dann maßgebend, wenn sie sich auf die Potentialmulde zubewegt. Ab solch einem β -Wert, stellen die gefundenen Trajektorien die exakten Trajektorien dar.

Nun werden die q -Bewegungen hinsichtlich der Festlegung größerer Startwerte betrachtet. Das Verhalten solcher Trajektorien ist in Abbildung B.3 zu sehen. Hierbei wird das Konvergenzverhalten der q -Trajektorien verdeutlicht, welches aus der vorherigen Abbildung B.2 nicht eindeutig festgestellt werden konnte. Alle Trajektorien bewegen sich auf einen bestimmten Funktionswert

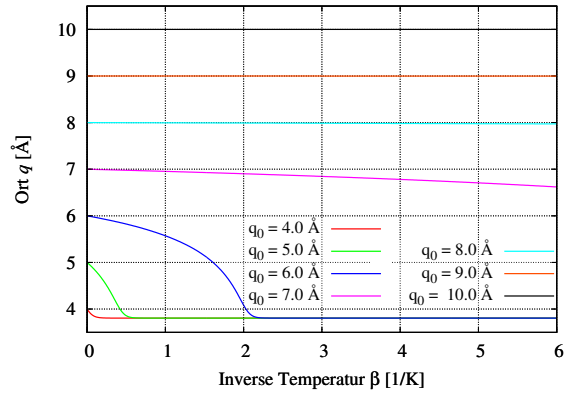
$$q_K \approx 3,80626 \text{ \AA} \quad (\text{B.7})$$

zu. Dieser Wert liegt nahe der in Abschnitt 2.4 festgelegten Potentialmulde des Morse-Potentials. Der Grund dafür, dass der Wert q_K nicht identisch mit dem Gleichgewichtsabstand R_e (siehe Tabelle 2.1) ist, liegt darin, dass das gaußsche Mittel über das Potential gebildet wird und dabei auch der Breitenparameter Γ einen Einfluss nimmt. In diesem Abschnitt wurde der Breitenparameter Γ lediglich abgeschätzt und entspricht nicht der optimalen Wahl für das System.

Für große Startwerte, siehe Abbildung B.3(b), bleiben die q -Trajektorien für kleine β -Werte weitgehend konstant. Physikalisch betrachtet kann dieses Verhalten mit Hilfe zweier Atome erklärt werden, deren Wechselwirkung durch ein Morse-Potential beschrieben wird. Das Potential veranlasst die beiden Atome dazu in einen Gleichgewichtszustand überzugehen, in dem die Atome einen festen Abstand zueinander aufweisen. Dieser Abstand ist derjenige Wert, an dem das Potentialminimum vorliegt. Werden die Atome weiter voneinander entfernt, veranlasst das Potential die Teilchen dazu in den Gleichgewichtszustand zurückzukehren. Jedoch fällt das Potential bei größer werdenden Abständen exponentiell ab, wodurch dieser Vorgang immer langsamer stattfindet. Ferner ist eine Situation, in der die beiden Atome weit voneinander entfernt liegen, zwar



(a) Für Startwerte zwischen $q_0 = 3,0 \text{ \AA}$ und $q_0 = 4,0 \text{ \AA}$ ändert sich das Verhalten der Trajektorie. Während für Startwerte kleiner als $q_0 = 3,8 \text{ \AA}$ die Bewegung monoton wachsend ist, tritt für darüber liegende Startwerte der gegenteilige Fall ein. Für den Startwert $q_0 = 3,8 \text{ \AA}$ steigt die Kurve noch leicht an, bis der Konvergenzwert q_K erreicht wird.



(b) In dieser Abbildung wird das Konvergenzverhalten der q -Trajektorien für Startwerte zwischen $q_0 = 4,0 \text{ \AA}$ und $q_0 = 10,0 \text{ \AA}$ verdeutlicht. Bereits bei dem Startwert $q_0 = 7,0 \text{ \AA}$ liegt das Einstellen des Gleichgewichtszustands außerhalb des hier betrachteten β -Bereichs. Der Konvergenzwert wird hier bei einem β -Wert von ungefähr 12 K^{-1} erreicht. Bei den höheren Startwerten verläuft der Funktionsabfall weitaus langsamer. Eine Veränderung des Funktionswertes kann in diesem Bereich kaum festgestellt werden. Für den Wert $q_0 = 10,0 \text{ \AA}$ beispielsweise stellt sich q_K erst bei $\beta = 2 \cdot 10^4 \text{ K}^{-1}$ ein.

Abbildung B.3.: Die beiden oberen Abbildungen zeigen den Verlauf der q -Trajektorien für Startwerte zwischen $q_0 = 3 \text{ \AA}$ und $q_0 = 10 \text{ \AA}$ bei einer Festlegung des Breitenparameters zu $\Gamma = 25 \text{ \AA}^{-2}$. Durch die Wahl solcher großen Startwerte sind die Trajektorien nicht von der Abweichung der Gaußnäherung zum Morse-Potential betroffen, so wie es in Abbildung B.2 der Fall war. Alle Trajektorien konvergieren erwartungsgemäß gegen einen festen Wert. In diesem Fall verharren alle Trajektorien nach hinreichend großem β am Ort $q_K \approx 3,80626 \text{ \AA}$.

physikalisch korrekt, diese kommt allerdings in der Welt niemals vor. Es werden immer äußere Störfaktoren vorliegen, die die Realisierung eines reinen Morse-Potentials unmöglich macht. Wird diese Gegebenheit auf die q -Trajektorien angewandt, lässt sich eine weitere Einschränkung der Startwerte festlegen. Der maximal gewählte Startwert soll

$$q_{\max} = 10 \text{ \AA} \quad (\text{B.8})$$

betragen. Diese Einschränkung ist darüber hinaus für die Berechnung der Zustandssumme notwendig. Hierfür werden die Gleichungen (3.7) und (3.8) näher betrachtet. Die Zustandssumme wird in Abschnitt 3.3 für verschiedene β -Werte bestimmt. Der höchste β -Wert, für den die Zustandssumme ermittelt wird, liegt bei

$$\beta_{\max} = 1 \frac{1}{\text{K}}. \quad (\text{B.9})$$

Unter dieser Voraussetzung bleiben die q -Trajektorien für Startwerte größer als $q_0 = 6 \text{ \AA}$ in diesem β -Bereich weitgehend konstant. Die Exponentialfunktionen in der Zustandssumme, deren Funktionsargument das integrierte gemittelte Potential ist, ergeben für solche Trajektorien den Wert Eins. Wenn die q_0 -Integration mit einer bis ins Unendliche strebenden Grenze ausgeführt wird, divergiert das Integral. Die oben getroffene Einschränkung verhindert dieses Verhalten. Insgesamt werden die q_0 -Integrale in den Gleichungen (3.7) und (3.8) auf folgende Weise umgeschrieben:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dq_0 \longrightarrow 2 \int_{0^+}^{10} dq_0 \quad (\text{B.10})$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dq_{1,0} \int_{-\infty}^{\infty} dq_{2,0} \longrightarrow 4 \int_{0^+}^{10} dq_{1,0} \int_{0^+}^{10} dq_{2,0} \quad (\text{B.11})$$

Die untere Grenze „ 0^+ “ symbolisiert, dass der Startwert $q_0 = 0 \text{ \AA}$ vermieden wird und stattdessen ein geringfügig größerer Wert die untere Grenze bildet.

Nun wird auf die numerischen Begrenzungen zur Bestimmung der q -Trajektorien eingegangen werden. Bei der numerischen Bestimmung der Lösung der Differentialgleichung muss die Wahl der Schrittweite einer Einschränkung unterzogen werden. Zur Darstellung der Trajektorien aus Abbildung B.2 muss im Runge-Kutta-Verfahren die Schrittweite h die Bedingung

$$h \lesssim 0,0005 \frac{1}{\text{K}} \quad (\text{B.12})$$

erfüllen, da sonst die Trajektorien nicht gegen den richtigen Wert konvergieren. Diese Bedingung wurde auf der Grundlage der Wahl des Breitenparameters $\Gamma = 25 \text{ \AA}^{-2}$ festgelegt. In Abschnitt 3.2 stellte sich heraus, dass die optimale Wahl des Parameters in der unmittelbaren Umgebung dieses Wertes liegt und die Beschränkung der Schrittweite bleibt weiterhin nach Gleichung (B.12) bestehen, zumal diese bereits großzügig abgeschätzt wurde.

C. Numerische Behandlung der Zustandssumme

Die vollständige Beschreibung des quantenmechanischen kanonischen Systems erfolgt durch die Angabe der Zustandssumme, welche bis zur ersten Ordnung einer Entwicklungsreihe näherungsweise bestimmt wird. Die nullte Ordnung $Z_0(\beta)$ dieser Reihe ist die „frozen Gaussian approximation“ und wird mit Gleichung (3.7) berechnet. Die erste Ordnung $Z_1(\beta)$ ergibt sich durch die Aufsummation von $Z_0(\beta)$ mit dem Korrekturterm $Z_{C1}(\beta)$, welcher durch Gleichung (3.8) bestimmt ist. Mit den Gleichungen (B.10), (B.11) und (3.20) wird die Zustandssumme auf das hier vorliegende System abgestimmt. Um die genäherte Zustandssumme für einen bestimmten β -Wert nach den beiden Gleichungen zu berechnen, werden mehrere bestimmte Integrale ausgewertet. Die numerische Auswertung dieser Integrale ist durch eine endliche Anzahl an Stützstellen gegeben. Die Wahl der Zahl der Stützstellen unterliegt der Forderung, eine auf mindestens zwei Nachkommastellen genaue Angabe der genäherten Zustandssumme zu erhalten. Da die obere Grenze der τ - und τ' -Integrale von β abhängt und damit bei einer festen Zahl an Stützstellen und einem immer größer werdenden β die Genauigkeit der berechneten Integrale zunehmend fehlerhaft wird, wird die Stützstellensuche bei dem größten in dieser Arbeit verwendeten β -Wert durchgeführt. Dieser Wert liegt bei

$$\beta_{\max} = 1 \frac{1}{K}. \quad (\text{C.1})$$

Die beiden τ' -Integrationen aus Gleichungen (3.8) hängen von der Integrationsvariablen τ ab. Für die Zahl der hierbei verwendeten Stützstellen wird ein Zusammenhang mit der Zahl der Stützstellen der τ -Integration aufgestellt und stellt keine zu variierende Größe dar. Der Zusammenhang bewirkt, dass die Genauigkeit der Auswertung des τ' -Integration sogar die Genauigkeit des τ -Integrals übersteigt. Die beiden q_0 -Integrationen aus Gleichung (3.8) werden mit der gleichen Schrittzahl ausgewertet. Im Folgenden beschreibt „Nq“ die Stützstellenzahl der q_0 -Integration und „Nt“ die der τ -Integration. Mit den Zahlen „0“ und „1“ erfolgt die Kennzeichnung, auf welche Ordnung der Zustandssumme sich die Stützstellenzahlen beziehen. Um die geforderte Genauigkeit der Berechnung der Zustandssumme zu gewährleisten, wurden die Parameter zu

$$Nq0 = 3072 \quad Nt0 = 10000 \quad (\text{C.2})$$

$$Nq1 = 230 \quad Nt1 = 13000 \quad (\text{C.3})$$

gewählt. Die Zustandssummen nullter und erster Ordnung werden im C-Programm für 400 β -Werte in äquidistanten Abständen berechnet. Die daraus resultierenden Ergebnisse werden dabei in Abhängigkeit der Temperatur T angegeben, welche sich aus dem Kehrwert von β berechnen lässt. Die Zahl der Datenpunkte häuft sich daher bei kleineren Temperaturen an, so dass die Auflösung bei höheren Temperaturen weitaus niedriger ausfällt. Um dieses Problem zu beheben und eine gute Auflösung sowohl bei kleinen als auch bei höheren Temperaturen sicherzustellen, wird das Programm für die beiden β -Intervalle

$$I_1 = \left[0,001 \frac{1}{\text{K}} ; 1 \frac{1}{\text{K}} \right] \quad I_2 = \left[0,001 \frac{1}{\text{K}} ; 0,1 \frac{1}{\text{K}} \right] \quad (\text{C.4})$$

ausgeführt und die daraus erhaltenen Ergebnisse abschnittsweise definiert. Für Temperaturen unterhalb von 10 K wurden die Datenpunkte aus dem linken Intervall und für darüber liegende Temperaturen die Datenpunkte aus dem rechten Intervall verwendet.

Literaturverzeichnis

- [1] E. J. Heller. Frozen Gaussians: A very simple semiclassical approximation. *The Journal of Chemical Physics* 75 (1981).
- [2] E. Pollak. The Semiclassical Initial Value Series Representation of the Quantum Propagator. In: *Quantum Dynamics of Complex Molecular Systems*, herausgegeben von D. A. Micha und I. Burghardt, Band 83 von *Springer Series in Chemical Physics*. Springer Berlin Heidelberg (2007).
- [3] H. Cartarius und E. Pollak. First-order corrections to semiclassical Gaussian partition functions for clusters of atoms. *Chemical Physics* 399 (2012). New trends in atomic and molecular clusters.
- [4] J. Stysch. *Korrekturoperator für Gauß-Näherungen des Boltzmann-Operators*. Bachelorarbeit, Universität Stuttgart (2014).
- [5] P. Zielinski. *Quantenmechanische und semiklassische Rechnungen für den Boltzmann-Operator bei niedrigen Temperaturen*. Bachelorarbeit, Universität Stuttgart (2015).
- [6] D. M. Ceperley. Metropolis Methods for Quantum Monte Carlo Simulations. In: *The Monte Carlo Method in the Physical Sciences*, herausgegeben von J. E. Gubernatis, Band 690 von *American Institute of Physics Conference Series*, Seiten 85–98 (2003).
- [7] S. Zhang und E. Pollak. Monte Carlo Method for Evaluating the Quantum Real Time Propagator. *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003).
- [8] M. F. Herman und E. Kluk. A semiclassical justification for the use of non-spreading wavepackets in dynamics calculations. *Chemical Physics* 91 (1984).
- [9] J. H. Van Vleck. The Correspondence Principle in the Statistical Interpretation of Quantum Mechanics. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 14, 178–188 (1928).
- [10] W. H. Miller. Classical S Matrix: Numerical Application to Inelastic Collisions. *The Journal of Chemical Physics* 53 (1970).
- [11] E. Kluk, M. F. Herman und H. L. Davis. Comparison of the propagation of semiclassical frozen Gaussian wave functions with quantum propagation for a highly excited anharmonic oscillator. *The Journal of Chemical Physics* 84, 326–334 (1986).

- [12] D. H. Zhang, J. Shao und E. Pollak. Frozen Gaussian series representation of the imaginary time propagator theory and numerical tests. *The Journal of Chemical Physics* 131 (2009).
- [13] P. Frantsuzov, A. Neumaier und V. A. Mandelshtam. Gaussian resolutions for equilibrium density matrices. *Chemical Physics Letters* 381 (2003).
- [14] P. A. Frantsuzov und V. A. Mandelshtam. Quantum statistical mechanics with Gaussians: Equilibrium properties of van der Waals clusters. *The Journal of Chemical Physics* 121 (2004).
- [15] H. Cartarius und E. Pollak. Imaginary time Gaussian dynamics of the Ar₃ cluster. *The Journal of Chemical Physics* 134, 044107 (2011).
- [16] H. Haken und H.C. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg (2013).

Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei Herrn Priv.-Doz. Dr. Holger Cartarius für die Möglichkeit, diese Bachelorarbeit anzufertigen und für die Betreuung und Unterstützung während meiner Arbeit.

Mein Dank gilt ebenso Herrn Prof. Dr. Günter Wunner für die Aufnahme in das 1. Institut für Theoretische Physik und für die Möglichkeit, meine Bachelorarbeit an diesem schreiben zu können.

Außerdem bedanke ich mich bei meinen Kollegen für die Unterstützung, Ratschläge und die angenehme Atmosphäre. Insbesondere bedanke ich mich bei Robin Gutöhrlein, Tina Mathea, Tobias Pitters und Damir Zajec.

Schließlich geht mein Dank an meine Schwester Nadine Kotzur für die Unterstützung und ein paar Anregungen.

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre,

- 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,
- dass ich die Arbeit weder vollständig noch in Teilen bereits veröffentlicht habe, es sei denn, der Prüfungsausschuss hat die Veröffentlichung vorher genehmigt
- und dass der Inhalt des elektronischen Exemplars mit dem des Druckexemplars übereinstimmt.

Stuttgart, den 04. September 2015

Sebastian Kotzur