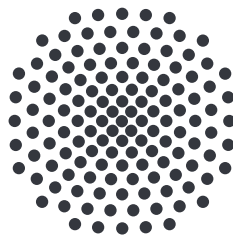


Korrektur-Operator für nichttriviale Erwartungswerte in Gauß'schen Näherungen des Boltzmann-Operators

Bachelorarbeit von
Merlin Lex

8. August 2016

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. Gauß'sche Näherung des Boltzmann-Operators	5
2.1. Der Boltzmann-Operator in der Quantenstatistik	5
2.2. Vergleich des Boltzmann-Operators mit dem Evolutions-Operator der Schrö- dingergl.	6
2.2.1. Die Zeitentwicklung der Schrödingergleichung	7
2.2.2. Semiklassische Näherungen des Propagators	8
2.2.3. Der Imaginärzeitentwicklungs-Operator	10
2.3. Gauß'sche Näherung für den Propagator des Boltzmann-Operators	11
2.3.1. Nullte Ordnung des Propagators	11
2.3.2. Erste und höhere Ordnungen des Propagators	13
2.4. Die Reihenentwicklung der Zustandssumme	15
3. Abstände in der Quantenmechanik	17
3.1. Der Abstands-Operator zum Minimum eines Potentials für Systeme mit einem Teilchen	17
3.2. Abstandserwartungswert unter Verwendung des Boltzmann-Operators . .	17
3.3. Anwendung der Gauß'schen Näherung auf die Berechnung des Abstand- serwartungswerts	17
3.4. Der Ortsoperator zum Minimum eines Potentials für Systeme mit einem Teilchen	19
4. Der harmonische Oszillator	21
4.1. Mathematische Beschreibung	21
4.2. Analytische Behandlung der Zustandssumme des eindimensionalen har- monischen Oszillators	22
4.3. Berechnung der Operatoren für den harmonischen Oszillator in Gauß'scher Näherung	22
4.4. Analytische Berechnung des Abstandserwartungswerts für den Grundzu- stand	25

5. Anwendung der Gauß'schen Näherung zur Berechnung des Abstandserwartungswerts	27
5.1. Programmstruktur	27
5.1.1. Berechnung des diskreten Gitters	28
5.1.2. Die Operatoren in Matrixdarstellung	28
5.1.3. Berechnung höherer Ordnungen	28
5.1.4. Berechnung des Erwartungswertes	28
5.2. Implementierung	29
5.2.1. Berechnung des diskreten Gitters	29
5.2.2. Die Operatoren in Matrixdarstellung	29
5.2.3. Berechnung höherer Ordnungen	29
5.2.4. Berechnung des Erwartungswertes	31
5.3. Ergebnisse	31
5.3.1. Erwartungswert des Abstands in nullter und erster Ordnung . . .	33
5.3.2. Erwartungswert für den Ort in nullter und erster Ordnung	33
5.3.3. Auswertung	36
6. Zusammenfassung und Ausblick	37
A. Gauß'sches Mittel	39
Literaturverzeichnis	41
Danksagung	43

1. Einleitung

1.1. Motivation und Einführung in das Thema

Möchte man die thermodynamischen Eigenschaften eines quantenmechanischen Systems untersuchen, so muss man die klassischen Größen wie zum Beispiel innere Energie und Wärmekapazität in die Quantenmechanik übertragen, wo sie zu Erwartungswerten ihrer Operatoren werden. Dabei spielt der Boltzmann-Operator

$$\hat{K} = e^{-\beta\hat{H}}$$

eine große Rolle, da sich aus seiner Spur die Zustandssumme eines Systems berechnen lässt. Aus dieser lassen sich nun die innere Energie oder die Wärmekapazität über Ableitungen bestimmen.

Da die exakte quantenmechanische Rechnung für Systeme mit vielen Freiheitsgraden zu aufwendig ist, müssen semiklassische Näherungsmethoden verwendet werden. Der Boltzmann-Operator ähnelt dem Evolutions-Operator der Schrödingergleichung von seiner mathematischen Form, sodass sich bereits existierende semiklassische Methoden auf den Boltzmann-Operator anwenden lassen. Eine dieser Methoden ist die Gauß'sche Näherung, auch „frozen Gaussian approximation“ genannt, welche von Heller [1] vorgeschlagen wurde und von der Pollak [2] zeigen könnte, dass sie die nullte Ordnung einer exakten Störungsreihe für den Boltzmann-Operator ist. Die Näherung und die Entwicklung höherer Ordnungen konnten erfolgreich auf den Boltzmann-Operator angewendet werden, wie mehrere Arbeiten zeigen [3, 4].

Bei der Untersuchung von Clustern aus drei Argon-Atomen konnten Cartarius und Pollak [4] zeigen, dass die erste Ordnung das Ergebnis der nullten Ordnung für hohe Temperaturen verbessern kann. Bei tiefen Temperaturen konnte das Ergebnis allerdings nicht verbessert werden. Da numerische Fehler nicht auszuschließen sind, wurden die Eigenschaften der Gauß'schen Näherung in drei Bachelorarbeiten für einfach zu handhabende eindimensionale Potentiale untersucht. Stysch [5] konnte anhand des harmonischen Oszillators und der Doppelmulde zeigen, dass das Versagen der ersten Ordnung eine intrinsische Eigenschaft der Gauß'schen Näherung ist. Auch die Berechnung der zweiten Ordnung durch Mathea [6] konnte das Ergebnis gegenüber der ersten Ordnung nicht verbessern, weshalb es sich nicht lohnt, höhere Ordnungen zu betrachten. Die Ergebnisse von Kotzur [7] bei der Berechnung der Gauß'schen Näherung am Morse-Potential lassen darauf schließen, dass die Gauß'sche Näherung dann versagt, wenn sich das System ausschließlich im Grundzustand befindet.

Zusätzlich zu der Eigenschaft, dass sich die Zustandssumme aus dem Boltzmann-Operator berechnen lässt, kann man mit dem Boltzmann-Operator den Dichte-Operator darstellen. Mit diesem lassen sich thermodynamische Erwartungswerte anderer Operatoren durch eine Multiplikation mit dem Dichte-Operator und anschließender Spurbildung berechnen. Wird der Dichte-Operator durch den Boltzmann-Operator ausgedrückt, erhält man

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Sp}(\hat{\rho} \hat{A}) = \frac{\text{Sp}(\hat{K} \hat{A})}{\text{Sp}(\hat{K})} .$$

Ziel dieser Bachelorarbeit ist es, anhand des Modellpotentials des harmonischen Oszillators zu überprüfen, ob die Darstellung des Boltzmann-Operators mit der Gauß'schen Näherung diese Eigenschaft behält. Dazu wird der Erwartungswert für den Abstand eines quantenmechanischen Teilchens vom Mittelpunkt des Potentials bei tiefen Temperaturen bestimmt. Diese Methode würde bei der Untersuchung von Bindungsabständen bei Molekülen oder den Argonclustern Anwendung finden.

1.2. Aufbau der Arbeit

In Kapitel 2 sollen der Boltzmann-Operator und die später verwendete Gauß'sche Näherung mit konstanter Breite, auch „frozen gaussian approximation“ genannt, vorgestellt werden. Dazu wird in Abschnitt 2.1 der Boltzmann-Operator in Bezug zur Dichtematrix der Quantenstatistik gestellt und seine Funktion dargelegt. In Abschnitt 2.2 soll die mathematische Ähnlichkeit zum Evolutions-Operator der Schrödingergleichung diskutiert werden, welche die Grundlage dieser Näherungsmethoden darstellt. Dazu werden erst die Zeitentwicklung der Schrödingergleichung und der Evolutions-Operator (2.2.1) vorgestellt, dann wird die Entwicklung von semiklassische Näherungen für den Propagator der Schrödingergleichung, auf der sich der Formalismus für die Gauß'sche Näherung aufbaut, in Abschnitt 2.2.2 skizziert. In Abschnitt 2.2.3 wird durch eine Variablensubstitution eine Äquivalenz zwischen den Entwicklungs-Operatoren geschaffen und der Imaginärzeitentwicklungs-Operator vorgestellt. Die Gauß'sche Näherung soll in Abschnitt 2.3 vorgestellt werden. Dazu wird zuerst die nullte Ordnung berechnet (Abschnitt 2.3.1) und dann in Abschnitt 2.3.2 der Korrektur-Operator mit dem Formalismus zur Berechnung höherer Ordnungen eingeführt. Die Zustandssumme wird in Abschnitt 2.4 ausgerechnet.

Kapitel 3 beschäftigt sich mit der Messung von Abständen in der Quantenmechanik und der Darstellung des Abstands-Operators. In Abschnitt 3.1 wird der Abstands-Operator für ein Teilchen zum Minimum eines Potentials vorgestellt. Dieser Erwartungswert kann unter Verwendung des Boltzmann-Operators berechnet werden, die in Abschnitt 3.2 dargelegt wird. Dies wird in Abschnitt 3.3 ausgeführt.

Anschließend behandelt Kapitel 4 den Boltzmann-Operator im Potential des harmonischen Oszillators. Zu Beginn wird das Potential mathematisch definiert (Abschnitt 4.1).

Für den harmonischen Oszillator lässt sich die Zustandssumme analytisch berechnen, was in Abschnitt 4.2 getan wird, da sich dadurch der Breitenparameter bestimmen lässt, damit die Gauß'sche Näherung der exakten Lösung entspricht. Nun können der Propagator des Boltzmann-Operators und der Korrektur-Operator berechnet werden, in dem das konkrete Potential eingesetzt wird (Abschnitt 4.3). Um das numerische Ergebnis auf Korrektheit zu überprüfen, wird in Abschnitt 4.4 eine Möglichkeit vorgestellt, das exakte Ergebnis für den Abstandserwartungswert des Grundzustandes zu berechnen.

In Kapitel 5 wird die numerische Rechnung vorgestellt, mit der der Erwartungswert für den Abstand berechnet wird. Es ist in drei Abschnitte unterteilt. In Abschnitt 5.1 wird die Programmstruktur vorgestellt und der Ablauf der Rechnung. In Abschnitt 5.2 wird auf die verwendeten Rechenoperationen und ihre Implementierung eingegangen. Zuletzt werden in Abschnitt 5.3 die numerischen Ergebnisse dargelegt und diskutiert.

2. Gauß'sche Näherung des Boltzmann-Operators

2.1. Der Boltzmann-Operator in der Quantenstatistik

Im Folgenden werde ich mich bei der Einordnung des Boltzmann-Operators in der Quantenstatistik am Skript von Trebin [8] orientieren.

In der Quantenstatistik lassen sich Systeme mit vielen Freiheitsgraden mit dem Dichte-Operator $\hat{\rho}$ behandeln. Der Dichte-Operator beschreibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit das System in welchem Zustand zu finden ist. Er lässt sich für ein quantenmechanisches System mit orthonormierten Zuständen $|\psi_i\rangle$ schreiben als die gewichtete Summe der Projektoren $\hat{\mathbb{P}}_{\psi_i}$ der Zustände,

$$\hat{\rho} = \sum_i p_i \hat{\mathbb{P}}_{\psi_i} = \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad . \quad (2.1)$$

Dabei sind die p_i die Wahrscheinlichkeiten mit einer Normierungsbedingung,

$$\sum_i p_i = 1 \quad . \quad (2.2)$$

Mit Hilfe des Dichte-Operators lassen sich Ensemblemittelwerte anderer Observablen A mit ihrem Operator \hat{A} berechnen.

$$\langle A \rangle = \sum_i p_i \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle = \sum_{i,j} \langle \psi_j | p_i | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_j \rangle = \text{Sp} \left(\hat{\rho} \hat{A} \right) \quad (2.3)$$

Ein kanonisches Ensemble ist in der statistischen Physik ein System mit konstanter Teilchenzahl und konstantem Volumen, aber der Möglichkeit, Energie mit einem Wärmereservoir bei konstanter Temperatur T auszutauschen. Es lässt sich verwenden, um abgeschlossene Systeme bei einer gegebenen Temperatur zu untersuchen. In einem kanonischen Ensemble ist der Dichte-Operator gegeben durch

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z(\beta)} \sum_i e^{-\beta E_i} |\psi_i\rangle \langle \psi_i| = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z(\beta)} = \frac{\hat{K}(\beta)}{Z(\beta)} \quad , \quad (2.4)$$

wobei β nach der Notation der statistischen Mechanik die inverse Temperatur,

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad , \quad (2.5)$$

$Z(\beta)$ die Zustandssumme des Systems ,

$$Z(\beta) = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad , \quad (2.6)$$

\hat{K} der Boltzmann-Operator,

$$\hat{K}(\beta) = e^{-\beta \hat{H}} \quad (2.7)$$

und \hat{H} der Hamiltonoperator des Systems sind.

Aus den Gleichungen (2.2), (2.3) und (2.4) lassen sich folgende Eigenschaften für den Boltzmann-Operator ableiten:

- I. Die Zustandssumme enthält in der statistischen Physik alle Informationen über die thermodynamischen Größen, die sich daraus ableiten lassen. Diese lässt sich aus dem Boltzmann-Operator durch Bildung der Spur berechnen.

$$1 \stackrel{(2.1)}{\underset{(2.2)}{=}} \text{Sp}(\hat{\rho}) \stackrel{(2.4)}{=} \frac{\text{Sp}(\hat{K}(\beta))}{Z(\beta)} \quad , \quad (2.8)$$

$$\text{Sp}(\hat{K}(\beta)) = Z(\beta) \quad . \quad (2.9)$$

- II. Der Dichte-Operator kann nun allein durch den Boltzmann-Operator ausgedrückt werden,

$$\hat{\rho} \stackrel{(2.9)}{\underset{(2.4)}{=}} \frac{\hat{K}(\beta)}{\text{Sp}(\hat{K}(\beta))} \quad . \quad (2.10)$$

- III. Der thermodynamische Mittelwert einer Observablen A kann nun unter Verwendung des Boltzmann-Operators berechnet werden,

$$\langle A \rangle \stackrel{(2.3)}{\underset{(2.10)}{=}} \frac{\text{Sp}(\hat{K}(\beta) \hat{A})}{\text{Sp}(\hat{K}(\beta))} \quad . \quad (2.11)$$

2.2. Vergleich des Boltzmann-Operators mit dem Evolutions-Operator der Schrödingergleichung

Zwar kann der Boltzmann-Operator mit Monte-Carlo-Methoden berechnet werden, doch die Berechnungen sind aufwendig und es ist kompliziert, ihn für kleine Temperaturen zur Konvergenz zu bringen [9]. Daher nutzt man die Ähnlichkeit des Boltzmann-Operators zum Evolutions-Operator der Schrödingergleichung, um Näherungsmethoden, die sich bei der Berechnung der Zeitentwicklung bewährt haben, zu übertragen.

2.2.1. Die Zeitentwicklung der Schrödingergleichung

Im Schrödingerbild der Quantenmechanik ist die Dynamik eines quantenmechanischen Zustands $|\psi\rangle$ durch die Schrödingergleichung gegeben,

$$i\hbar\partial_t |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad . \quad (2.12)$$

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

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{q}, t) \quad (2.13)$$

mit dem Impulsoperator \hat{p} und dem Ortsoperator \hat{q} , für die die kanonischen Kommutatorrelationen $[\hat{q}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$, $[\hat{q}_i, \hat{q}_j] = 0$ und $[\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0$ für $i, j \in \{1, 2, 3\}$ gelten.

Unter der Voraussetzung, dass der Hamiltonoperator invariant unter zeitlicher Translation ist, lässt sich die Schrödingergleichung mit Hilfe des Evolutions-Operators für Systeme gewöhnlicher Differentialgleichungen mit konstanten Koeffizienten lösen. Die zeitliche Entwicklung eines Zustands $|\psi(t')\rangle$ zum Zeitpunkt t ist gegeben durch den Evolutions-Operator $\hat{U}(t, t')$. Dieser ist unitär, wenn der Hamiltonoperator hermitsch ist,

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t') |\psi(t')\rangle \stackrel{(2.12)}{=} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t')} |\psi(t')\rangle \quad . \quad (2.14)$$

Es gelten folgende Eigenschaften für den Evolutions-Operator:

I. Linearität:

$$|\psi(t_0)\rangle = \alpha^{(I)} |\psi^{(I)}(t_0)\rangle + \alpha^{(II)} |\psi^{(II)}(t_0)\rangle \quad , \quad (2.15)$$

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle = \alpha^{(I)} \hat{U}(t, t_0) |\psi^{(I)}(t_0)\rangle + \alpha^{(II)} \hat{U}(t, t_0) |\psi^{(II)}(t_0)\rangle \quad . \quad (2.16)$$

II. Identität:

$$\hat{U}(t, t) = 1 \quad . \quad (2.17)$$

III. Reversibilität:

$$\hat{U}(t_0, t_1) \hat{U}(t_1, t_0) = 1 \quad . \quad (2.18)$$

IV. Abgeschlossenheit:

$$\hat{U}(t, t_0) \mathbb{C}^N = \mathbb{C}^N \quad . \quad (2.19)$$

V. Positive Definitheit:

$$\begin{aligned} \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle = 0 \quad , \\ \Leftrightarrow |\psi(t_0)\rangle = 0 \quad . \end{aligned} \quad (2.20)$$

VI. Ableitung:

$$\partial_t \hat{U}(t, t_0) = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0) \quad . \quad (2.21)$$

Diese Methode lässt sich für Hamiltonoperatoren, die zeitabhängig sind, verallgemeinern. Dazu betrachtet man die Zeitentwicklung für einen infinitesimalen Zeitschritt δt und erhält

$$\hat{U}(t + \delta t, t) = \left(1 - \frac{i}{\hbar} \hat{H} \delta t \right)^{\frac{t - \delta t}{\delta t}} \quad \text{für } \delta t \rightarrow 0 \quad . \quad (2.22)$$

Die Zusammenfassung aller Ordnungen lautet mit dem Zeitordnungs-Operator \hat{T}

$$\hat{U}(t, t') = \hat{T} \left[e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t'}^t \hat{H}(\bar{t}) d\bar{t}} \right] \quad . \quad (2.23)$$

Der unitäre Charakter des Evolutions-Operators ist physikalisch entscheidend, da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi|^2 = \langle \psi | \psi \rangle$ normiert sein muss. Dies ist bei einem unitären Evolutions-Operators für alle Zeiten garantiert.

$$\begin{aligned} \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle &= \left\langle \hat{U}(t, t_0) \psi(t_0) \mid \hat{U}(t, t_0) \psi(t_0) \right\rangle \\ &= \langle \psi(t_0) | \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{U}(t, t_0) | \psi(t_0) \rangle = \langle \psi(t_0) | \psi(t_0) \rangle \end{aligned} \quad (2.24)$$

Somit ergibt sich folgendes für die Ortsdarstellung $\psi(\mathbf{x}, t)$ des Zustands $|\psi\rangle$,

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \langle \mathbf{x} | \psi(t) \rangle = \int d\mathbf{x}' \langle \mathbf{x} | \hat{U}(t-t') | \mathbf{x}' \rangle \langle \mathbf{x}' | \psi(t') \rangle = \int d\mathbf{x}' \hat{K}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t, t') \psi(\mathbf{x}', t') \quad . \quad (2.25)$$

$\hat{K}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t, t') := \langle \mathbf{x} | \hat{U}(t-t') | \mathbf{x}' \rangle$ ist der Propagator des Systems.

2.2.2. Semiklassische Näherungen des Propagators

Um diesen Propagator mit semiklassischen Methoden zu nähern, wird der Pfadintegral-Formalismus von Feynmann verwendet. Dieser ist äquivalent zur Darstellung der Quantenmechanik mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung, baut allerdings auf einem Pfadintegral auf. Dieser ist geeignet um semiklassische Vereinfachungen durchzuführen, um Systeme mit vielen Freiheitsgraden numerisch berechnen zu können. Der Propagator besitzt folgende Form:

$$\hat{K} = \int e^{\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t)} d\mathbf{x}(t) \quad . \quad (2.26)$$

Dabei wird, mit der klassischen Wirkung S , über alle möglichen stetigen Pfade $\mathbf{x}(t)$, die einen bestimmten Anfangspunkt mit einem bestimmten Endpunkt verbinden, integriert. Diese Menge an Pfaden bildet einen Funktionenraum.

2.2. Vergleich des Boltzmann-Operators mit dem Evolutions-Operator der Schrödingergl.

Allerdings besitzt das Integral in (2.26) einen komplexen Integranden, welcher stark oszilliert [2]. Daher besitzt es ein sehr schlechtes Konvergenzverhalten, sodass auch Monte-Carlo-Methoden schlecht konvergieren. Auch ist es nicht möglich, über alle Pfade zu integrieren, da dies eine unendliche Menge ist.

Um diesen Propagator zu vereinfachen werden nun klassische Methoden verwendet. So wird der Raum aller Pfade auf den der klassisch möglichen eingeschränkt. Dies wurde in der Arbeit von Van Vleck [10] ausgeführt, wodurch der „Van-Vleck-Propagator“ eingeführt werden kann

$$\hat{K}_{\text{VV}} = \sum_{\text{kl. Trajektorien}} \left((2\pi i \hbar)^N \frac{\partial \mathbf{x}'_t}{\partial \mathbf{x}''} \right)^{-\frac{1}{2}} e^{\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{x}(t))} . \quad (2.27)$$

Mit diesem Propagator lassen sich Superposition und semiklassische Quantisierungsregeln für quasiperiodische klassische und chaotische Systeme erklären. Allerdings weist der Vorfaktor ein singuläres Verhalten auf. Dieses lässt sich zwar durch uniforme Näherungen beheben, trotzdem müssen die klassischen Trajektorien für die passenden Randwerte aufwendig gelöst werden.

Diese Probleme lassen sich lösen, indem eine Anfangswertdarstellung im Phasenraum gewählt wird. Miller [11] erhielt so eine semiklassische Anfangswertdarstellung für die Zeitentwicklung, wobei die Dimension des Phasenraums gleich der Anzahl der Freiheitsgrade gewählt werden muss

$$\hat{K}_{\text{M}} = \int |\mathbf{q}_t\rangle \langle \mathbf{q}| \left(\frac{1}{(2\pi i \hbar)^N} \frac{\partial \mathbf{q}_t}{\partial \mathbf{p}} \right)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)} d\mathbf{p}_0 d\mathbf{q}_0 . \quad (2.28)$$

Dabei wird über alle Anfangsorte \mathbf{q}_0 und Anfangsimpulse \mathbf{p}_0 integriert. Somit wird das Randwertproblem der Trajektorien zu einem einfacheren Anfangswertproblem und auch die Singularität im Vorfaktor verschwindet. Allerdings zeigt der Gewichtungsfaktor mit der klassischen Wirkung wieder ein stark oszillierendes Verhalten, weshalb die Konvergenz kritisch werden kann.

Dies konnte durch Hellers „frozen Gaussian approximation“ gelöst [1] werden. Dabei werden kohärente Zustände auf Basis von Gaußfunktionen angenommen. Diese intrinsische Gauß'sche Gewichtsfunktion sorgt dafür, dass der Integrand abfällt und somit der Propagator im Prinzip numerisch konvergiert.

Diese kohärenten Zustände $|g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)\rangle$ lauten in Ortsdarstellung mit einem normierenden Vorfaktor:

$$\langle \mathbf{x} | g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) \rangle = \left(\frac{\det [\Gamma]}{\pi^N} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2} {}^t[\mathbf{x}-\mathbf{q}(t)]\Gamma[\mathbf{x}-\mathbf{q}(t)] + \frac{i}{\hbar} {}^t\mathbf{p}(t)[\mathbf{x}-\mathbf{q}(t)]} \quad (2.29)$$

Dabei ist Γ eine symmetrische, positiv-definite $N \times N$ -Matrix, welche positive reelle Eigenwerte besitzt. Wird bei diesem Ansatz die Breitenmatrix Γ als zeitabhängig angesetzt,

so erhält man die „thawed Gaussian approximation“. Diese Annahme erhöht die Qualität der quantenmechanischen Rechnung, erhöht allerdings auch den Rechenaufwand enorm.

Der Propagator ergibt sich so zu folgender Form:

$$\hat{K}_H = \int e^{\frac{i}{\hbar}\tilde{S}(\mathbf{q},\mathbf{p},t)} |g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)\rangle \langle g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)| \frac{d\mathbf{p}_0 d\mathbf{q}_0}{(2\pi\hbar)^N} . \quad (2.30)$$

Dabei beschreibt das Wirkungsfunktional nicht mehr die Wirkung entlang eines Pfades, sondern die Wirkung entlang eines Pfades durch ein Potential, welches mit kohärenten Zuständen gemittelt wird.

Offen bleibt die Frage, wie die Breitenmatrix Γ gewählt werden soll, da kein objektives Kriterium existiert. In der Praxis wird meist eine alternative Berechnung oder Anwendung von Extremalprinzipien ableitbarer Größen zur Eichung verwendet. Die Arbeit von Herman, Kluk und Davis [12] zeigt zudem, dass sich das Ergebnis stabil bei einer Wahl des Breitenparameters in einer Umgebung der optimalen Wahl ist und sich kaum ändert.

Die Gauß'sche Näherung mit dem Propagator in Gleichung (2.30) ist allerdings nur für sehr kurze Zeiten unitär, was sich auf die Resultate stark auswirkt. Herman und Kluk [13] konnten durch Hinzufügen eines Vorfaktors, wodurch die Unitarität auch für große Zeiten näherungsweise erhalten bleibt, dieses Problem lösen. Dieser korrigierte Operator wird HKSCIVR (Herman-Kluk semi classical initial value representation) genannt.

2.2.3. Der Imaginärzeitentwicklungs-Operator

Um die vorgestellten Näherungen auf den Boltzmann-Operator anwenden zu können, muss man den Boltzmann-Operator $\hat{K} = e^{-\beta\hat{H}}$ mit dem Evolutions-Operator $\hat{U}(t, 0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}$ vergleichen. Man wählt mit $\tau = it$ die Imaginärzeit und kann $\frac{i}{\hbar}t$ mit der inversen Temperatur β identifizieren. Somit erhält man den Boltzmann-Operator für $t = i\hbar\beta$, bzw. $\tau = \hbar\beta$.

Transformiert man nun die Schrödingergleichung (2.12) in die Imaginärzeit τ , so erhält man die Imaginärzeit-Schrödingergleichung, welche auch Bloch-Gleichung genannt wird,

$$-\hbar\partial_\tau |\psi(\tau)\rangle = \hat{H} |\psi(\tau)\rangle . \quad (2.31)$$

Durch Einsetzen kann gezeigt werden, dass $\hat{K}(\tau) = e^{-\beta(\tau)\hat{H}} = e^{-\frac{\tau}{\hbar}\hat{H}}$ der Evolutions-Operator der Imaginärzeit-Schrödingergleichung ist. Genauso wie für den Evolutions-Operator gilt die Imaginärzeit-Schrödingergleichung auch für den Boltzmann-Operator

$$-\hbar\partial_\tau \hat{K}(\tau) = \hat{H} \hat{K}(\tau) \stackrel{*}{=} \hat{K}(\tau) \hat{H} \quad (2.32)$$

Die Gleichheit * in Gleichung (2.32) gilt, da $[\hat{H}, \hat{K}] = 0$.

2.3. Gauß'sche Näherung für den Propagator des Boltzmann-Operators

Es soll nun die Gauß'sche Näherung für den Propagator des Boltzmann-Operators unter Verwendung einer zeitunabhängigen Breitenmatrix (Γ), auch „frozen Gaussian approximation“ genannt, vorgestellt werden. Die Darlegung orientiert sich dabei an dem Vorgehen von Zhang, Shao und Pollak [3]. Im Gegensatz zur sonst üblichen Darstellung in massenskalierten Einheiten werde ich die Masse explizit mit aufschreiben. Die Darstellung in massenskalierten Einheiten kann man jederzeit erhalten, indem $m = 1$ gewählt wird.

Pollak [2] konnte zeigen, dass sich der Boltzmann-Operator in einer Reihe entwickeln lässt, bei der die nullte Ordnung gerade der Gauß'schen Näherung mit konstanter Breite entspricht,

$$\hat{K}(\tau) = \sum_{i=0}^{\infty} \hat{K}_i(\tau) = \hat{K}_0(\tau) + \hat{K}_1(\tau) + \hat{K}_2(\tau) + \dots \quad (2.33)$$

2.3.1. Nullte Ordnung des Propagators

In nullter Ordnung wird der Boltzmann-Operator durch das 1. Folgenglied der Reihenentwicklung genähert,

$$\hat{K}(\tau) |g(\tau)\rangle = e^{-\frac{\tau}{\hbar} \hat{H}} |g(\tau)\rangle \approx \hat{K}_0(\tau) |g(0)\rangle \equiv f(\tau) |g(\tau)\rangle \quad (2.34)$$

Dabei wird die Orts- und Impulsabhängigkeit der Zustände mit $|g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \tau)\rangle = |g(\tau)\rangle$ und $f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \tau) = f(\tau)$ implizit vorausgesetzt. Auch kann eine Funktion $f(\tau)$ so eingeführt werden, dass die Äquivalenz gilt. Im Folgenden sind ihre Eigenschaften zu bestimmen.

Aus der Eigenschaft in Gleichung (2.17) folgt, dass

$$\hat{K}(0) = 1 \quad (2.35)$$

$$f(0) = 1 \quad (2.36)$$

Da das nullte Glied der Reihe die Imaginärzeit-Schrödingergleichung (2.32) nicht exakt löst, lässt sich der sogenannte Korrektur-Operator $\hat{C}(\tau)$ folgendermaßen definieren:

$$\hat{C}(\tau) |g(0)\rangle \equiv -\hbar \partial_{\tau} \hat{K}_0(\tau) |g(0)\rangle - \hat{H} \hat{K}_0(\tau) |g(0)\rangle = -\left(\hbar \partial_{\tau} \hat{K}_0(\tau) + \hat{H} \hat{K}_0(\tau) \right) |g(0)\rangle \quad (2.37)$$

Um nun die Größe der Korrektur zu erhalten, berechnen wir in Ortsdarstellung den Quotienten aus der Korrektur mit der nullten Ordnung. Wenn dieser Wert klein wird, haben wir eine gute Näherung für den Boltzmann-Operator. Dazu verwenden wir die kohärenten Zustände $|g(\tau)\rangle$ (2.29), den Hamiltonoperator in Ortsdarstellung aus Gleichung (2.13), den Korrektur-Operator aus Gleichung (2.37) und die unbekannte Funktion $f(\tau)$, die in Gleichung (2.34) definiert wird.

$$\begin{aligned}
 \frac{\langle \mathbf{x} | \hat{C}(\tau) | g(0) \rangle}{\langle \mathbf{x} | \hat{K}_0(\tau) | g(0) \rangle} &= \frac{\langle \mathbf{x} | \hat{C}(\tau) | g(0) \rangle}{f(\tau) \langle \mathbf{x} | g(\tau) \rangle} \stackrel{(2.37)}{=} \frac{\left(\hbar \partial_\tau f(\tau) + \hat{H}_x f(\tau) \right) \langle \mathbf{x} | g(\tau) \rangle}{f(\tau) \langle \mathbf{x} | g(\tau) \rangle} \\
 &= -\hbar \partial_\tau \ln f - \frac{\hbar}{2} \left[{}^t \partial_\tau \mathbf{q} \Gamma(\mathbf{x} - \mathbf{q}(\tau)) + {}^t (\mathbf{x} - \mathbf{q}(\tau)) \Gamma \partial_\tau \mathbf{q} \right] - i \left[{}^t \partial_\tau \mathbf{q} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{q}(\tau)) - {}^t \mathbf{p} \cdot \partial_\tau \mathbf{q} \right] \\
 &\quad + \frac{\hbar}{2m} \left[-\hbar^2 \text{Sp}(\Gamma) - {}^t \mathbf{p} \cdot \mathbf{p} - i \hbar^2 {}^t \mathbf{p} \Gamma(\mathbf{x} - \mathbf{q}(\tau)) \right] \\
 &\quad + \frac{\hbar}{2m} \left[-i \hbar^2 {}^t (\mathbf{x} - \mathbf{q}(\tau)) \Gamma \mathbf{p} + \hbar^2 {}^t (\mathbf{x} - \mathbf{q}(\tau)) \Gamma^2 (\mathbf{x} - \mathbf{q}(\tau)) \right] - \hbar V(\mathbf{x}) \quad .
 \end{aligned} \tag{2.38}$$

Im Mittel über einen zeitabhängigen kohärenten Zustand soll dieser Quotient aus Gleichung (2.38) verschwinden, wie in [3] gefordert wird. Dazu wendet man das Gauß'sche Mittel an,

$$\langle h(\mathbf{q}) \rangle = \frac{\sqrt{|\det[\Gamma]|}}{2^N} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-t[\mathbf{x}-\mathbf{q}]\Gamma[\mathbf{x}-\mathbf{q}]} h(\mathbf{x}) \, d\mathbf{x} \quad . \tag{2.39}$$

Dadurch verschwinden alle Terme, die linear in $[\mathbf{x} - \mathbf{q}(\tau)]$ sind (vgl. Anhang A) und man erhält eine Differentialgleichung für $f(\tau)$, die sich wie folgt lösen lässt:

$$f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \tau) = e^{-\int_0^\tau \frac{1}{2m} {}^t \mathbf{p} \cdot \mathbf{p} + \frac{\hbar^2}{4m} \text{Sp}(\Gamma) + \langle V(\mathbf{q}) \rangle - \frac{i}{\hbar} {}^t \mathbf{p} \cdot \partial_{\tau'} \mathbf{q} \, d\tau'} \tag{2.40}$$

Mit dem Gauß'schen Mittel wurde erreicht, dass die Terme nullter und zweiter Ordnung verschwinden. Um nun alle Abweichungen bis zur zweiten Ordnung zu beseitigen, müssen noch die linearen Terme versorgt werden, was auf folgende Differentialgleichungen für Ort und Impuls führt:

$$\partial_\tau \mathbf{q} = -\Gamma^{-1} \langle \nabla V(\mathbf{q}) \rangle \quad , \tag{2.41}$$

$$\partial_\tau \mathbf{p} - \frac{\hbar^2}{m} \Gamma \mathbf{p} \quad . \tag{2.42}$$

Während die Differentialgleichung für den Ort (2.41) vom Potential abhängt, lässt sich die für den Impuls (2.42) direkt analytisch lösen,

$$\mathbf{p}(\tau) = e^{-\frac{\hbar^2}{m} \Gamma \tau} \mathbf{p}(0) \quad . \tag{2.43}$$

Pavel Frantsuzov, Arnold Neumaier und Vladimir A. Mandelshtam [14, 15] konnten zeigen, dass es geschickt ist, für die nullte Ordnung der Boltzmannreihe eine hermitesche Form zu wählen. Diese wird wie folgt konstruiert:

$$\hat{K}_0^{\text{hermitsch}}(2\tau) = \hat{K}_0(\tau) \hat{K}_0^\dagger(\tau) \quad . \tag{2.44}$$

Um diesen zu berechnen, wird die Identität in Form eines Integrals über die Basis in Gaußzuständen eingefügt. Man erhält:

$$\hat{K}_0^{\text{hermitsch}}(2\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2W(\tau)} |g(\tau)\rangle \langle g(\tau)| \frac{d\mathbf{q}_0 d\mathbf{p}_0}{(2\pi\hbar)^N} \quad (2.45)$$

mit

$$\begin{aligned} W(\tau) &= -\frac{1}{2} \ln f(\tau) \cdot \overline{f(\tau)} \\ &= \frac{1}{4\hbar^2} {}^t\mathbf{p}_0 \Gamma^{-1} \left[1 - e^{-2\frac{\hbar^2}{m}\Gamma\tau} \right] \mathbf{p}_0 + \frac{\hbar^2}{4m} \text{Sp}(\Gamma) \tau + \int_0^\tau \langle V(\mathbf{q}(\tau')) \rangle d\tau' \quad . \end{aligned} \quad (2.46)$$

Damit lässt sich nun der Propagator für die nullte Ordnung des Boltzmann-Operators berechnen,

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{x}' | \hat{K}_0(\tau) | \mathbf{x} \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2W(\frac{\tau}{2})} \langle \mathbf{x}' | g\left(\frac{\tau}{2}\right) \rangle \langle g\left(\frac{\tau}{2}\right) | \mathbf{x} \rangle \frac{d\mathbf{q}_0 d\mathbf{p}_0}{(2\pi\hbar)^N} \\ &= \sqrt{2^N} \det[\Gamma] \sqrt{\det \left[\left[1 - e^{-\frac{\hbar^2}{m}\Gamma\tau} \right]^{-1} \right]} e^{-\frac{1}{4} {}^t[\mathbf{x}' - \mathbf{x}] \Gamma \coth\left(\frac{\hbar^2}{2m}\Gamma\tau\right) [\mathbf{x}' - \mathbf{x}]} e^{-\frac{\hbar^2}{4m} \text{Sp}(\Gamma)\tau} \\ &\quad \int_{-\infty}^{\infty} e^{-{}^t[\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{q}(\frac{\tau}{2})] \Gamma [\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{q}(\frac{\tau}{2})]} e^{-2 \int_0^{\frac{\tau}{2}} \langle V(\mathbf{q}(\tau')) \rangle d\tau'} \frac{d\mathbf{q}_0}{(2\pi)^N} \quad . \end{aligned} \quad (2.47)$$

Dabei wurde die Abkürzung $\bar{\mathbf{x}} = \frac{\mathbf{x} + \mathbf{x}'}{2}$ zur kompakten Notation eingeführt.

2.3.2. Erste und höhere Ordnungen des Propagators

Nun ist das Ziel die Terme höherer Ordnung aus der Reihenentwicklung (2.33) zu berechnen. Dazu muss die Ortsdarstellung des Korrektur-Operators bestimmt werden,

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{x}' | \hat{C}(\tau) | \mathbf{x} \rangle &= \langle \mathbf{x}' | \left(-\hbar\partial_\tau - \hat{H} \right) \hat{K}_0(\tau) | \mathbf{x} \rangle = -\hbar \left(\partial_\tau - \hat{H}_{\mathbf{x}'} \right) \langle \mathbf{x}' | \hat{K}_0(\tau) | \mathbf{x} \rangle \\ &= \hbar \frac{\det[\Gamma] \sqrt{2^N}}{\sqrt{\det \left[1 - e^{-\frac{\hbar^2}{m}\Gamma\tau} \right]}} e^{-\frac{1}{4} {}^t[\mathbf{x}' - \mathbf{x}] \Gamma \coth\left(\frac{\hbar^2}{2m}\Gamma\tau\right) [\mathbf{x}' - \mathbf{x}]} e^{-\frac{\hbar^2}{4m} \text{Sp}(\Gamma)\tau} \\ &\quad \int_{-\infty}^{\infty} \Delta V e^{-{}^t[\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{q}(\frac{\tau}{2})] \Gamma [\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{q}(\frac{\tau}{2})]} e^{-2 \int_0^{\frac{\tau}{2}} \langle V(\mathbf{q}(\tau')) \rangle d\tau'} \frac{d\mathbf{q}_0}{(2\pi)^N} \quad . \end{aligned} \quad (2.48)$$

mit

$$\begin{aligned}
 \Delta V = & -\frac{\hbar^2}{4m} \text{Sp}(\Gamma) + \frac{\hbar^2}{2m} {}^t [\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{q} \left(\frac{\tau}{2} \right)] \Gamma^2 [\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{q} \left(\frac{\tau}{2} \right)] \\
 & + \frac{\hbar^2}{2m} {}^t [\mathbf{x}' - \mathbf{x}] \Gamma \coth \left(\frac{\hbar^2}{2m} \Gamma \tau \right) [\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{q} \left(\frac{\tau}{2} \right)] + \frac{\hbar^2}{8m} {}^t [\mathbf{x}' - \mathbf{x}] \Gamma^2 [\mathbf{x}' - \mathbf{x}] \quad (2.49) \\
 & + {}^t [\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{q} \left(\frac{\tau}{2} \right)] \langle \nabla V \left(\mathbf{q} \left(\frac{\tau}{2} \right) \right) \rangle + \langle V \left(\mathbf{q} \left(\frac{\tau}{2} \right) \right) \rangle - V(\mathbf{x}') \quad .
 \end{aligned}$$

Zur einfacheren Notation wird noch der reduzierte Korrektur-Operator in Einheiten von \hbar wie folgt definiert:

$$\hat{C}^* = \frac{1}{\hbar} \hat{C} \quad . \quad (2.50)$$

Um nun eine Formel für die höheren Ordnungen zu erhalten, betrachtet man Gleichung (2.37) unter Verwendung von (2.35) und (2.7).

$$\partial_\tau \hat{K}_0 = -\frac{\hat{H}}{\hbar} \hat{K}_0 - \frac{1}{\hbar} \hat{C} \stackrel{(2.50)}{=} -\frac{\hat{H}}{\hbar} \hat{K}_0 - \hat{C}^* \quad . \quad (2.51)$$

Dies entspricht mathematisch einem Cauchy-Problem mit Anfangswertbedingung (2.35) und $\tau_0 = 0$. Dafür lässt sich folgende formale Lösung finden:

$$\begin{aligned}
 \hat{K}_0(\tau) = & e^{-\frac{\hat{H}}{\hbar}(\tau-\tau_0)} \hat{K}_0(\tau_0) - \int_0^\tau e^{\frac{\hat{H}}{\hbar}(\tau-t)} \hat{C}^*(t) dt \\
 \stackrel{(2.35), \tau_0=0}{\stackrel{(2.7)}{=} } & \hat{K}(\tau) - \int_0^\tau \hat{K}(\tau-t) \hat{C}^*(t) dt \quad . \quad (2.52)
 \end{aligned}$$

Wendet man nun die Reihenentwicklung (2.33) auf (2.52) an, so erhält man die Bedingung

$$0 = \sum_{i=0} \left\{ \hat{K}_{i+1}(\tau) - \int_0^\tau \hat{K}_i(\tau-t) \hat{C}^*(t) dt \right\} \quad . \quad (2.53)$$

Zhang und Pollak [16] konnten zeigen, dass das i -te Folgenglied der Reihenentwicklung des Boltzmann-Operators von der Ordnung \hat{C}^i ist. Dadurch muss jeder Summand in (2.53) für sich verschwinden. Damit erhält man eine Rekursionsvorschrift,

$$\hat{K}_{i+1}(\tau) = \int_0^\tau \hat{K}_i(\tau-t) \hat{C}^*(t) dt \quad . \quad (2.54)$$

Somit lassen sich alle Terme höherer Ordnung berechnen.

2.4. Die Reihenentwicklung der Zustandssumme

Die Zustandssumme lässt sich nach (2.6) und (2.33) in der Ordnung des jeweiligen Propagators bestimmen,

$$Z_n(\tau) = \text{Sp} \left(\hat{K}^n(\tau) \right) = \text{Sp} \left(\sum_{i=0}^n \hat{K}_i(\tau) \right) = \sum_{i=0}^n \text{Sp} \left(\hat{K}_i(\tau) \right) \quad . \quad (2.55)$$

So ergibt sich die Zustandssumme in nullter Ordnung aus dem Propagator in Gleichung (2.47) zu

$$\begin{aligned} Z_0(\tau) &= \text{Sp} \left(\hat{K}_0(\tau) \right) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_0(\tau) | \mathbf{x} \rangle \, d\mathbf{x} \\ &= \sqrt{\det[\Gamma]} \sqrt{\det \left[\left[1 - e^{-\frac{\hbar^2}{m} \Gamma \tau} \right]^{-1} \right]} e^{-\frac{\hbar^2}{4m} \text{Sp}(\Gamma) \tau} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2 \int_0^{\frac{\tau}{2}} \langle V(\mathbf{q}(\tau')) \rangle \, d\tau'} \frac{d\mathbf{q}_0}{\sqrt{(2\pi)^N}} \quad . \end{aligned} \quad (2.56)$$

3. Abstände in der Quantenmechanik

Bei vielen physikalischen Anwendungen in der Physik ist es wichtig, den Abstand oder die Position in einem Potential von Teilchen zu bestimmen. In der Quantenmechanik wird die exakte Position aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation zugunsten von Erwartungswerten ersetzt. Diese geben an, wo das Teilchen mit großer Wahrscheinlichkeit zu finden ist.

3.1. Der Abstands-Operator zum Minimum eines Potentials für Systeme mit einem Teilchen

Um den erwarteten Abstand eines quantenmechanischen Teilchens um das Minimum eines Potentials zu ermitteln, wird der Abstands-Operator in Ortsdarstellung verwendet. Er besitzt die Form

$$\langle \mathbf{x}' | \hat{O}(\mathbf{r}_0) | \mathbf{x} \rangle = |\mathbf{x} - \mathbf{r}_0| \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \quad . \quad (3.1)$$

Dabei ist \mathbf{r}_0 der Ort des Minimums des Potentials.

3.2. Abstandserwartungswert unter Verwendung des Boltzmann-Operators

Um in einem thermodynamischen System Erwartungswerte zu berechnen, wird die Eigenschaft der Dichtematrix $\hat{\rho}$ in (2.3) verwendet. Drückt man diese durch den Boltzmann-Operator wie in Gleichung (2.11) aus, so erhält man für den mittleren Abstand

$$\langle \hat{O}(\mathbf{r}_0) \rangle = \frac{\text{Sp} \left(\hat{K}(\beta) \hat{O}(\mathbf{r}_0) \right)}{\text{Sp} \left(\hat{K}(\beta) \right)} \quad . \quad (3.2)$$

3.3. Anwendung der Gauß'schen Näherung auf die Berechnung des Abstandserwartungswerts

Wenn man nun diese Rechnung in der Gauß'schen Näherung durchführen möchte, muss der Boltzmann-Operator durch den Propagator der Näherung ausgedrückt werden. Dazu

3. Abstände in der Quantenmechanik

wird der Propagator der nullten Ordnung (2.47) verwendet, um mit dem dazugehörigen Korrektur-Operator in Ortsdarstellung (2.48) die weiteren Propagatoren zu berechnen.

$$\begin{aligned}
\langle \hat{O}(\mathbf{r}_0) \rangle (\tau) &= \frac{\sum_{i=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_i(\tau) | \mathbf{x}' \rangle \langle \mathbf{x}' | \hat{O}(\mathbf{r}_0) | \mathbf{x} \rangle d\mathbf{x}' d\mathbf{x}}{\sum_{i=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_i(\tau) | \mathbf{x} \rangle d\mathbf{x}} \\
&= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_0(\tau) | \mathbf{x}' \rangle \langle \mathbf{x}' | \hat{O}(\mathbf{r}_0) | \mathbf{x} \rangle d\mathbf{x}' d\mathbf{x}}{\int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_0(\tau) | \mathbf{x} \rangle d\mathbf{x} + \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\tau} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_0(\tau-t) | \mathbf{x}' \rangle \langle \mathbf{x}' | \hat{C}^*(t) | \mathbf{x} \rangle d\mathbf{x}' dt d\mathbf{x} + \dots} \\
&+ \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\tau} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_0(\tau-t) | \mathbf{x}'' \rangle \langle \mathbf{x}'' | \hat{C}^*(t) | \mathbf{x}' \rangle \langle \mathbf{x}' | \hat{O}(\mathbf{r}_0) | \mathbf{x} \rangle d\mathbf{x}'' dt d\mathbf{x}' d\mathbf{x}}{\int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_0(\tau) | \mathbf{x} \rangle d\mathbf{x} + \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\tau} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_0(\tau-t) | \mathbf{x}' \rangle \langle \mathbf{x}' | \hat{C}^*(t) | \mathbf{x} \rangle d\mathbf{x}' dt d\mathbf{x} + \dots} \\
&+ \dots
\end{aligned} \tag{3.3}$$

Diese Entwicklung in der Ordnung des Propagators lässt sich auch nach einer Ordnung n abbrechen. Die abgebrochene Entwicklung lautet:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{O}(\mathbf{r}_0) \rangle_n (\tau) &= \frac{\sum_{i=0}^n \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_i(\tau) | \mathbf{x}' \rangle \langle \mathbf{x}' | \hat{O}(\mathbf{r}_0) | \mathbf{x} \rangle d\mathbf{x}' d\mathbf{x}}{\sum_{i=0}^n \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_i(\tau) | \mathbf{x} \rangle d\mathbf{x}} \\
&= \frac{\sum_{i=0}^n \langle \hat{O}_{\hat{K}_i}(\mathbf{r}_0) \rangle (\tau)}{\sum_{i=0}^n \langle Z_{\hat{K}_i} \rangle (\tau)} .
\end{aligned} \tag{3.4}$$

Dies ergibt explizit für die nullte Ordnung

$$\begin{aligned}
\langle \hat{O}(\mathbf{r}_0) \rangle_0 (\tau) &= \frac{\sum_{i=0}^0 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_i(\tau) | \mathbf{x}' \rangle \langle \mathbf{x}' | \hat{O}(\mathbf{r}_0) | \mathbf{x} \rangle d\mathbf{x}' d\mathbf{x}}{\sum_{i=0}^1 \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_i(\tau) | \mathbf{x} \rangle d\mathbf{x}} \\
&= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_0(\tau) | \mathbf{x}' \rangle \langle \mathbf{x}' | \hat{O}(\mathbf{r}_0) | \mathbf{x} \rangle d\mathbf{x}' d\mathbf{x}}{\int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_0(\tau) | \mathbf{x} \rangle d\mathbf{x}} \\
&= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_0(\tau) | \mathbf{x}' \rangle |\mathbf{x} - \mathbf{r}_0| \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') d\mathbf{x}' d\mathbf{x}}{\int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_0(\tau) | \mathbf{x} \rangle d\mathbf{x}} .
\end{aligned} \tag{3.5}$$

und für die erste Ordnung

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{O}(\mathbf{r}_0) \rangle_1(\tau) &= \frac{\sum_{i=0}^1 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_i(\tau) | \mathbf{x}' \rangle \langle \mathbf{x}' | \hat{O}(\mathbf{r}_0) | \mathbf{x} \rangle d\mathbf{x}' d\mathbf{x}}{\sum_{i=0}^1 \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_i(\tau) | \mathbf{x} \rangle d\mathbf{x}} \\
 &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_0(\tau) | \mathbf{x}' \rangle \langle \mathbf{x}' | \hat{O}(\mathbf{r}_0) | \mathbf{x} \rangle d\mathbf{x}' d\mathbf{x}}{\int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_0(\tau) | \mathbf{x} \rangle d\mathbf{x} + \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\tau} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_0(\tau-t) | \mathbf{x}' \rangle \langle \mathbf{x}' | \hat{C}^*(t) | \mathbf{x} \rangle d\mathbf{x}' dt d\mathbf{x}} \\
 &+ \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_1(\tau) | \mathbf{x}' \rangle \langle \mathbf{x}' | \hat{O}(\mathbf{r}_0) | \mathbf{x} \rangle d\mathbf{x}' d\mathbf{x}}{\int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_0(\tau) | \mathbf{x} \rangle d\mathbf{x} + \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\tau} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_0(\tau-t) | \mathbf{x}' \rangle \langle \mathbf{x}' | \hat{C}^*(t) | \mathbf{x} \rangle d\mathbf{x}' dt d\mathbf{x}} \\
 &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_0(\tau) | \mathbf{x}' \rangle \langle \mathbf{x}' | \hat{O}(\mathbf{r}_0) | \mathbf{x} \rangle d\mathbf{x}' d\mathbf{x}}{\int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_0(\tau) | \mathbf{x} \rangle d\mathbf{x} + \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\tau} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_0(\tau-t) | \mathbf{x}' \rangle \langle \mathbf{x}' | \hat{C}^*(t) | \mathbf{x} \rangle d\mathbf{x}' dt d\mathbf{x}} \\
 &+ \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\tau} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_0(\tau-t) | \mathbf{x}'' \rangle \langle \mathbf{x}'' | \hat{C}^*(t) | \mathbf{x}' \rangle \langle \mathbf{x}' | \hat{O}(\mathbf{r}_0) | \mathbf{x} \rangle d\mathbf{x}'' dt d\mathbf{x}' d\mathbf{x}}{\int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_0(\tau) | \mathbf{x} \rangle d\mathbf{x} + \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\tau} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_0(\tau-t) | \mathbf{x}' \rangle \langle \mathbf{x}' | \hat{C}^*(t) | \mathbf{x} \rangle d\mathbf{x}' dt d\mathbf{x}} \\
 &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_0(\tau) | \mathbf{x}' \rangle | \mathbf{x} - \mathbf{r}_0 | \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') d\mathbf{x}' d\mathbf{x}}{\int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_0(\tau) | \mathbf{x} \rangle d\mathbf{x} + \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\tau} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_0(\tau-t) | \mathbf{x}' \rangle \langle \mathbf{x}' | \hat{C}^*(t) | \mathbf{x} \rangle d\mathbf{x}' dt d\mathbf{x}} \\
 &+ \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\tau} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_0(\tau-t) | \mathbf{x}'' \rangle \langle \mathbf{x}'' | \hat{C}^*(t) | \mathbf{x}' \rangle | \mathbf{x} - \mathbf{r}_0 | \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') d\mathbf{x}'' dt d\mathbf{x}' d\mathbf{x}}{\int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_0(\tau) | \mathbf{x} \rangle d\mathbf{x} + \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\tau} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_0(\tau-t) | \mathbf{x}' \rangle \langle \mathbf{x}' | \hat{C}^*(t) | \mathbf{x} \rangle d\mathbf{x}' dt d\mathbf{x}} \quad .
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

3.4. Der Ortsoperator zum Minimum eines Potentials für Systeme mit einem Teilchen

Um den Erwartungswert für den Ort eines Teilchens bezüglich des Minimums eines Potentials zu berechnen, wird der verschobene Ortsoperator verwendet. Er besitzt in Ortsdarstellung die Form

$$\langle \mathbf{x}' | \hat{q}(\mathbf{r}_0) | \mathbf{x} \rangle = (\mathbf{x} - \mathbf{r}_0) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \quad . \tag{3.7}$$

Er besitzt die Eigenschaft, dass er für Wellenfunktionen von Potentials, die symmetrisch in \mathbf{r}_0 sind, den Erwartungswert \mathbf{r}_0 besitzt. Dies wird später verwendet, um das Ergebnis der numerischen Rechnung zu überprüfen und beurteilen.

4. Der harmonische Oszillator

Der harmonische Oszillator ist eines der wichtigsten Modellpotentiale. Zum einen ist es das Potential mit der niedrigsten Ordnung, mit dem sich ein Minimum simulieren lässt, zum anderen besitzt es in der Quantenmechanik eine analytische Lösung und auch thermodynamische Größen lassen sich berechnen. Auch lässt sich für die Näherung mit Gaußfunktionen eine feste Breite finden, mit der der Propagator exakt die quantenmechanische Entwicklung beschreibt.

4.1. Mathematische Beschreibung

Das Potential eines N -dimensionalen harmonischen Oszillators besitzt folgende Form:

$$V(\mathbf{x}) = \frac{m}{2} {}^t \mathbf{x} \kappa \mathbf{x} \quad . \quad (4.1)$$

Dabei werden zur weiteren Behandlung folgende Bedingungen vorausgesetzt:

- Symmetrie

$$\kappa = {}^t \kappa \quad . \quad (4.2)$$

- Die Matrix κ muss sich in derselben Basis diagonalisieren lassen wie die Breitenmatrix Γ , woraus folgt:

$$[\kappa, \Gamma] = 0 \quad . \quad (4.3)$$

- Wird für den harmonischen Oszillator ein geeignetes Basissystem gewählt, sodass er entkoppelt, so gilt für die Diagonalelemente

$$\kappa'_i = \omega_i^2 \quad . \quad (4.4)$$

Somit nimmt der Hamiltonoperator (2.13) in Ortsdarstellung folgende Form an:

$$\hat{H}_x = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_x + V(\mathbf{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_x + \frac{m}{2} {}^t \mathbf{x} \kappa \mathbf{x} \quad . \quad (4.5)$$

Da der harmonische Oszillator sein Minimum bei $\mathbf{x} = 0$ hat, wird im Folgenden der Abstands-Operator mit $\hat{O} = \hat{O}(0)$ abgekürzt.

4.2. Analytische Behandlung der Zustandssumme des eindimensionalen harmonischen Oszillators

Um die Zustandssumme des harmonischen Oszillators zu bilden, müssen erst die Energieniveaus berechnet werden. Dazu löst man die stationäre Schrödinger-Gleichung mit $n \in \mathbb{N}_0$

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \quad (4.6)$$

und erhält folgende Energien:

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad . \quad (4.7)$$

Als Eigenfunktionen erhält man

$$\langle x | n \rangle = \psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) e^{-\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} x^2} \quad , \quad (4.8)$$

wobei $H_n(x)$ für das Hermite-Polynom vom Grad n steht.

Nach der statistischen Mechanik ist die Zustandssumme über ein kanonisches Ensemble mit den Energien E_i wie folgt definiert:

$$Z(\beta) = \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})} = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad . \quad (4.9)$$

Um abschätzen zu können, mit welcher Wahrscheinlichkeit das System im Grundzustand zu finden ist, betrachtet man das Verhältnis der Besetzungswahrscheinlichkeit der angeregten Zustände zu der des Grundzustands. Die Besetzungswahrscheinlichkeit eines kanonischen Zustands des harmonischen Oszillators kann aus (2.4) abgelesen werden und ergibt sich zu

$$p_n = \frac{e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})}}{Z(\beta)} = e^{-\beta\hbar\omega n} (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \quad . \quad (4.10)$$

Somit beträgt das Verhältnis zum Grundzustand

$$\frac{\sum_{i=n}^{\infty} p_n}{p_0} = \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} - 1 \xrightarrow{\beta \rightarrow \infty} 0 \quad . \quad (4.11)$$

Das System befinden sich also beim Temperaturnullpunkt im Grundzustand.

4.3. Berechnung der Operatoren für den harmonischen Oszillator in Gauß'scher Näherung

Als nächstes müssen der Propagator und der Korrektur-Operator in Ortsdarstellung für den harmonischen Oszillator berechnet werden. Dazu soll zuerst die Ortstrajektorie

4.3. Berechnung der Operatoren für den harmonischen Oszillator in Gauß'scher Näherung

(2.41) bestimmt werden. Das harmonische Mittel des Gradienten des Potentials muss dazu bestimmt werden. Dazu wird das Potential zuerst diagonalisiert und nach der Bildung des Gradienten werden die Regeln für das Gauß'sche Mittel angewendet,

$$\langle \nabla V(\mathbf{q}) \rangle = m\kappa \mathbf{q} \quad . \quad (4.12)$$

Somit erhält man eine analytisch lösbare Form für die Differentialgleichung mit folgender Lösung:

$$\partial_\tau \mathbf{q} = -m\Gamma^{-1}\kappa \mathbf{q} \quad (4.13)$$

$$\Rightarrow \mathbf{q}(\tau) = e^{-m\Gamma^{-1}\kappa\tau} \mathbf{q}_0 \quad . \quad (4.14)$$

Schließlich wird das harmonische Mittel des Potentials benötigt. Dazu werden die Rechenregeln für das harmonische Mittel angewandt und ein Gaußintegral muss durch Diagonalisieren berechnet werden,

$$\langle V(\mathbf{q}) \rangle = G \left[\frac{m}{2} {}^t \mathbf{x} \kappa \mathbf{x} \right] (\mathbf{z}) = \frac{m}{2^{N+1}} \left(\frac{\det [\kappa]}{\det [\Gamma]} + 2^N {}^t \mathbf{q} \kappa \mathbf{q} \right) \quad . \quad (4.15)$$

Nun, da wir die Trajektorie für $\mathbf{q}(\tau)$ (4.14) und einen Ausdruck für das harmonische Mittel des Potentials haben, lässt sich die τ' -Integration im Propagator und der Ortsdarstellung des Korrektur-Operators ausführen. Dabei muss wieder ein Gaußintegral ausgeführt werden. In Verwendung mit der Voraussetzung, dass Γ und κ vertauschen (4.3), erhält man

$$\begin{aligned} \int_0^{\frac{\tau}{2}} \langle V(\mathbf{q}(\tau')) \rangle d\tau' &= \int_0^{\frac{\tau}{2}} \frac{m}{2^{N+1}} \left(\frac{\det [\kappa]}{\det [\Gamma]} + 2^N {}^t \mathbf{q}(\tau') \kappa \mathbf{q}(\tau') \right) d\tau' \\ &= \frac{m}{2^{N+2}} \frac{\det [\kappa]}{\det [\Gamma]} \tau + \frac{1}{4} {}^t \mathbf{q}_0 \left[\Gamma - \Gamma e^{-m\Gamma^{-1}\kappa\tau} \right] \mathbf{q}_0 \quad . \end{aligned} \quad (4.16)$$

Mit den Gleichungen (4.14) und (4.16) lässt sich nun der Propagator in nullter Ordnung aus Gleichung (2.47) für den harmonischen Oszillator komplett berechnen. Dazu

4. Der harmonische Oszillator

muss wieder diagonalisiert und ein Gaußintegral berechnet werden,

$$\begin{aligned}
& \langle \mathbf{x}' | \hat{K}_0(\tau) | \mathbf{x} \rangle \\
&= \sqrt{2^N} \det[\Gamma] \sqrt{\det \left[\left[1 - e^{-\frac{\hbar^2}{m} \Gamma \tau} \right]^{-1} \right]} e^{-\frac{1}{4} {}^t [\mathbf{x}' - \mathbf{x}] \Gamma \coth \left(\frac{\hbar^2}{2m} \Gamma \tau \right) [\mathbf{x}' - \mathbf{x}]} e^{-\frac{\hbar^2}{4m} \text{Sp}(\Gamma) \tau} \\
& \quad e^{-\frac{m}{2^{N+1}} \frac{\det[\kappa]}{\det[\Gamma]} \tau} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-{}^t \left[\bar{\mathbf{x}} - e^{-m\Gamma^{-1}\kappa\frac{\tau}{2}} \mathbf{q}_0 \right] \Gamma \left[\bar{\mathbf{x}} - e^{-m\Gamma^{-1}\kappa\frac{\tau}{2}} \mathbf{q}_0 \right]} e^{-\frac{1}{2} {}^t \mathbf{q}_0 \left[\Gamma - \Gamma e^{-m\Gamma^{-1}\kappa\tau} \right] \mathbf{q}_0} \frac{d\mathbf{q}_0}{(2\pi)^N} \\
&= \frac{\sqrt{\det[\Gamma]}}{\sqrt{\pi^N}} \frac{e^{-\frac{m}{2^{N+1}} \frac{\det[\kappa]}{\det[\Gamma]} \tau} e^{-\frac{\hbar^2}{4m} \text{Sp}(\Gamma) \tau}}{\sqrt{\det \left[1 - e^{-\frac{\hbar^2}{m} \Gamma \tau} \right] \det \left[1 + e^{-m\Gamma^{-1}\kappa\tau} \right]}} \\
& \quad \cdot e^{-\frac{1}{4} {}^t [\mathbf{x}' - \mathbf{x}] \Gamma \coth \left(\frac{\hbar^2}{2m} \Gamma \tau \right) [\mathbf{x}' - \mathbf{x}]} e^{-{}^t \bar{\mathbf{x}} \Gamma \tanh \left(\frac{m}{2} \Gamma^{-1} \kappa \tau \right) \bar{\mathbf{x}}}
\end{aligned} \tag{4.17}$$

Um die Zustandssumme der nullten Ordnung aus dem Propagator zu erhalten, wird die Spur gebildet.

$$\begin{aligned}
Z_0(\tau) &= \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_0(\tau) | \mathbf{x} \rangle d\mathbf{x} \\
&= \frac{e^{-\frac{m}{2^{N+1}} \frac{\det[\kappa]}{\det[\Gamma]} \tau} e^{-\frac{\hbar^2}{4m} \text{Sp}(\Gamma) \tau}}{\sqrt{\det \left[1 - e^{-\frac{\hbar^2}{m} \Gamma \tau} \right] \det \left[1 + e^{-m\Gamma^{-1}\kappa\tau} \right] \det \left[\tanh \left(\frac{m}{2} \Gamma^{-1} \kappa \tau \right) \right]}} .
\end{aligned} \tag{4.18}$$

Wertet man die Zustandssumme für ein eindimensionales System aus, so kann man durch Einsetzen von

$$\Gamma = \frac{m\omega}{\hbar} \tag{4.19}$$

das Ergebnis aus Gleichung (4.9) erhalten. Somit beschreibt der Propagator für dieses Γ das System exakt.

Jetzt soll noch der Korrektur-Operator aufgestellt werden. Dieser lässt sich aufgrund des ΔV -Terms nicht so geschickt integrieren, weshalb diese Integration numerisch aus-

geführt wird,

$$\begin{aligned}
 & \langle \mathbf{x}' | \hat{C}^*(\tau) | \mathbf{x} \rangle \\
 &= \sqrt{2^N} \det[\Gamma] \sqrt{\det \left[\left[1 - e^{-\frac{\hbar^2}{m} \Gamma \tau} \right]^{-1} \right]} e^{-\frac{1}{4} {}^t[\mathbf{x}' - \mathbf{x}] \Gamma \coth \left(\frac{\hbar^2}{2m} \Gamma \tau \right) [\mathbf{x}' - \mathbf{x}]} e^{-\frac{\hbar^2}{4m} \text{Sp}(\Gamma) \tau} \\
 & e^{-\frac{m}{2^{N+1}} \frac{\det[\kappa]}{\det[\Gamma]} \tau} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta V e^{-{}^t[\bar{\mathbf{x}} - e^{-m\Gamma^{-1}\kappa\frac{\tau}{2}} \mathbf{q}_0] \Gamma [\bar{\mathbf{x}} - e^{-m\Gamma^{-1}\kappa\frac{\tau}{2}} \mathbf{q}_0]} e^{-\frac{1}{2} {}^t \mathbf{q}_0 [\Gamma - \Gamma e^{-m\Gamma^{-1}\kappa\tau}] \mathbf{q}_0} \frac{d\mathbf{q}_0}{(2\pi)^N}
 \end{aligned} \tag{4.20}$$

mit

$$\begin{aligned}
 \Delta V &= -\frac{\hbar^2}{4m} \text{Sp}(\Gamma) + \frac{\hbar^2}{2m} {}^t[\bar{\mathbf{x}} - e^{-m\Gamma^{-1}\kappa\frac{\tau}{2}} \mathbf{q}_0] \Gamma^2 [\bar{\mathbf{x}} - e^{-m\Gamma^{-1}\kappa\frac{\tau}{2}} \mathbf{q}_0] \\
 &+ \frac{\hbar^2}{2m} {}^t[\mathbf{x}' - \mathbf{x}] \Gamma \coth \left(\frac{\hbar^2}{2m} \Gamma \tau \right) [\bar{\mathbf{x}} - e^{-m\Gamma^{-1}\kappa\frac{\tau}{2}} \mathbf{q}_0] + \frac{\hbar^2}{8m} {}^t[\mathbf{x}' - \mathbf{x}] \Gamma^2 [\mathbf{x}' - \mathbf{x}] \\
 &+ {}^t[\bar{\mathbf{x}} - e^{-m\Gamma^{-1}\kappa\frac{\tau}{2}} \mathbf{q}_0] m \kappa [e^{-m\Gamma^{-1}\kappa\frac{\tau}{2}} \mathbf{q}_0] + \frac{m}{2^{N+1}} \left(\frac{\det[\kappa]}{\det[\Gamma]} + 2^N {}^t[e^{-m\Gamma^{-1}\kappa\frac{\tau}{2}} \mathbf{q}_0] \kappa [e^{-m\Gamma^{-1}\kappa\frac{\tau}{2}} \mathbf{q}_0] \right) \\
 &- \frac{m}{2} {}^t \mathbf{x}' \kappa \mathbf{x}' .
 \end{aligned} \tag{4.21}$$

4.4. Analytische Berechnung des Abstandserwartungswerts für den Grundzustand

Um den Erwartungswert für den Abstand zu berechnen, verwenden wir Gleichung (2.3). Damit erhalten wir

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{O} \rangle(\beta) &= \sum_{i,j} \langle \psi_j | p_i(\beta) | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \hat{O} | \psi_j \rangle \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{i,j} \langle \psi_j | p_i(\beta) | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \mathbf{x}' \rangle \langle \mathbf{x}' | \hat{O} | \mathbf{x} \rangle \langle \mathbf{x} | \psi_j \rangle d\mathbf{x}' d\mathbf{x} \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{i,j} p_i(\beta) \langle \psi_j | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \mathbf{x}' \rangle |\mathbf{x}| \delta(\mathbf{x}' - \mathbf{x}) \langle \mathbf{x} | \psi_j \rangle d\mathbf{x}' d\mathbf{x} \\
 &= \sum_i p_i(\beta) \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i(\mathbf{x})^\dagger |\mathbf{x}| \psi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} .
 \end{aligned} \tag{4.22}$$

Aus Gleichung (4.11) ist bekannt, dass für tiefe Temperaturen nur der Grundzustand

4. Der harmonische Oszillator

$n = 0$ besetzt ist. Daher gilt

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} p_i(\beta) = \begin{cases} 1 & i = 0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} , \quad (4.23)$$

und für den Abstandserwartungswert erhält man so

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \langle \hat{O} \rangle (\beta) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0(\mathbf{x})^\dagger |\mathbf{x}| \psi_0(\mathbf{x}) \, d\mathbf{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{\pi m \omega}} . \quad (4.24)$$

5. Anwendung der Gauß'schen Näherung zur numerischen Berechnung des Abstandserwartungswerts

In diesem Kapitel soll beschrieben werden, wie die Eigenschaft des Boltzmann-Operators (2.11) dazu verwendet kann, um numerisch Erwartungswerte zu berechnen, die sich nicht aus der Zustandssumme ableiten lassen. Dazu werden die Glieder des Boltzmann-Operators in nullter und erster Ordnung unter Verwendung eines CUDA-C Programms berechnet. Anschließend wird der Abstands-Operator auf den Boltzmann-Operator der jeweiligen Ordnung angewandt, der Erwartungswert durch Spurbildung berechnet und dann mit der Zustandssumme der jeweiligen Ordnung normiert (vgl. (3.2) und (3.3)).

Da es in erster Linie um das qualitative Verhalten des Verfahren geht, werden im weiteren die Masse m , die Boltzmannkonstante k_B und das Plancksche Wirkungsquantum gleich 1 gewählt. Des weiteren wird in einheitenlosen Größen gerechnet. Da zur Lösung eines mehrdimensionalen Systems aufwendige Monte-Carlo-Methoden mit langen Laufzeiten verwendet werden müssten, beschränkt sich nun diese Arbeit auf den eindimensionalen Fall. Dazu wird in den vorherigen Formeln

$$N = 1 \quad , \quad (5.1a)$$

$$\Gamma \rightarrow \Gamma \quad , \quad (5.1b)$$

$$\kappa \rightarrow \omega^2 \quad . \quad (5.1c)$$

gesetzt. Somit ergeben $\text{Sp}(x)$ und $\det[x]$ den Skalar x und können so ersetzt werden.

Da das Verhalten bei tiefen Temperaturen untersucht werden soll, wird in der Auswertung besonders auf den Temperaturbereich von 1 bis 20 geachtet.

5.1. Programmstruktur

Im Folgenden soll die Struktur des numerischen Programms erläutert werden.

5.1.1. Berechnung des diskreten Gitters

Da in der Numerik nur diskrete Probleme behandelt werden können, wird zuerst ein diskretes Gitter erstellt. Dazu werden im Ortsraum das Intervall von $[-2 : 2]$ äquidistant in 200 Intervalle mit 201 Stützstellen zerlegt. Im τ -Raum wird das Intervall $[0.000000001 : 2]$ in 5000 äquidistante Intervalle zerlegt. Dabei entspricht diese Zerlegung in τ einem Temperaturbereich von $[0.5 : 1000000000]$ in Kelvin. Der Startwert der τ -Werte sollte möglichst nahe bei 0 gewählt werden, da die Faltung später bei $\tau = 0$ startet. Dies kann leider nicht exakt verwendet werden, da es einer divergierenden Temperatur entspricht.

5.1.2. Die Operatoren in Matrixdarstellung

Im Folgenden werden alle Rechnungen unter Verwendung der CUDA-Architektur auf der Grafikkarte ausgeführt. Die Ortsdarstellung des Boltzmann-Operators in nullter Ordnung und des Korrektur-Operators werden für alle τ -Werte als 201×201 Matrizen berechnet. Dies hat den Vorteil, dass die Rechenzeit gesenkt werden kann, da die Operatoren zu Beginn einmal berechnet werden müssen. Auch liegen so etwa 90% der τ -Werte so, dass sie Temperaturen im interessanten Bereich entsprechen. Der Abstands-Operator wird, da er nicht von τ abhängt, einmal in der Ortsauflösung berechnet.

5.1.3. Berechnung höherer Ordnungen

Das Glied erster Ordnung des Boltzmann-Operators wird mit Hilfe der Rekursionsvorschrift (2.54) berechnet. Dabei werden die Matrixdarstellungen der Operatoren für jedes τ entsprechend miteinander gefaltet. Die Rechnung wird mit einer modifizierten Form der Simpsonregel durchgeführt, welche später vorgestellt wird. Dies hat den Vorteil, dass mit dem festen τ -Gitter für große τ , was kleinen Temperaturen entspricht, über sehr viele Operatoren gefaltet wird. Für große Temperaturen wäre es möglich, die Genauigkeit zu erhöhen, indem man die Operatoren für lokale, feinere τ -Gitter berechnet, was allerdings zu einem höheren Rechenaufwand führt. Dies wird zu Berechnung der erste Ordnung nicht benötigt, da zum einen die Korrektur zur nullten Ordnung für hohe Temperaturen stark abfällt, zum anderen dies nicht bei Temperaturen zum Tragen kommt, die im interessanten Bereich liegen, da hier über genügend Werte gefaltet wird. Dies könnte allerdings eine Möglichkeit sein, die Genauigkeit höherer Ordnungen zu verbessern.

5.1.4. Berechnung des Erwartungswertes

Um den Erwartungswert zu berechnen, müssen wir nach Gleichung (3.4) zuerst das x' -Ortsintegral mit dem Abstands-Operator für alle Glieder der Boltzmannreihe ausführen. Da der Abstands-Operator die Deltafunktion $\delta(x' - x)$ enthält, wird aus der Integration über den Ortsraum eine Matrixmultiplikation der Darstellungen. Aus diesem Produkt

muss nun die Spur für die Operatoren gebildet werden, wodurch man $\langle \hat{O}_{\hat{K}_i} \rangle(\tau)$ erhält. Berechnet man die Spur aus den Gliedern, so erhält man $\langle Z_{\hat{K}_i} \rangle(\tau)$. Dies wird für alle τ -Werte durchgeführt und der Erwartungswert für die nullte und die erste Ordnung nach Gleichung (3.4) berechnet.

5.2. Implementierung

Im Folgenden soll auf die Implementierung der einzelnen Operationen eingegangen werden.

5.2.1. Berechnung des diskreten Gitters

Die Gitterpunkte werden sowohl im Ortsraum als auch im τ -Raum in äquidistante Intervalle zerlegt. Die Randpunkte dieser Intervalle lassen sich berechnen durch

$$a_i = \frac{a_{\text{Endwert}} - a_{\text{Anfangswert}}}{N} \cdot i + a_{\text{Anfangswert}} \quad . \quad (5.2)$$

Dabei ist N die Anzahl der Intervalle und es gilt $i \in [0, N]$.

5.2.2. Die Operatoren in Matrixdarstellung

Bei der Berechnung der Matrixelemente konnte auf die Implementierung von Tina Mathea [6] zurückgegriffen werden. Diese beruhen auf den Gleichungen (4.17) und (4.20). Dabei wird die Integration über \mathbf{q}_0 numerisch ausgeführt, unter anderem, damit es einfacher für Probleme zu verwenden ist, bei denen der Propagator nicht numerisch lösbar ist. Die Integration wurde mit Hilfe der Simpsonregel durchgeführt,

$$\int_a^b f(x) dx \approx \frac{h}{6} \left((f(x_0) + f(x_N)) + 2 \sum_{i=0}^{N-1} f(x_i) + 4 \sum_{i=0}^{N-1} f\left(\frac{x_i + x_{i+1}}{2}\right) \right) \quad . \quad (5.3)$$

Dabei ist das Längenelement h gegeben durch

$$h = \frac{(b - a)}{N} \quad , \quad (5.4)$$

Es wird für den Propagator im Intervall $[-2, 2]$ mit 200 Stützstellen, für den Korrektur-Operator im Intervall $[-4, 4]$ mit 200 Stützstellen integriert.

5.2.3. Berechnung höherer Ordnungen

Um die höheren Ordnungen zu berechnen, werden folgende Operationen benötigt: Matrixaddition, Matrixmultiplikation, Matrixortsintegration und Matrixfaltung. Alle diese Operationen wurden zur Reduzierung der Rechenzeit in CUDA-C parallel implementiert.

Matrixaddition

Die Matrixaddition $A + B = C$ wurde kanonisch über die Addition der Komponenten der Matrizen implementiert

$$C_{ij} = A_{ij} + B_{ij} \quad . \quad (5.5)$$

Matrixmultiplikation

Die Matrixmultiplikation $A \cdot B = C$ wurde kanonisch implementiert

$$C_{ij} = \sum_{k=0}^N A_{ik} \cdot B_{kj} \quad . \quad (5.6)$$

Matrixortsintegration

Die Ortsintegration von Matrixaddition $\int AB \, da = C$ wurde als Rechteckregel implementiert:

$$C_{ij} = \sum_{k=0}^N A_{ik} \cdot B_{kj} \cdot h_a \quad (5.7)$$

mit dem Gewichtungsfaktor

$$h_a = \frac{a_{\text{Endwert}} - a_{\text{Anfangswert}}}{N} \quad . \quad (5.8)$$

Matrixfaltung

Um die Matrixfaltung $\int_0^\tau \int A(\tau - b)B(b) \, dx \, db = C$ zu berechnen, wurde die Simpsonregel für Intervalle verwendet,

$$\int_a^b f(x) \, dx \approx \frac{h}{3} \sum_{j=1}^{\frac{n}{2}} [f(x_{2j-2}) + 4f(x_{2j-1}) + f(x_{2j})] \quad . \quad (5.9)$$

Dabei ist n die Anzahl an Intervallen in $[a, b]$, wobei n gerade sein und zu einer äquidistanten Zerlegung gehören muss. Die Variable h ist das Gewichtselement mit

$$h = \frac{b - a}{N} \quad . \quad (5.10)$$

Da die Simpsonregel wie oben nur für τ -Werte anwendbar ist, die zu geraden Gitterplätzen gehören, muss eine Fallunterscheidung gemacht werden. Gilt $\tau = \tau_l$ mit l gerade,

so berechnet sich die Faltung mit

$$\begin{aligned}
 C(\tau_l) &= \int_0^{\tau_l} \int A(\tau_l - \tau_j) B(\tau_j) dx d\tau_j \\
 &= \frac{h_\tau}{3} \sum_{j=1}^{\frac{l}{2}} [A(\tau_{l-2j+2})B(\tau_{2j-2}) + 4A(\tau_{l-2j+1})B(\tau_{2j-1}) + A(\tau_{l-2j})B(\tau_{2j})] \quad .
 \end{aligned} \tag{5.11}$$

Gilt $\tau = \tau_l$ mit l ungerade, so kann diese Formel nicht angewendet werden. Gelöst wird dieses Problem, indem bis τ_{l-1} integriert wird und das letzte Intervall mit der Volumenformel für Trapeze ausgewertet wird,

$$\begin{aligned}
 C(\tau_l) &= \int_0^{\tau_l} \int A(\tau_l - \tau_j) B(\tau_j) dx d\tau_j \\
 &= \frac{h_\tau}{3} \sum_{j=1}^{\frac{l-1}{2}} [A(\tau_{l-2j+2})B(\tau_{2j-2}) + 4A(\tau_{l-2j+1})B(\tau_{2j-1}) + A(\tau_{l-2j})B(\tau_{2j})] \\
 &\quad + \frac{h_\tau}{2} [A(\tau_1)B(\tau_{l-1}) + A(\tau_0)B(\tau_l)] \quad .
 \end{aligned} \tag{5.12}$$

5.2.4. Berechnung des Erwartungswertes

Zur Berechnung der Erwartungswerte muss die Spur über den entsprechenden Operator gebildet werden. Dieser unterscheidet sich von der Spur für die darstellenden Matrizen im Ortsraum dadurch, dass er über ein Integral definiert ist, weshalb zur normalen Spurbildung von Matrizen ein Gewichtungsfaktor hinzugefügt werden muss. Somit erhält man

$$\int \langle x | \hat{A} | x \rangle dx = \sum_i A_{ii} \cdot h_x \quad . \tag{5.13}$$

5.3. Ergebnisse

Nun sollen die Ergebnisse für den numerisch berechneten Erwartungswert des Abstands in nullter und erster Ordnung diskutiert werden. Zur Überprüfung der Ergebnisse wird zusätzlich der numerisch berechnete Erwartungswert des Orts betrachtet. Dieser sollte unabhängig von verwendeten Breitenparameter sein.

5. Anwendung der Gauß'schen Näherung zur Berechnung des Abstandserwartungswerts

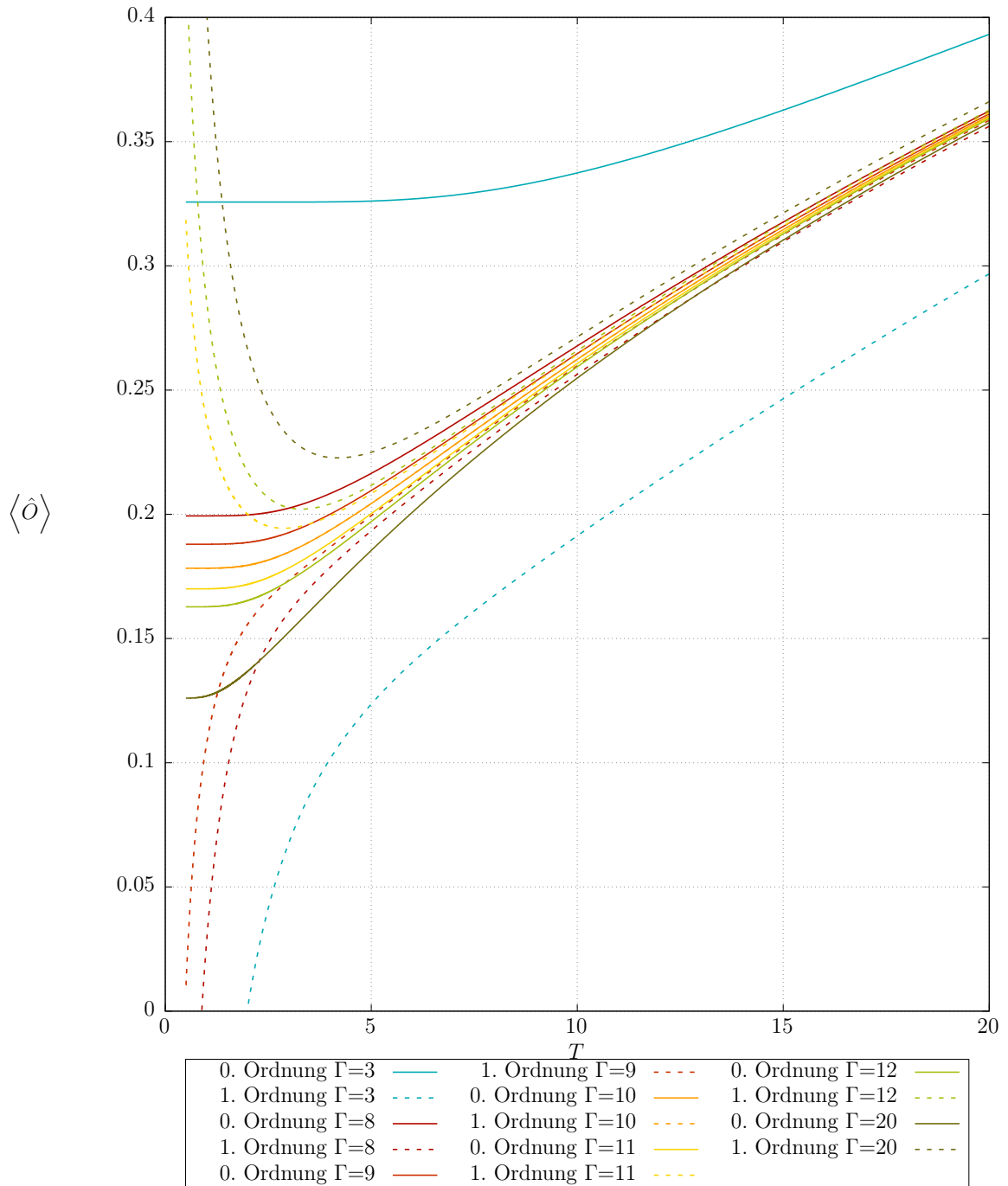


Abbildung 5.1.: Erwartungswert für den Abstand im harmonischen Oszillator für verschiedene Breiten Γ in nullter und erster Ordnung

5.3.1. Erwartungswert des Abstands in nullter und erster Ordnung

In Abbildung 5.1 ist der berechnete Erwartungswert für den Abstand zu sehen. Für $\Gamma = 10$ ist die Lösung exakt. Dabei verschwindet der Beitrag der ersten Ordnung. Für tiefe Temperaturen wird der nach (4.24) berechnete Wert angenommen. Für höhere Temperaturen wächst der Abstand wie zu erwarten an.

Werden die Γ -Werte anders gewählt, so kann man feststellen, dass für $\Gamma > 10$ der Erwartungswert kleiner, sowie für $\Gamma < 10$ der Erwartungswert größer wird und somit das System nicht exakt beschrieben wird.

Dies liegt in der Annahme von Gaußfunktionen als Basis für die Wellenfunktion, da der Mittelpunkt eines schmalen Gaußpakets sich weiter vom Minimum des Potentials entfernen kann, bevor er durch Reflexion umkehrt, als der eines breiten.

Die Abweichungen werden für größere Temperaturen kleiner und der Abstand nähert sich der exakten Lösung an. Die Abweichung ist für $\Gamma = 3$ deutlich größer als die für $\Gamma = 20$.

Die Berechnung des Erwartungswerts in erster Ordnung versagt in der vorliegenden Implementierung komplett. Für $\Gamma > 10$ wird der Erwartungswert für den Abstand über die exakte Lösung korrigiert, wobei er für tiefe Temperaturen divergiert und für hohe Temperaturen durch die Korrektur eine konstante Verschiebung nach oben erhält, wodurch die erste Ordnung nicht mehr gegen die exakte Lösung konvergiert (Abbildung 5.2). Für $\Gamma < 10$ wird der Erwartungswert für den Abstand unter die exakte Lösung korrigiert, wobei er für tiefe Temperaturen negativ wird und divergiert. Für hohe Temperaturen erhält er durch die Korrektur eine konstante Verschiebung nach unten, wodurch die erste Ordnung nicht mehr gegen die exakte Lösung konvergiert (Abbildung 5.2).

5.3.2. Erwartungswert für den Ort in nullter und erster Ordnung

Um die Genauigkeit der Ergebnisse abschätzen zu können, wurde die selbe Rechnung mit dem Ortsoperator (3.7) ausgeführt. Da der harmonische Oszillator symmetrisch um 0 ist, ist als Erwartungswert 0 zu erwarten. Die Rechnungen (vgl. Abbildung 5.3) ergaben, dass der Erwartungswert schon in nullter Ordnung bei niedrigen Temperaturen vom theoretischen Wert abweicht. Dies ist sogar beim exakten Breitenparameter der Fall. Bei der Betrachtung der Ortsdarstellung der Operatoren zeigte sich, dass sie nicht invariant unter der Transformation $\mathbf{x} \rightarrow -\mathbf{x}$ und $\mathbf{x}' \rightarrow -\mathbf{x}'$ sind. So wurden kleine Abweichungen in den hinteren Stellen gefunden, obwohl der Propagator und der Korrektur-Operator unter dieser Transformation invariant sind (vgl. (2.47) und (2.48)).

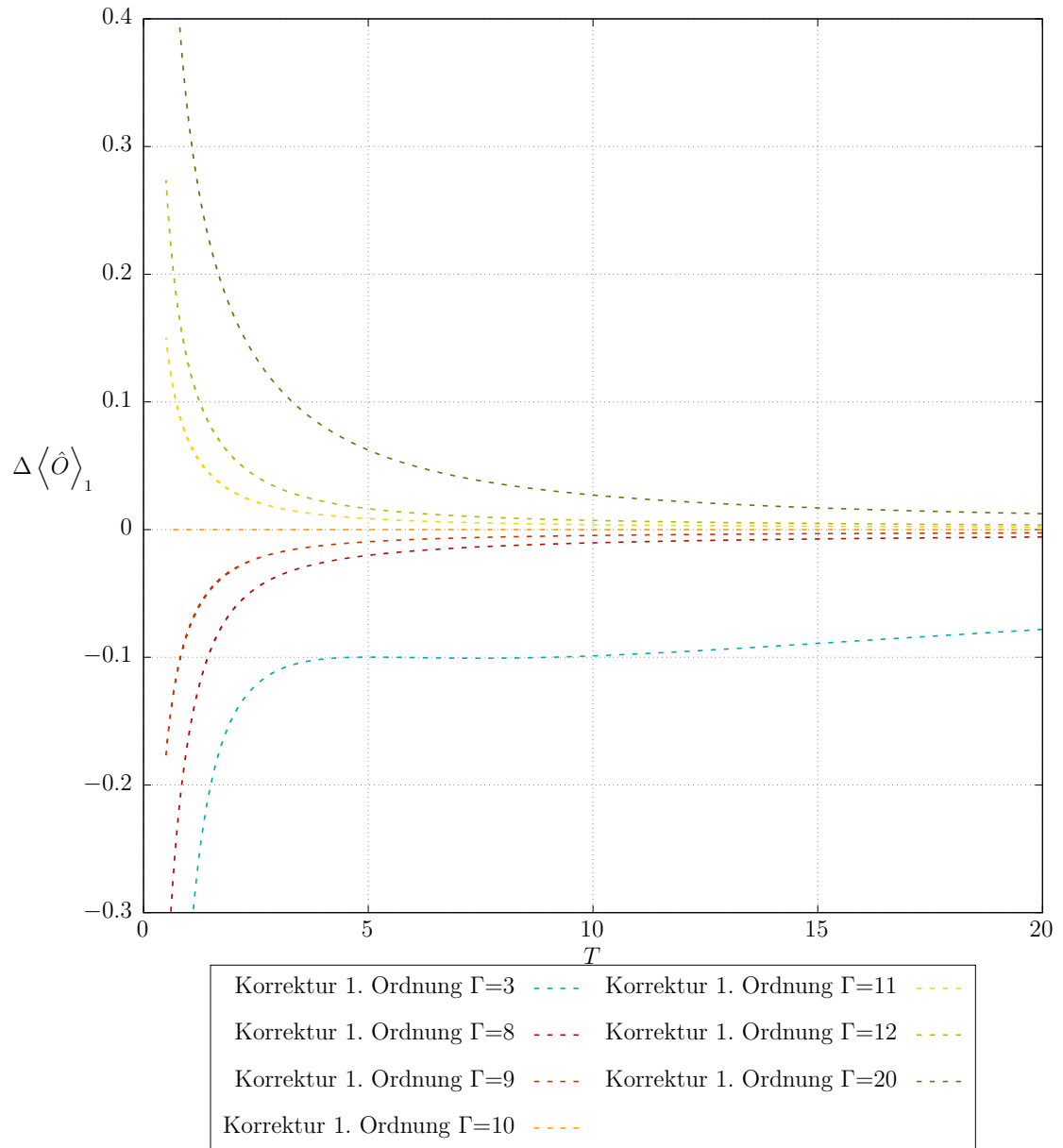


Abbildung 5.2.: Korrektur der ersten Ordnung für den Abstand im harmonischen Oszillator für verschiedene Breiten Γ .

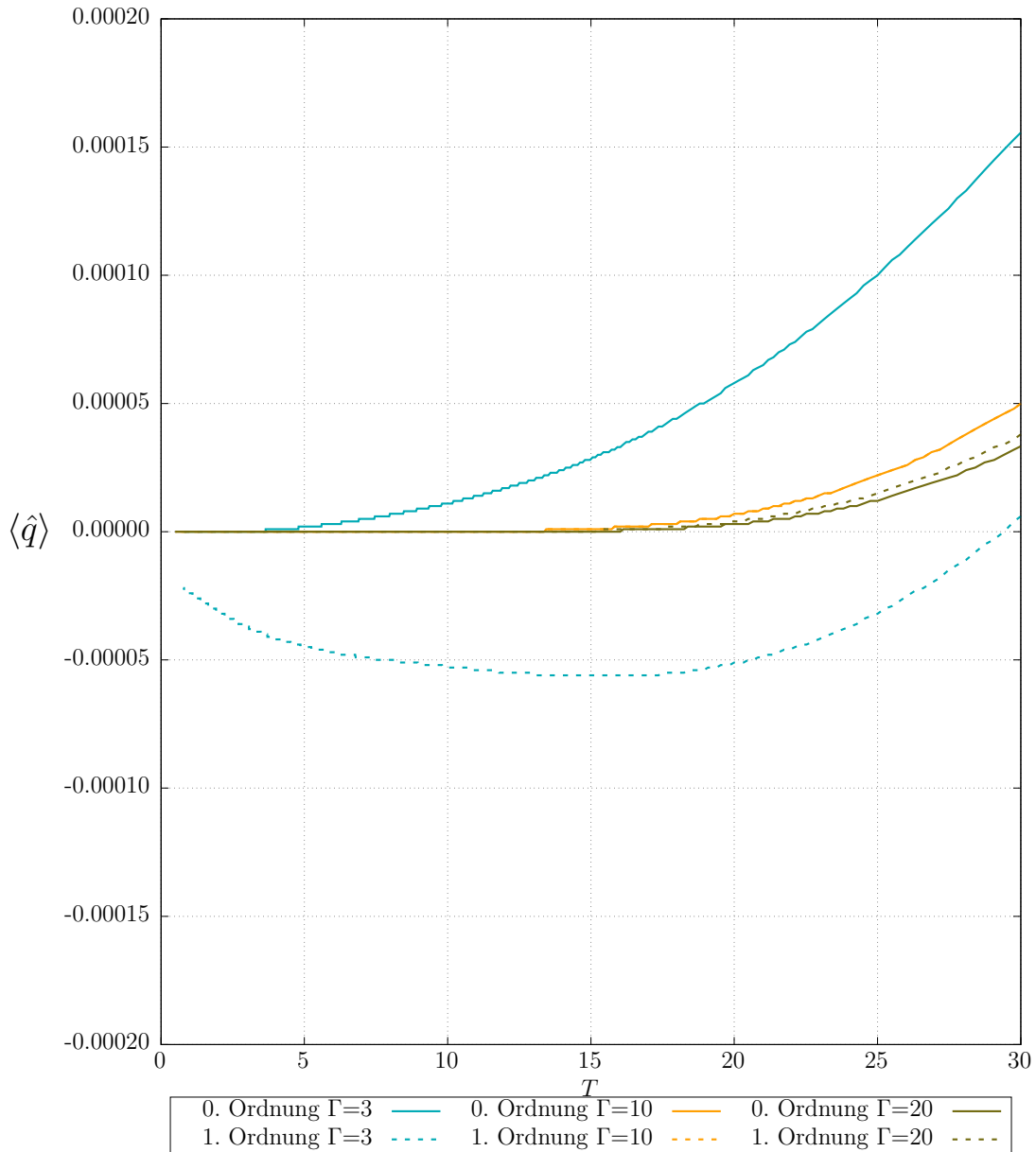


Abbildung 5.3.: Erwartungswert des Orts in nullter und erster Ordnung im harmonischen Oszillator für verschiedene Breiten Γ .

5.3.3. Auswertung

Die Berechnungen zeigen, dass die nullte Ordnung des Propagators dazu geeignet ist, nichttriviale Erwartungswerte zu berechnen. Da es sich hierbei selten um ein Extremalproblem handelt, um die geeignete Wahl für den Breitenparameter Γ zu finden, müssen dazu andere Verfahren, zum Beispiel die Minimierung der Energie über die entsprechende Ableitung der Zustandssumme verwendet werden. Es zeigt sich, dass für größere Γ das Ergebnis näher an der exakten Lösung liegt, als für kleinere. Die erste Ordnung erwies sich als nicht geeignet, da sie zum einen für kleine Temperaturen divergiert und die Korrektur als solche für große Temperaturen nicht verschwindet. Allerdings verbessert die Korrektur erster Ordnung das Ergebnis für die Zustandssumme und der Ortserwartungswert weicht aufgrund kleiner Abweichungen von der Symmetrie stark vom erwarteten Ergebnis ab. Dies lässt vermuten, dass die Berechnungen nichttrivialer Erwartungswerte sehr stark von der numerischen Genauigkeit abhängt. Diese Fehler, die sich schon in der nullten Ordnung beim Erwartungswert des Ortes bemerkbar machen, scheinen bei der Berechnung des Abstandserwartungswertes noch nicht zu stark ins Gewicht zu fallen. Bei höheren Ordnungen ist davon auszugehen, dass sich die Fehler aufsummieren, was zu einem physikalisch nicht sinnvollen Verhalten führt.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Der Boltzmann-Operator ist Grundlegend bei der Untersuchung von thermodynamischen Systemen in der Quantenmechanik. Zum einen lassen sich thermodynamisch wichtige Größen wie die Zustandssumme und die innere Energie aus seiner Spur und deren Ableitungen berechnen. Weiter ist es möglich, thermodynamische Mittelwerte anderer Operatoren durch einfache Multiplikation beider Operatoren und anschließender Spurbildung zu erhalten.

Allerdings ist die exakte Berechnung des Operators zu aufwendig, weshalb auf semi-klassische Näherungen zurückgegriffen werden muss. Eine Näherung, die sich bewährt hat, ist die Gauß'sche Näherung, auch „frozen Gaussian approximation“ genannt [1]. Sie entspricht der nullten Ordnung einer Störungsreihe für den Boltzmann-Operator [2], wodurch es möglich ist, diese Reihe weiter zu entwickeln. Werden tiefe Temperaturen erreicht, bei denen quantenmechanische Effekte an Bedeutung gewinnen, so nimmt die Qualität dieser Näherungen meist ab. So unterstützen die vorausgegangenen Bachelorarbeiten [5–7] die Vermutung, dass die Entwicklung dann versagt, wenn sich das System ausschließlich im Grundzustand befindet.

Diese Bachelorarbeit hatte die Berechnung nichttrivialer Eigenwerte zum Thema mit der Fragestellung, inwieweit die Gauß'sche Näherung dazu geeignet ist. Dazu wurde der Erwartungswert des Abstands zum Mittelpunkt des harmonischen Oszillators gewählt. Die Gauß'sche Näherung wurde verwendet, um die Ortsdarstellung für die nullte Ordnung des Boltzmann-Operators und die des Korrektur-Operators herzuleiten. Anschließend wurden die Formeln (3.5) und (3.6) auf der CUDA-Architektur implementiert um mithilfe einer Parallelisierung die Rechenzeit zu senken. Die Rechenoperationen in den oben erwähnten Gleichungen wurden nicht weiter analytische vereinfacht, um das Programm flexibel an andere Operatoren oder Potentiale anpassen zu können.

Die numerischen Berechnungen ergaben, dass es für einen optimal gewählten Breitenparameter Γ in nullter Ordnung möglich ist, ein exaktes Ergebnis zu erhalten. Die erste Ordnung zeigte für kleine Temperaturen ein nicht physikalisch sinnvolles Verhalten und auch ihr Verschwinden für große Temperaturen ist nicht gewährleistet. Darauf folgende Untersuchungen des Ortsoperators ergaben, dass kleine Abweichungen bei der berechneten Ortsdarstellung dafür sorgen, dass die numerischen Ergebnisse stark vom eigentlichen Verhalten abweichen. Dies scheint in nullter Ordnung für kleine Temperaturen nicht zu sehr ins Gewicht zu fallen, könnte allerdings einen Grund für das Versagen der ersten Ordnung darstellen. Auf alle Fälle zeigt es, dass diese Methode sehr sensibel auf numerische Abweichungen reagiert, insbesondere auf Abweichungen von der Symmetrie.

Die nullte Ordnung eignet sich zur Berechnung nichttrivialer Erwartungswerte, so-

bald der Breitenparameter Γ optimal gewählt wurde. Zur optimalen Wahl kann je nach verwendetem Operator entweder dessen Eigenschaften herangezogen werden, es kann möglich sein, die Zustandssumme zu vergleichen, oder man betrachtet die innere Energie und wählt den Parameter, der sie minimiert. Ob das Versagen in erster Ordnung durch eine höhere Rechengenauigkeit oder sorgfältiges symmetrisieren der Matrizen beheben lässt, muss in weiteren Rechnungen mit anderen Modellpotentialen und anderen Erwartungswerten untersucht werden. Dabei müssen die Auswirkungen auf die Rechenzeit beachtet werden, welche schlussendlich entscheidend dafür sind, ob diese Methode sinnvoll eingesetzt werden kann.

A. Gauß'sches Mittel

Das Gauß'sche Mittel hat die Form

$$\langle h(\mathbf{q}) \rangle = \frac{\sqrt{|\det \Gamma|}}{2^N} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\mathbf{t}[\mathbf{x}-\mathbf{q}]\Gamma[\mathbf{x}-\mathbf{q}]} h(\mathbf{x}) \, d\mathbf{x} \quad . \quad (\text{A.1})$$

Es kann mit der Variablensubstitution $\mathbf{z} = \mathbf{x} - \mathbf{q}$ auf folgende um den Ursprung zentrierte Form gebracht werden:

$$\langle h(\mathbf{q}) \rangle = \frac{\sqrt{|\det \Gamma|}}{2^N} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\mathbf{t}\mathbf{z}\Gamma\mathbf{z}} h(\mathbf{z} + \mathbf{q}) \, d\mathbf{z} = \frac{\sqrt{|\det \Gamma|}}{2^N} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\mathbf{t}\mathbf{z}\Gamma\mathbf{z}} h^*(\mathbf{z}) \, d\mathbf{z} = G[h](\mathbf{z}) \quad . \quad (\text{A.2})$$

Das Gauß'sche Mittel besitzt folgende Eigenschaften, die das Auswerten erleichtern:

1. Normiertheit:

$$\langle 1 \rangle = 1 \quad . \quad (\text{A.3})$$

2. Linearität:

$$\langle \alpha f(\mathbf{q}) + \beta g(\mathbf{q}) \rangle = \alpha \langle f(\mathbf{q}) \rangle + \beta \langle g(\mathbf{q}) \rangle \quad . \quad (\text{A.4})$$

3. Parität:

Wenn $h^*(\mathbf{z})$ ungerade in \mathbf{z} ist, dann gilt:

$$\langle h(\mathbf{q}) \rangle = 0 \quad . \quad (\text{A.5})$$

Literaturverzeichnis

- [1] Eric J. Heller. Frozen Gaussians: A very simple semiclassical approximation. *The Journal of Chemical Physics* 75, 2923–2931 (1981).
- [2] Eli 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, Nummer 83 in Springer Series in Chemical Physics, Seite 259. Springer, Berlin (2007).
- [3] Dong H. Zhang, Jiushu Shao und Eli Pollak. Frozen Gaussian series representation of the imaginary time propagator theory and numerical tests. *The Journal of Chemical Physics* 131, 044116 (2009).
- [4] Holger Cartarius und Eli Pollak. First-order corrections to semiclassical Gaussian partition functions for cluster of atoms. *Chemical Physics* 399, 135–141 (2012).
- [5] Jonathan Stysch. Korrekturoperator für Gauß-Näherung des Boltzmannoperators. *Bachelorarbeit, Universität Stuttgart* (2014).
- [6] Tina Mathea. Korrekturen zweiter Ordnung für gauß'sche Näherung des Boltzmann-Operators. *Bachelorarbeit, Universität Stuttgart* (2015).
- [7] Sebastian Kotzur. Gaußsche Näherung des Boltzmannoperators im Vergleich mit exakt-quantenmechanischen Rechnungen am Beispiel des Morse-Potentials. *Bachelorarbeit, Universität Stuttgart* (2015).
- [8] Hans-Rainer Trebin. Thermodynamik und Statistik. *Skript zur Vorlesung* (1991).
- [9] Holger Cartarius. Structural information about the Ar₆ cluster with the frozen Gaussian imaginary time propagator. *Physical Review A* 92, 052519 (2015).
- [10] 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).
- [11] Willian H. Miller. Classical S Matrix: Numerical Application to Inelastic Collisions. *The Journal of Chemical Physics* 53, 3578 (1970).

- [12] M.F.Herman E. Kluk 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).
- [13] Michael F. Herman und Edward Kluk. A semiclassical justification for the use of non-spreading wavepackets in dynamics calculations. *Chemical Physics* 91, 27 – 34 (1984).
- [14] Arnold Neumaier Pavel A. Frantsuzov und Vladimir A. Mandelshtam. Gaussian resolutions for equilibrium density matrices. *Chemical Physics Letters* 381, 117–122 (2003).
- [15] Pavel A. Frantsuzov und Vladimir A. Mandelshtam. Quantum statistical mechanics with Gaussians: Equilibrium properties of van der Waals clusters. *The Journal of Chemical Physics* 121, 9247–9256 (2004).
- [16] Shesheng Zhang und Eli Pollak. Monte Carlo Method for Evaluating the Quantum Real Time Propagator. *Phys. Rev. Lett.* 91, 190201 (2003).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen, die zum Gelingen dieser Bachelorarbeit beigetragen haben bedanken.

Zu erst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Günter Wunner für die Aufnahme am ersten theoretischen Institut und die Möglichkeit diese Arbeit zu schreiben bedanken.

Mein besonderer Dank geht an Herrn Priv.-Doz. Dr. Holger Cartarius für sein großes Engagement, seine Unterstützung und die vielen Anregungen. Dies hat maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Weiter möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Instituts für die schöne Arbeitssphäre, die anregenden Gespräche und die Unterstützung bedanken. Insbesondere bedanke ich mich bei Tina Mathea für den zur Verfügung gestellten Programmcode.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei allen bedanken, die mich in den letzten Jahren unterstützt haben und mir mit Rat, Tat und Anregungen zur Seite standen.

Erklärung

Ich versichere,

- dass ich diese Bachelorarbeit selbständig verfasst habe,
- dass ich keine anderen als die angegebenen Quellen benutzt und alle wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommenen Aussagen als solche gekennzeichnet habe,
- dass die eingereichte Arbeit weder vollständig noch in wesentlichen Teilen Gegenstand eines anderen Prüfungsverfahrens gewesen ist,
- 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 8. August 2016

Merlin Lex