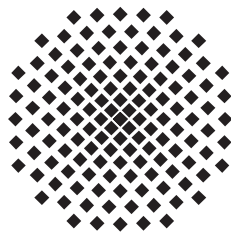


# Korrekturen zweiter Ordnung für gauß'sche Näherungen des Boltzmann-Operators

Bachelorarbeit von  
**Tina Mathea**

21. August 2015

Prüfer: Priv.-Doz. Dr. Holger Cartarius



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



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1. Motivation und Einführung in das Thema . . . . .	1
1.2. Aufbau der Arbeit . . . . .	2
<b>2. Näherung des Boltzmann-Operators auf der Basis von Gauß-Funktionen</b>	<b>5</b>
2.1. Zeitentwicklung in der Quantenmechanik . . . . .	5
2.2. Semiklassische Näherungsverfahren für den Propagator . . . . .	6
2.3. Verwendung des Boltzmann-Operators in der Quantenstatistik . . . . .	8
2.4. „Frozen Gaussian approximation“ für die Zustandssumme eines thermo- statistischen Systems . . . . .	10
2.4.1. Näherung des Propagators in nullter Ordnung und nullte Ordnung der Zustandssumme . . . . .	11
2.4.2. Korrekturoperator: erste und höhere Ordnungen des Propagators und der Zustandssumme . . . . .	14
<b>3. Eindimensionaler harmonischer Oszillator</b>	<b>17</b>
3.1. Thermodynamische Eigenschaften nach der statistischen Mechanik . . . . .	17
3.2. Die „frozen Gaussian approximation“ angewandt auf den harmonischen Oszillator . . . . .	19
3.2.1. Nullte Ordnung der Zustandssumme und Wahl von $\Gamma$ . . . . .	19
3.2.2. Bestimmung höherer Ordnungen der Zustandssumme . . . . .	20
<b>4. Numerische Berechnung thermodynamischer Größen mithilfe der gauß'schen Näherung</b>	<b>23</b>
4.1. Implementierung . . . . .	23
4.2. Ergebnisse der numerischen Berechnung der Näherung . . . . .	25
4.2.1. Näherung der Zustandssumme in nullter, erster und zweiter Ordnung	26
4.2.2. Innere Energie . . . . .	28
4.2.3. Wärmekapazität . . . . .	33
4.2.4. Diskussion der Ergebnisse . . . . .	33
<b>5. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>37</b>
<b>A. Vergleich des Rechenaufwands in der klassischen Mechanik und der Quan- tenmechanik</b>	<b>41</b>

*Inhaltsverzeichnis*

---

<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>43</b>
<b>Danksagung</b>	<b>45</b>

# 1. Einleitung

## 1.1. Motivation und Einführung in das Thema

Semiklassische Beschreibungen können gewinnbringend eingesetzt werden, wenn Systeme mit vielen Freiheitsgraden untersucht werden sollen. In der Quantenmechanik können solche Systeme nur schwer gehandhabt werden, da mit steigender Anzahl an Dimensionen die Anzahl der Zustände exponentiell ansteigt (siehe Anhang A). In der klassischen Mechanik hingegen können auch Systeme mit vielen Freiheitsgraden gut behandelt werden. Anders als in der Quantenmechanik skaliert der Aufwand zur Berechnung einer einzelnen Trajektorie linear mit der Anzahl der Teilchen.

Semiklassische Theorien verbinden die klassische Mechanik mit der Quantenmechanik und bieten so die Möglichkeit, das günstige Skalierungsverhalten der klassischen Mechanik zu nutzen und gleichzeitig auch quantenmechanische Effekte wie den Tunneleffekt und Interferenz beschreiben zu können. Somit können auch große Systeme einfach beschrieben werden.

Semiklassische Methoden wurden schon zur Beschreibung einer Vielzahl von Prozessen in molekularen Systemen erfolgreich eingesetzt: stoßinduzierte Dissoziation, Photodissoziation, inelastische Prozesse, chemische Reaktionen, ... [1]. Sie bieten eine praktikable Möglichkeit, Quanteneffekte in klassische Molekulardynamik-Simulationen zu integrieren und somit komplexe Abläufe in molekularen Systemen beschreiben zu können [2].

Möchte man mikroskopische Systeme untersuchen, so reicht eine klassische Behandlung nicht aus, da Quanteneffekte auftreten. Die vollständige Beschreibung eines solchen Systems liefert die Schrödingergleichung. Interessiert man sich für die thermodynamischen Eigenschaften mikroskopischer Systeme, so stellt in der Quantenstatistik der Boltzmann-Operator  $\hat{K} = \exp(-\beta\hat{H})$  bei einer bestimmten inversen Temperatur  $\beta$  eine zentrale Größe dar. Aus seiner Spur  $Z(\beta)$ , der Zustandssumme, lassen sich alle thermodynamischen Größen durch einfaches Ableiten bestimmen. Der thermodynamische Mittelwert einer Observablen  $O$  ergibt sich dann aus  $\langle O \rangle = \text{Spur}(\hat{K}O)/Z(\beta)$ .

Für mikroskopische Systeme mit vielen Freiheitsgraden ist die Auswertung des Boltzmann-Operators sehr aufwendig und selbst numerisch nicht mehr durchführbar. Mit Monte-Carlo-Methoden kann man die auftretenden Integrale zwar lösen, allerdings kann der numerische Aufwand vor allem bei tiefen Temperaturen sehr groß werden. Bereits für ein paar Dutzend Atome werden exakte Rechnungen mittels Monte-Carlo-Methoden zu aufwendig [3]. Man ist deshalb auf Näherungen angewiesen.

Der Zeitentwicklungsoperator aus der Quantenmechanik ist dem Boltzmann-Operator

strukturell sehr ähnlich. Zur Beschreibung des Zeitentwicklungsoperators existieren semiklassische Anfangswertdarstellungen. So lässt sich z.B. die „frozen Gaussian approximation“, eine Näherung auf der Basis von Gaußfunktionen, auch auf den Boltzmann-Operator anwenden. Pollak [4] konnte zeigen, dass die „frozen Gaussian approximation“ die nullte Ordnung einer exakten Störungsreihe des Boltzmann-Operators ist. Durch Einführung eines Korrekturoperators kann die nullte Ordnung prinzipiell bis zum exakten quantenmechanischen Ergebnis verbessert werden.

Die Näherung wurde bereits auf verschiedene Systeme angewandt, z.B. auf das Doppelmuldenpotential [5] oder auf Cluster aus Atomen [3, 6, 7]. Cartarius und Pollak [6] untersuchten ein  $\text{Ar}_3$ -Cluster mithilfe der „frozen Gaussian approximation“ und der aufwendigeren „thawed Gaussian approximation“. Das Ergebnis dieser Untersuchung war, dass die erste Ordnung der Reihendarstellung die mittlere Energie des Systems bei hohen Temperaturen besser beschreibt als die nullte Ordnung. Die Störungsreihe versagt allerdings bei niedrigen Temperaturen. Die erste Ordnung verbessert die nullte Ordnung für tiefe Temperaturen nicht mehr, d.h. die Korrektur bricht zusammen.

Es stellt sich nun die Frage, ob dieses Verhalten unter Berücksichtigung der zweiten Ordnung der Näherung verbessert werden kann. Dies soll am Modellsystem des eindimensionalen harmonischen Oszillators untersucht werden. Der harmonische Oszillator bietet sich für eine solche Betrachtung besonders an, da es sich um ein einfaches System handelt, bei welchem sich die Numerik recht gut handhaben lässt. Außerdem lässt sich dieses System analytisch lösen und es existiert ein Parameter, für welchen die „frozen Gaussian approximation“ das exakte quantenmechanische Ergebnis wiedergibt.

Das Ergebnis der in dieser Arbeit durchgeführten Betrachtungen wird sein, dass die Korrektur zweiter Ordnung das Verhalten der ersten Ordnung bei tiefen Temperaturen nicht verbessern kann. In den Temperaturbereichen, in denen die erste Ordnung versagt und unphysikalische Ergebnisse liefert, versagt auch die zweite Ordnung. Folglich versagt die „frozen Gaussian approximation“ für tiefe Temperaturen auch dann, wenn höhere Glieder der Reihenentwicklung berücksichtigt werden. Damit ist das Versagen des Korrekturoperators bei tiefen Temperaturen eine intrinsische Eigenschaft der „frozen Gaussian approximation“. Die Störungsreihe konvergiert somit für tiefe Temperaturen nicht mehr gegen den exakten Boltzmann-Operator und es lohnt sich nicht, Terme höherer Ordnung der Näherung zu bestimmen, wenn bereits die erste Ordnung keine Verbesserung des Ergebnisses erzielt.

## 1.2. Aufbau der Arbeit

In Kapitel 2 wird ein Überblick über die in dieser Arbeit untersuchte Näherung des Boltzmann-Operators auf der Basis von Gaußfunktionen gegeben. Dazu wird in Abschnitt 2.1 zunächst auf die quantenmechanische Zeitentwicklung eingegangen. Abschnitt 2.2 stellt dann semiklassische Näherungsverfahren für den Zeitentwicklungsoperator vor und fasst die für diese Arbeit relevanten Aspekte der Entwicklung von semiklassischen

Anfangswertdarstellungen des Propagators zusammen. Anschließend folgt eine Darstellung der Verwendung des Boltzmann-Operators in der Quantenstatistik. Außerdem wird ein Zusammenhang zum Zeitentwicklungsoperator der Quantenmechanik hergestellt (Abschnitt 2.3). Abschnitt 2.4 stellt die „frozen Gaussian approximation“ vor. Mithilfe des eingeführten Korrekturoperators wird ein Ausdruck für die Ortsdarstellung der nullten Ordnung der Störungsreihe, in welche sich der exakte Boltzmann-Operator entwickeln lässt, hergeleitet (Abschnitt 2.4.1). Daraus erhält man einen Ausdruck für die nullte Ordnung der Zustandssumme. Nachdem ein Ausdruck für die Ortsdarstellung des Korrekturoperators gefunden wurde, wird eine Rekursionsvorschrift hergeleitet, mit welcher sich die Glieder höherer Ordnung der Störungsreihe bestimmen lassen (Abschnitt 2.4.2).

In Kapitel 3 wird das in dieser Arbeit behandelte Modellsystem, der eindimensionale harmonische Oszillator, vorgestellt. Zunächst werden in Abschnitt 3.1 die thermodynamischen Eigenschaften dieses Systems mithilfe der statistischen Mechanik exakt bestimmt. Anschließend wird die „frozen Gaussian approximation“ auf das System des eindimensionalen harmonischen Oszillators angewandt (Abschnitt 3.2). Nachdem ein analytischer Ausdruck für die Zustandssumme nullter Ordnung gefunden wurde, wird anhand dessen der Breitenparameter  $\Gamma$  so bestimmt, dass die Näherung mit der exakten quantenmechanischen Lösung übereinstimmt (Abschnitt 3.2.1). In Abschnitt 3.2.2 wird die Rekursionsvorschrift genutzt, um Ausdrücke für die erste und die zweite Ordnung der Zustandssumme für den harmonischen Oszillator zu erhalten.

In Kapitel 4 wird das Vorgehen bei der numerischen Berechnung der nullten, ersten und zweiten Ordnung der Näherung erläutert und die erhaltenen Ergebnisse präsentiert. Zunächst wird in Abschnitt 4.1 auf die Implementierung der Integrationen eingegangen. In Abschnitt 4.2 werden die Ergebnisse der numerischen Auswertung der Näherung vorgestellt und diskutiert. Schlussendlich gibt Kapitel 5 eine kurze Zusammenfassung der in dieser Arbeit gewonnenen Resultate.





## 2. Näherung des Boltzmann-Operators auf der Basis von Gauß-Funktionen

Der Zeitentwicklungsoperator aus der Quantenmechanik und der Boltzmann-Operator ähneln sich in ihrer mathematischen Form. Um die Zeitentwicklung in der Quantenmechanik für Systeme mit vielen Freiheitsgraden zu bestimmen, kann man semiklassische Propagatoren verwenden. Sie ergeben sich aus der Feynman'schen Formulierung der Quantenmechanik. Die dort eingeführten semiklassischen Anfangsdarstellungen lassen sich auf den Boltzmann-Operator übertragen. Es wird deshalb im Folgenden kurz auf die Zeitentwicklung in der Quantenmechanik eingegangen und dann Möglichkeiten zur semiklassischen Beschreibung der quantenmechanischen Zeitentwicklung vorgestellt. Diese Theorie wird dann auf den Boltzmann-Operator übertragen und ein Ausdruck für die „frozen Gaussian approximation“ des Boltzmann-Operators hergeleitet. Mithilfe eines Korrekturoperators ist es dann möglich, eine Rekursionsvorschrift zu finden, mit welcher sich Glieder höherer Ordnung der Störungsreihe, in welche sich der exakte Boltzmann-Operator entwickeln lässt, bestimmen lassen.

### 2.1. Zeitentwicklung in der Quantenmechanik

Man betrachte ein (quantenmechanisches) System mit  $N$  Freiheitsgraden. Der Hamiltonoperator dieses Systems ist gegeben durch

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}}{2m} + V(\hat{\mathbf{q}}). \quad (2.1)$$

Dabei ist  $\hat{\mathbf{p}}$  der Impulsoperator und  $\hat{\mathbf{q}}$  der Ortsoperator. Für die beiden Operatoren gelten die kanonischen Vertauschungsrelationen  $[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \delta_{ij}$ ,  $[\hat{x}_i, \hat{x}_j] = 0$  und  $[\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0$  mit  $i, j \in \{1, 2, 3\}$ . Die Dynamik eines quantenmechanischen Zustandes  $|\psi\rangle$  wird durch die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (2.2)$$

beschrieben. Interessiert man sich für die Zeitentwicklung eines quantenmechanischen Systems, so kann man diese durch Anwenden des Zeitentwicklungsoperators  $U(t, t_0)$  auf den quantenmechanischen Zustand  $|\psi\rangle$  erhalten. Der Zeitentwicklungsoperator führt die Zeitentwicklung eines Zustandes  $|\psi\rangle$  zur Zeit  $t_0$  bis zur Zeit  $t$  aus, d.h. es gilt:

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad \forall |\psi\rangle. \quad (2.3)$$

Er kann direkt aus der Schrödingergleichung abgeleitet werden. Aus der Hermitizität von  $\hat{H}$  folgt, dass  $U(t, t_0)$  unitär sein muss. Damit bleiben Erwartungswerte und auch Skalarprodukte unter dieser Operation invariant. Im Speziellen bleibt somit die Norm  $\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \langle \psi(t_0) | U^\dagger(t, t_0) U(t, t_0) | \psi(t_0) \rangle = \langle \psi(t_0) | \psi(t_0) \rangle$  erhalten. Die Ortsdarstellung  $\psi(\mathbf{x}, t)$  des Zustands  $|\psi\rangle$  ergibt sich dann zu

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \langle \mathbf{x} | \psi(t) \rangle = \int d\mathbf{x}' \langle \mathbf{x} | \hat{U}(t, t_0) | \mathbf{x}' \rangle \langle \mathbf{x}' | \psi(t_0) \rangle = \int d\mathbf{x}' \hat{K}(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}', t_0) \psi(\mathbf{x}', t_0). \quad (2.4)$$

Dabei ist  $\hat{K}(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}', t_0)$  der Propagator definiert als  $\hat{K}(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}', t_0) = \langle \mathbf{x} | \hat{U}(t, t_0) | \mathbf{x}' \rangle$ .

Speziell für Systeme, deren Hamiltonoperator nicht explizit von der Zeit abhängt, lässt sich der Zeitentwicklungsoperator als

$$U(t, t_0) = \lim_{\delta t \rightarrow 0} \left( 1 - \frac{i}{\hbar} H \delta t \right)^{\frac{t-t_0}{\delta t}} = \exp \left( -\frac{i}{\hbar} H \cdot (t - t_0) \right) \quad (2.5)$$

angeben. Er ist nur von der Differenz  $\Delta t = t - t_0$  abhängig (d.h. freie Wahl des Zeitnullpunkts). Im allgemeinen Fall, also für  $\hat{H} = \hat{H}(t)$ , kann keine analytische Lösung für  $U$  mehr gefunden werden. Mithilfe von Störungstheorie erhält man für  $U$  die sogenannte Dyson-Reihe:

$$U(t, t_0) = T \left[ \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(t') dt \right) \right]. \quad (2.6)$$

Hierbei bezeichnet  $T$  den Zeitordnungsoperator.

## 2.2. Semiklassische Näherungsverfahren für den Propagator

Für Systeme mit einer großen Anzahl an Freiheitsgraden kann man die Zeitentwicklung auch numerisch nicht einfach oder gar nicht bestimmen. Es ist jedoch möglich, mithilfe der Feynman'schen Formulierung der Quantenmechanik semiklassische Näherungsverfahren zu entwickeln. Der Pfadintegral-Formalismus von Feynman ist eine zur Schrödingergleichung äquivalente Darstellung der Quantenmechanik, bei dem nicht die Schrödingergleichung am Anfang steht, sondern das Pfadintegral. Der Propagator lässt sich in diesem Formalismus als ein Funktionalintegral darstellen:

$$\hat{K} = \int \exp \left( \frac{i}{\hbar} S(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t) \right) \mathcal{D}x \quad (2.7)$$

Mit  $S$  wird dabei die klassische Wirkung entlang eines Pfades bezeichnet. Integriert wird über den Raum der Funktionen  $x(t)$ , d.h. über alle möglichen Pfade, durch welche ein festgelegter Anfangs- und ein festgelegter Endpunkt verbunden werden können.

Das Hauptproblem bei der Auswertung der Form (2.7) ist, dass der Zeitentwicklungsoperator komplex ist und die Gewichtsfunktion dadurch oszilliert [8]. Das Integral ist mit Monte-Carlo-Algorithmen also kaum zur Konvergenz zu bringen. Außerdem ist man auf Näherungen angewiesen, da man nicht über eine unendliche Menge an denkbaren Pfaden integrieren kann.

In der klassischen Mechanik hingegen ist es auch für viele Freiheitsgrade möglich, die Zeitentwicklung des Systems anzugeben. Ein Zusammenhang zwischen der Quantenmechanik und der klassischen Mechanik wurde zum ersten Mal von Van Vleck [9] und Gutzwiller gefunden [8]. Man erhält den Van Vleck-Gutzwiller-Propagator als semiklassische Näherung der Pfadintegral-Darstellung des Propagators in (2.7). Das Integral über alle Pfade wird durch eine Summe über die klassisch möglichen Pfade, also solche mit stationärer Wirkung, ersetzt: [10]

$$\hat{K}_{VVG} = \left( \frac{1}{2\pi i \hbar} \frac{\partial^2 S}{\partial x \partial x'} \right)^{-1/2} \exp \left( \frac{i}{\hbar} S(x, x') \right) \quad (2.8)$$

Für den Fall des harmonischen Oszillators ist der Van Vleck-Gutzwiller-Propagator exakt [10]. Allerdings lässt sich auch die Darstellung in (2.8) für die konkrete Anwendung nur schwer numerisch bestimmen. Das liegt zum einen daran, dass man zuerst ein Randwertproblem lösen muss, um die Pfade zu finden, welche den Anfangsbedingungen genügen. Des Weiteren besitzt der Propagator einen Vorfaktor, welcher Singularitäten aufweist. Das Lösen des Randwertproblems konnte durch den Ansatz von Miller [8, 11] umgangen werden, indem man die Anfangs- und Endpunkte der Pfade nicht durch Variablen im Konfigurationsraum sondern durch Variablen im Phasenraum ausdrückt. Man erhält eine Anfangswertdarstellung des Problems.

Trotzdem bleiben die oszillierenden Integranden weiter bestehen, die eine Konvergenz des Integrals schwierig gestalten. Heller [12] konnte das Problem mit der sogenannten „frozen Gaussian approximation“ lösen. Der Propagator nimmt dann die Form

$$\hat{K}_H(t) = \int \frac{d\mathbf{p}d\mathbf{q}}{(2\pi\hbar)^N} \exp \left( \frac{i}{\hbar} \tilde{S}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \right) |g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)\rangle \langle g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)| \quad (2.9)$$

an. Er enthält zusätzliche Gewichtsfunktionen in der Form der kohärenten Zustände  $|g\rangle$ . Die Ortsdarstellung dieser kohärenten Zustände ist gegeben durch

$$\langle \mathbf{x} | g(\mathbf{p}(\tau), \mathbf{q}(\tau)) \rangle = \left( \frac{\det(\mathbf{\Gamma})}{\pi^N} \right)^{1/4} \exp \left( -\frac{1}{2} [\mathbf{x} - \mathbf{q}(\tau)]^T \mathbf{\Gamma} [\mathbf{x} - \mathbf{q}(\tau)] + \frac{i}{\hbar} \mathbf{p}^T(\tau) [\mathbf{x} - \mathbf{q}(\tau)] \right). \quad (2.10)$$

Die Gewichtsfunktionen sind in ihrer Ortsdarstellung also Gaußfunktionen. Der Parameter  $\mathbf{\Gamma}$  ist dabei eine  $N \times N$ -dimensionale, symmetrische, positiv definite Matrix mit positiven Eigenwerten, die die Breitenparameter für die Gaußfunktionen enthält. Man spricht

von der „frozen Gaussian approximation“, wenn die Matrix  $\Gamma$  nicht von der Zeit abhängt; andernfalls wird die Näherung mit „thawed Gaussian approximation“ bezeichnet. Anders als  $S$  in (2.7) und (2.8) bezeichnet  $\tilde{S}$  in (2.9) die Wirkung entlang eines Pfades unter Berücksichtigung des klassischen Potentials, welches nun mit den kohärenten Zuständen gewichtet wird. Durch die endliche Ausdehnung der gauß'schen Zustände fällt der Integrand in (2.9) ab und kann somit mit Monte-Carlo-Algorithmen zur Konvergenz gebracht werden. Es taucht nun das Problem auf, dass der Propagator mit fortschreitender Zeit seine Unitarität verliert. Außerdem kann kein Kriterium gefunden werden, wie der Breitenparameter  $\Gamma$  gewählt werden muss, damit die Näherung bestmöglich ist. Herman und Kluk [13] gelang es, das Problem mit der Unitarität durch einen Vorfaktor zu beheben. Außerdem konnten sie zeigen, dass die Wahl des Breitenparameters in großen Teilen des Parameterraums nicht zu großen Einfluss auf die Ergebnisse hat. Der von ihnen aufgestellte Herman-Kluk-Propagator ist ebenfalls für den Fall des harmonischen Oszillators exakt [10]. Pollak [4] konnte zeigen, dass sich der exakte Boltzmannoperator in eine Störungsreihe entwickeln und somit als eine Reihe darstellen lässt. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die „frozen Gaussian approximation“ die nullte Ordnung dieser Reihe ist. Es ist demnach möglich, mithilfe von semiklassischen Näherungen quantenmechanische Systeme zu untersuchen und Ergebnisse für quantenmechanische Effekte zu erhalten.

### 2.3. Verwendung des Boltzmann-Operators in der Quantenstatistik

Ein wichtiges Werkzeug in der Quantenstatistik ist der so genannte Dichteoperator  $\hat{\rho}$ . Mit ihm können statistische Verteilungen von Zuständen beschrieben werden. Der Zustand eines Ensembles von gleichartigen Systemen wird durch die Angabe des Dichteoperators vollständig beschrieben, d.h. es werden sowohl die möglichen Zustände, in welchen sich ein herausgegriffenes Einzelsystem befinden kann, festgelegt, als auch die Wahrscheinlichkeit, mit der sich dieses Einzelsystem in diesem Zustand befindet. Die Einzelsysteme dieses Ensembles befinden sich mit den Wahrscheinlichkeiten  $p_m$  in den Zuständen  $|\psi_m\rangle$ . Der Dichteoperator ist dann gegeben durch

$$\hat{\rho} = \sum_m p_m |\psi_m\rangle \langle \psi_m|. \quad (2.11)$$

Für ein kanonisches Ensemble (d.h. ein System mit fester Teilchenzahl bei konstantem Volumen, welches sich mit einem größeren System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, wobei Energieaustausch zwischen den beiden System erlaubt ist) lautet der Dichteoperator

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta\hat{H}}}{\text{Sp}(e^{-\beta\hat{H}})} = \frac{e^{-\beta\hat{H}}}{Z(\beta)} = \frac{\hat{K}(\beta)}{Z(\beta)} \quad (2.12)$$

Dabei ist  $\hat{K}(\beta) = e^{-\beta\hat{H}}$  der Boltzmann-Operator,  $Z(\beta)$  bezeichnet die Zustandssumme. In der statistischen Physik lassen sich aus der Zustandssumme alle thermodynamischen Größen bestimmen. Man erhält die Zustandssumme aus dem Boltzmann-Operator durch Spurbildung:

$$Z(\beta) = \text{Sp} \left( e^{-\beta\hat{H}} \right) \quad (2.13)$$

Befindet sich ein System im thermodynamischen Gleichgewicht, so kommutiert sein Dichteoperator mit dem Hamiltonoperator. Dem Dichteoperator kommt eine große Bedeutung bei der Bestimmung von Erwartungswerten von Observablen, welche durch hermitesche Operatoren ausgedrückt werden, zu. Der thermodynamische Mittelwert einer Observablen  $O$  ergibt sich aus

$$\langle O \rangle = \frac{\text{Sp}(\hat{K}O)}{Z(\beta)} \quad (2.14)$$

Somit folgt für die mittlere Energie (Energieerwartungswert)  $E$

$$\begin{aligned} E = \langle \hat{H} \rangle &= \text{Sp}(\hat{H}\hat{\rho}) = \frac{1}{Z} \text{Sp} \left( \hat{H} e^{-\beta\hat{H}} \right) \\ &= \frac{1}{Z} \text{Sp} \left( -\frac{\partial}{\partial\beta} e^{-\beta\hat{H}} \right) = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial\beta} \text{Sp} \left( e^{-\beta\hat{H}} \right) = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial\beta} Z \\ &= -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln(Z) = k_B T^2 \frac{\partial \ln(Z)}{\partial T}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Physikalisch relevant ist außerdem die spezifische Wärmekapazität  $C$  mit

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial E}{\partial\beta} = k_B \beta^2 \frac{\partial^2 \ln(Z)}{\partial\beta^2}. \quad (2.16)$$

Für Systeme mit vielen Freiheitsgraden kann der Boltzmann-Operator nur durch aufwendige numerische Rechnungen bestimmt werden. Zwar ist es für Systeme mit mehreren hundert Freiheitsgraden beispielsweise mithilfe von Quanten-Monte-Carlo-Methoden möglich, den Boltzmann-Operator numerisch zu bestimmen, allerdings sind solche Algorithmen bei niedrigen Temperaturen schwer zur Konvergenz zu bringen [6]. Um den numerischen Aufwand zu reduzieren, werden Näherungsmethoden verwendet, z.B. Anfangswertdarstellungen auf Grundlage von gauß'schen Wellenpaketen. Die oben beschriebene semiklassische Näherung für den Zeitentwicklungsoperator („frozen Gaussian approximation“) kann auf den Boltzmann-Operator angewandt werden, da sich die mathematische Form von  $\hat{U}(t) = e^{-it\hat{H}/\hbar}$  und  $\hat{K}(\beta) = e^{-\beta\hat{H}}$  ähnelt. Die formale Ersetzung von  $it$  durch die Imaginärzeit  $\tau$  liefert  $e^{-it\hat{H}/\hbar} \rightarrow e^{-\tau\hat{H}/\hbar}$ . Identifiziert man  $\tau/\hbar$  mit der inversen Temperatur  $\beta = 1/(k_B T)$ , erhält man die Form des Boltzmann-Operators für  $t = -i\hbar\beta$ .

## 2.4. „Frozen Gaussian approximation“ für die Zustandssumme eines thermostatischen Systems

Im Folgenden wird die „frozen Gaussian approximation“ als Näherung für den Boltzmann-Operator vorgestellt. Das Vorgehen orientiert sich dabei an dem von Zhang, Shao und Pollak [5].

Der exakte Boltzmann-Operator  $\hat{K}(\tau)$  lässt sich nach den Ergebnissen von Pollak [4] als Reihe darstellen:

$$\hat{K}(\tau) = \hat{K}_0 + \hat{K}_1 + \hat{K}_2 + \dots \quad (2.17)$$

Dabei ist die nullte Ordnung dieser Störungsreihe gerade die „frozen Gaussian approximation“ des Propagators.

Stellt man die Schrödinger-Gleichung (2.2) mithilfe der Imaginärzeit  $\tau = it$  dar, so erhält man die Imaginärzeit-Schrödinger-Gleichung (auch Bloch-Gleichung genannt):

$$-\frac{\partial}{\partial \tau} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(\tau)\rangle \quad (2.18)$$

Diese Gleichung gilt auch für den exakten Boltzmann-Operator  $\hat{K}$ , genau so wie auch der Zeitentwicklungsoperator die Schrödinger-Gleichung erfüllt:

$$-\frac{\partial}{\partial \tau} \hat{K}(\tau) = \hat{H} \hat{K}(\tau) = \hat{K}(\tau) \hat{H}. \quad (2.19)$$

Dabei ist die Randbedingung  $\hat{K}(0) = \mathbf{1}$  zu erfüllen ( $\mathbf{1}$  ist die  $N$ -dimensionale Einheitsmatrix). Das zweite Gleichheitszeichen in (2.19) folgt aus  $[\hat{H}, \hat{K}] = 0$ .

Nun sei  $|g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \tau)\rangle$  ein kohärenter quantenmechanischer Zustand, wie er in der „frozen Gaussian approximation“ des Propagators in Gleichung (2.10) gegeben ist. Lässt man den Boltzmann-Operator (imaginären Zeitentwicklungsoperator) auf den quantenmechanischen Zustand  $|g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \tau)\rangle$  wirken, so erhält man

$$|g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \tau)\rangle = e^{-\tau \hat{H}} |g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, 0)\rangle \approx \hat{K}_0 |g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, 0)\rangle \equiv f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \tau) |g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \tau)\rangle. \quad (2.20)$$

Für die Näherung des Boltzmann-Operators (also die nullte Ordnung der Störungsreihe, in welche sich der exakte Boltzmann-Operator entwickeln lässt) wird das Symbol  $\hat{K}_0$  verwendet. Mit  $f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \tau)$  wird eine Funktion bezeichnet, die so zu wählen ist, dass Gleichung (2.20) erfüllt ist. Zum Zeitpunkt  $\tau = 0$  muss dabei  $f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \tau) = 1$  gelten. Aufgrund der Tatsache, dass ein quantenmechanischer Zustand die Bloch-Gleichung erfüllen muss, kann man für den genäherten Zustand  $\hat{K}_0 |g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \tau)\rangle$  mithilfe von Gleichung (2.18) einen Korrekturoperator  $\hat{C}$  definieren, der die Abweichung des genäherten Zustands zum Zustand, der zum exakten Boltzmann-Operator gehört, angibt:

$$\hat{C}(\tau) |g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, 0)\rangle \equiv -\frac{\partial}{\partial \tau} \hat{K}_0(\tau) |g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, 0)\rangle - \hat{H} \hat{K}_0(\tau) |g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, 0)\rangle \quad (2.21)$$

Mithilfe dieses Korrekturoperators kann die Reihendarstellung des Boltzmann-Operators gefunden werden. Zunächst soll nun aber die Ortsdarstellung des Propagators in nullter Ordnung bestimmt werden.

### 2.4.1. Näherung des Propagators in nullter Ordnung und nullte Ordnung der Zustandssumme

Ziel ist es nun, eine möglichst gute Näherung des Propagators  $\hat{K}_0$  zu finden. Daraus lässt sich dann mithilfe des Zusammenhangs in (2.13) eine Gleichung für die Zustandssumme in nullter Ordnung angeben. Dazu soll im Folgenden zunächst ein Ausdruck für die noch unbekannt Funktion  $f$  gefunden werden.

Der Propagator ist eine umso bessere Näherung des exakten Boltzmann-Operators, je kleiner die Abweichung in Gleichung (2.21), also je kleiner die Korrektur  $C$  ist. Es bietet sich also an, das Verhältnis von  $C$  zu  $K$  zu betrachten und zu fordern, dass dieser Wert möglichst klein ist.

Mit dem Hamiltonoperator aus Gleichung (2.1) und der Ortsdarstellung der kohärenten Zustände in (2.10) erhält man für den Quotienten den folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned}
 \frac{\langle \mathbf{x} | \hat{C} | g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, 0) \rangle}{\langle \mathbf{x} | \hat{K}_0 | g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, 0) \rangle} &= \frac{-\partial_\tau f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \tau) \langle \mathbf{x} | g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \tau) \rangle - \hat{H} f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \tau) \langle \mathbf{x} | g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \tau) \rangle}{f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \tau) \langle \mathbf{x} | g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \tau) \rangle} \\
 &= -\frac{\partial \ln f(\tau)}{\partial \tau} - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \mathbf{q}^T(\tau)}{\partial \tau} \mathbf{\Gamma} [\mathbf{x} - \mathbf{q}(\tau)] + [\mathbf{x} - \mathbf{q}(\tau)]^T \mathbf{\Gamma} \frac{\partial \mathbf{q}(\tau)}{\partial \tau} \right) \\
 &\quad - \frac{1}{2} \mathbf{p}^T(\tau) \mathbf{p}(\tau) + \frac{i}{\hbar} \mathbf{p}^T(\tau) \frac{\partial \mathbf{q}(\tau)}{\partial \tau} - V(\mathbf{x}) - \frac{i}{\hbar} \frac{\partial \mathbf{p}^T(\tau)}{\partial \tau} [\mathbf{x} - \mathbf{q}(\tau)] \\
 &\quad - \frac{\hbar^2}{2} \left( \text{Sp}(\mathbf{\Gamma}) - [\mathbf{x} - \mathbf{q}(\tau)]^T \mathbf{\Gamma}^2 [\mathbf{x} - \mathbf{q}(\tau)] \right) \\
 &\quad - \frac{i\hbar}{2} \left( \mathbf{p}^T(\tau) \mathbf{\Gamma} [\mathbf{x} - \mathbf{q}(\tau)] + [\mathbf{x} - \mathbf{q}(\tau)]^T \mathbf{\Gamma} \mathbf{p}(\tau) \right). \tag{2.22}
 \end{aligned}$$

Nun wird gefordert, dass der Quotient in (2.22) im Mittel über einen zeitabhängigen kohärenten Zustand verschwinden soll [5]. Der Mittelwert wird dabei mithilfe des gauß'schen Mittels gebildet, das wie folgt definiert wird:

$$\langle h(\mathbf{q}) \rangle = \frac{|\det \mathbf{\Gamma}|^{1/2}}{\pi^{N/2}} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{x} \exp(-[\mathbf{x} - \mathbf{q}]^T \mathbf{\Gamma} [\mathbf{x} - \mathbf{q}]) h(\mathbf{x}). \tag{2.23}$$

Der Normierungsfaktor vor dem Integral ergibt sich nach kurzer Rechnung unter der Verwendung der Tatsache, dass  $\mathbf{\Gamma}$  symmetrisch und positiv definit ist und sich deswegen mit einer orthogonalen Matrix diagonalisieren lässt. Man erhält für  $f(\tau)$  den Ausdruck

$$f(\tau) = \exp \left( - \int_0^\tau d\tau' \left[ \frac{1}{2} \mathbf{p}^T(\tau') \mathbf{p}(\tau') + \langle V(\mathbf{q}) \rangle + \frac{\hbar^2}{4} \text{Sp}(\mathbf{\Gamma}) - \frac{i}{\hbar} \mathbf{p}(\tau') \frac{\partial \mathbf{q}(\tau')}{\partial \tau'} \right] \right). \tag{2.24}$$

Die Terme, die antisymmetrisch in  $[\mathbf{x} - \mathbf{q}(\tau)]$  sind, also insbesondere die linearen, aus Gleichung (2.22) werden von der bisherigen Forderung nicht erfasst, da ihr gauß'sches Mittel verschwindet. Sie müssen nun gesondert behandelt werden.

Mithilfe des gauß'schen Mittels in (2.23) lässt sich das Potential  $V(\mathbf{x})$  wie folgt nähern:

$$V(\mathbf{x}) = \langle V(\mathbf{q}(\tau)) \rangle + \langle \nabla V(\mathbf{q}(\tau)) \rangle \cdot [\mathbf{x} - \mathbf{q}(\tau)] + \mathcal{O}([\mathbf{x} - \mathbf{q}(\tau)]^2). \quad (2.25)$$

Nun sollen Bewegungsgleichungen für  $\mathbf{q}(\tau)$  und  $\mathbf{p}(\tau)$  gefunden werden. Indem man fordert [5], dass alle Terme, die linear in  $[\mathbf{x} - \mathbf{q}(\tau)]$  sind, separat für die reellen und imaginären Terme in (2.22) verschwinden müssen, ergeben sich die Bewegungsgleichungen für  $\mathbf{q}(\tau)$  und  $\mathbf{p}(\tau)$  unter Verwendung der Näherung des Potentials aus (2.25) zu

$$\frac{\partial \mathbf{p}(\tau)}{\partial \tau} = -\hbar^2 \mathbf{\Gamma} \mathbf{p}(\tau), \quad (2.26)$$

$$\frac{\partial \mathbf{q}(\tau)}{\partial \tau} = -\mathbf{\Gamma}^{-1} \langle \nabla V(\mathbf{q}) \rangle. \quad (2.27)$$

Die Gleichung für den Impuls lässt sich direkt analytisch lösen. Man erhält

$$\mathbf{p}(\tau) = \exp(-\hbar^2 \mathbf{\Gamma} \tau) \mathbf{p}(0). \quad (2.28)$$

Für den exakten Boltzmann-Operator gilt  $\hat{K}(\tau)^\dagger = \hat{K}(\tau)$ . Nach Frantsuzov et al. [14, 15] kann man die „frozen Gaussian approximation“ für den Boltzmann-Operator finden, indem man eine hermitesche Form  $\hat{K}_{0,herm.}$  der nullten Ordnung  $\hat{K}_0$  definiert. Dies kann wie folgt begründet werden [16]: Der Boltzmann-Operator selbst ist hermitesch und lässt sich in eine Störungsreihe entwickeln. Mithilfe einer Rekursionsvorschrift erhält man Glieder höherer Ordnung (diese Vorschrift wird in Abschnitt 2.4.2 hergeleitet). Will man erreichen, dass die Näherung des Boltzmann-Operators auch hermitesch ist, so muss bereits die nullte Ordnung der Reihe hermitesch sein. Um sicherzustellen, dass jeder Term der Reihe hermitesch ist, kann die folgende Gleichung verwendet werden:

$$\hat{K}(\tau) = \hat{K}(\tau/2) \hat{K}^\dagger(\tau/2) \quad (2.29)$$

Es ist  $(\hat{K}(\tau/2) \hat{K}^\dagger(\tau/2))^\dagger = \hat{K}(\tau/2) \hat{K}^\dagger(\tau/2)$ . Damit ist  $\hat{K}(\tau)$  hermitesch und zwar unabhängig davon, ob  $\hat{K}(\tau/2)$  hermitesch ist oder nicht.

Nach Frantsuzov et al. [14, 15] wird die hermitesche Form der Näherung wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} \hat{K}_{0,herm.}(2\tau) &= \hat{K}_0(\tau) \hat{K}_0^\dagger(\tau) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{p}d\mathbf{q}}{(2\pi\hbar)^N} \hat{K}_0(\tau) |g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, 0)\rangle \langle g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, 0)| \hat{K}_0^\dagger(\tau) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{p}d\mathbf{q}}{(2\pi\hbar)^N} \exp(-2W(\tau)) |g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \tau)\rangle \langle g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \tau)| \end{aligned} \quad (2.30)$$

Dabei nutzt man die Beziehung  $\exp(-2\hat{H}\tau) = \exp(-\hat{H}\tau) \exp(-\hat{H}\tau)$ . Die Funktion  $W(\tau)$  ist vergleichbar mit der Funktion  $\hat{S}$  in Gleichung (2.9) und kann unter Verwendung von (2.24) und (2.20) bestimmt werden zu

$$W(\tau) = \int_0^\tau d\tau' \left[ \frac{1}{2} \mathbf{p}^T(\tau') \mathbf{p}(\tau') + \langle V(\mathbf{q}(\tau')) \rangle + \frac{\hbar^2}{4} \text{Sp}(\mathbf{\Gamma}) \right]. \quad (2.31)$$



## 2.4. „Frozen Gaussian approximation“ für die Zustandssumme eines thermostatistischen Systems

Da die Bewegungsgleichung (2.26) für den Impuls analytisch gelöst werden konnte, kann man unter Verwendung von Gleichung (2.28) die  $\tau'$ -Integration über den ersten Summanden in (2.31) ausführen und erhält

$$\int_0^\tau d\tau' \frac{1}{2} \mathbf{p}^T(\tau) \mathbf{p}(\tau) = \frac{1}{2} \mathbf{p}^T(0) (2\hbar^2 \mathbf{\Gamma})^{-1} [\mathbf{1} - \exp(-2\hbar^2 \mathbf{\Gamma} \tau)] \mathbf{p}(0). \quad (2.32)$$

Nun kann die Ortsdarstellung der „frozen Gaussian approximation“, also die nullte Ordnung der Störungsreihe, mithilfe der Ortsdarstellung (2.10) der kohärenten Zustände bestimmt werden. Man erhält den Ausdruck

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{x}' | \hat{K}_0(\tau) | \mathbf{x} \rangle &= \det(\mathbf{\Gamma}) \exp\left(-\frac{\hbar^2}{4} \text{Sp}(\mathbf{\Gamma}) \tau\right) \sqrt{\det(2[\mathbf{1} - \exp(-\hbar^2 \mathbf{\Gamma} \tau)]^{-1})} \\ &\quad \cdot \exp\left(-\frac{1}{4} [\mathbf{x}' - \mathbf{x}]^T \mathbf{\Gamma} [\tanh(\hbar^2 \mathbf{\Gamma} \tau / 2)]^{-1} [\mathbf{x}' - \mathbf{x}]\right) \\ &\quad \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^{N/2}} \exp\left(-[\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{q}(\tau/2)]^T \mathbf{\Gamma} [\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{q}(\tau/2)] - 2 \int_0^{\tau/2} d\tau' \langle V(\mathbf{q}(\tau')) \rangle\right), \end{aligned} \quad (2.33)$$

wobei die Abkürzung  $\bar{\mathbf{x}} = (\mathbf{x} + \mathbf{x}')/2$  verwendet wurde. Das Integral über den Impulsraum (also die Integration über alle Anfangsimpulse  $\mathbf{p}(0)$  in (2.30)) konnte analytisch ausgewertet werden, da es sich um ein Gauß-Integral handelt. Für eine numerische Auswertung müssen nun nur noch das Integral über den Ortsraum (also die Integration über alle Anfangsorte  $\mathbf{q}(0)$ ) und die  $\tau'$ -Integration im Exponenten ausgeführt werden.

Somit kann man nun die nullte Ordnung der Zustandssumme bestimmen, die sich aus dieser Näherung ergibt. Mithilfe der Zustandssumme kann dann nach Gleichung (2.12) der Dichteoperator angegeben werden. Bildet man die Spur des Ausdrucks in Gleichung (2.33), so erhält man für die Zustandssumme in nullter Ordnung

$$\begin{aligned} Z_0(\tau) &= \text{Sp}(\hat{K}_0(\tau)) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{x} | \hat{K}_0(\tau) | \mathbf{x} \rangle d\mathbf{x} \\ &= \sqrt{\det(\mathbf{\Gamma})} \exp\left(-\frac{\hbar^2}{4} \text{Sp}(\mathbf{\Gamma}) \tau\right) \sqrt{\det([\mathbf{1} - \exp(-\hbar^2 \mathbf{\Gamma} \tau)]^{-1})} \\ &\quad \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^{N/2}} \exp\left(-2 \int_0^{\tau/2} \langle V(\mathbf{q}(\tau)) \rangle\right). \end{aligned} \quad (2.34)$$

Die  $\mathbf{x}$ -Integration konnte ebenfalls analytisch ausgeführt werden, da es sich hier wiederum um ein Gauß-Integral handelt. Für den klassischen Grenzfall (hohe Temperaturen) gilt  $\beta \rightarrow 0$  und  $\hbar \rightarrow 0$ . Für diesen Fall erhält man die klassische normierte Zustandsdichte

$$\lim_{\beta, \hbar \rightarrow 0} \frac{\langle \mathbf{x}' | \hat{K}(\beta) | \mathbf{x} \rangle}{Z(\beta)} = \delta(\mathbf{x}' - \mathbf{x}) \frac{\exp(-\beta V(\mathbf{x}))}{\int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{q} \exp(-\beta V(\mathbf{q}))}. \quad (2.35)$$

### 2.4.2. Korrekturoperator: erste und höhere Ordnungen des Propagators und der Zustandssumme

Ziel dieses Abschnitts ist es nun, die Glieder höherer Ordnung der Reihendarstellung in (2.17) zu finden. Dazu soll zunächst die Ortsdarstellung des Korrekturoperators ermittelt werden.

Mithilfe der nullten Ordnung des Propagators ließ sich der Korrekturoperator  $\hat{C}$  in Gleichung (2.21) definieren. Verwendet man die in (2.33) gefundene Form für die nullte Ordnung des Propagators, so lässt sich mithilfe von Gleichung (2.21) die Ortsdarstellung des Korrekturoperators bestimmen zu

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{x}' | \hat{C}(\tau) | \mathbf{x} \rangle &= \langle \mathbf{x}' | \left( -\frac{\partial}{\partial \tau} - \hat{H} \right) \hat{K}(\tau) | \mathbf{x} \rangle \\ &= \det(\mathbf{\Gamma}) \exp \left( -\frac{\hbar^2}{4} \text{Sp}(\mathbf{\Gamma}) \tau \right) \sqrt{\det(2[\mathbf{1} - \exp(-\hbar^2 \mathbf{\Gamma} \tau)]^{-1})} \\ &\quad \exp \left( -\frac{1}{4} [\mathbf{x}' - \mathbf{x}]^T \mathbf{\Gamma} [\tanh(\hbar^2 \mathbf{\Gamma} \tau / 2)]^{-1} [\mathbf{x}' - \mathbf{x}] \right) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^N} \Delta V(\mathbf{x}', \mathbf{x}, \mathbf{q}(\tau/2)) \\ &\quad \exp \left( -2 \int_0^{\tau/2} d\tau' \langle V(\mathbf{q}(\tau')) \rangle - [\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{q}(\tau/2)]^T \mathbf{\Gamma} [\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{q}(\tau/2)] \right). \end{aligned} \quad (2.36)$$

Dabei ist  $\Delta V(\mathbf{x}', \mathbf{x}, \mathbf{q}(\tau/2))$  gegeben durch

$$\begin{aligned} \Delta V(\mathbf{x}', \mathbf{x}, \mathbf{q}(\tau/2)) &= -\frac{\hbar^2}{4} \text{Sp}(\mathbf{\Gamma}) - \frac{\hbar^2}{8} [\mathbf{x}' - \mathbf{x}]^T \mathbf{\Gamma}^2 [\mathbf{x}' - \mathbf{x}] \\ &\quad + \frac{\hbar^2}{2} \left( [\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{q}(\tau/2)]^T \mathbf{\Gamma}^2 [\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{q}(\tau/2)] + [\mathbf{x}' - \mathbf{x}]^T \mathbf{\Gamma} \coth \left( \frac{\hbar^2 \tau \mathbf{\Gamma}}{2} \right) \mathbf{\Gamma} [\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{q}(\tau/2)] \right) \\ &\quad + \langle V(\mathbf{q}(\tau/2)) \rangle + [\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{q}(\tau/2)] \langle \nabla V(\mathbf{q}(\tau/2)) \rangle - V(\mathbf{x}'). \end{aligned} \quad (2.37)$$

Betrachtet man wieder den klassischen Grenzfall  $\beta \rightarrow 0$  und  $\hbar \rightarrow 0$ , so verschwindet die Korrektur in allen Matrixelementen

$$\lim_{\beta, \hbar \rightarrow 0} \frac{\langle \mathbf{x}' | \hat{C}(\beta) | \mathbf{x} \rangle}{Z(\beta)} = 0 \quad (2.38)$$

wie gewünscht.

Nun sollen die weiteren Glieder der Reihendarstellung der Näherung des Boltzmann-Operators bestimmt werden. Aus der Definition des Korrekturoperators in Gleichung (2.21) folgt für die nullte Ordnung  $\hat{K}_0$

$$-\frac{\partial}{\partial \tau} \hat{K}_0 = \hat{H} \hat{K}_0 + \hat{C} \quad (2.39)$$

## 2.4. „Frozen Gaussian approximation“ für die Zustandssumme eines thermostatischen Systems

mit den beiden Randbedingungen  $\hat{K}_0(0) = \mathbf{1}$  und  $\hat{C}(0) = 0$ . Löst man diese partielle Differentialgleichung erster Ordnung, so erhält man als formale Lösung für den genäherten Boltzmann-Operator:

$$\hat{K}_0(\tau) = \hat{K}(\tau) - \int_0^\tau \hat{K}(\tau - \tau') \hat{C}(\tau') d\tau' \quad (2.40)$$

Nach Zhang und Pollak [17] kann man den exakten Boltzmann-Operator als Reihe der Form

$$\hat{K}(\tau) = \sum_{j=0}^{\infty} \hat{K}_j(\tau) \quad (2.41)$$

mit  $\hat{K}_j(\tau) \propto \hat{C}^j$  auffassen. Setzt man die Reihenentwicklung (2.41) in Gleichung (2.40) ein, so findet man die Rekursionsvorschrift

$$\hat{K}_{j+1} = \int_0^\tau \hat{K}_j(\tau - \tau') \hat{C}(\tau') d\tau'. \quad (2.42)$$

Mithilfe dieser Rekursionsvorschrift lassen sich die Terme höherer Ordnung bestimmen. Sie wird im Folgenden dazu verwendet, die Zustandssumme erster und zweiter Ordnung für das System des harmonischen Oszillators zu bestimmen.

Die Zustandssumme in beliebiger Ordnung ergibt sich, wenn man die unendliche Reihe (2.41) nach der jeweiligen Ordnung abbricht. Die Näherung ergibt also für die Zustandssumme in erster Ordnung

$$Z(\tau) \approx Z_1(\tau) = Z_0(\tau) + Z_{C_1}(\tau). \quad (2.43)$$

Dabei stellt  $Z_{C_1}$  den Korrekturterm erster Ordnung dar, also  $Z_{C_1} = \text{Sp}(\hat{K}_1)$ . Für die zweite Ordnung folgt dann

$$Z(\tau) \approx Z_2 = Z_0 + Z_{C_1} + Z_{C_2} \quad (2.44)$$

mit  $Z_{C_2} = \text{Sp}(\hat{K}_2)$ .



# 3. Eindimensionaler harmonischer Oszillator

Der harmonische Oszillator ist eines der wichtigsten Modellsysteme in der Physik. Das liegt zum einen an der Einfachheit des Systems, zum anderen an der Tatsache, dass es eines der wenigen quantenmechanischen Systeme ist, die sich überhaupt analytisch lösen lassen. Ebenso kann man die thermodynamischen Größen des harmonischen Oszillators exakt berechnen. Will man die Eigenschaften der „frozen Gaussian approximation“ untersuchen, eignet sich der harmonische Oszillator besonders, da sich ein Wert für den Breitenparameter  $\Gamma$  finden lässt, für welchen der Imaginärzeitpropagator in der „frozen Gaussian approximation“ das exakte quantenmechanische Ergebnis wiedergibt. Außerdem ist aufgrund der Einfachheit des Systems die Numerik vergleichsweise einfach zu handhaben. Dadurch können Einflüsse der Numerik auf das qualitative Verhalten der Näherung ausgeschlossen werden. Es kann direkt festgestellt werden, ob die Korrektur zweiter Ordnung die Näherung verbessert oder ob die Korrektur ebenso wie bei der ersten Ordnung für tiefe Temperaturen zusammenbricht.

## 3.1. Thermodynamische Eigenschaften nach der statistischen Mechanik

Der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  ist für den eindimensionalen harmonischen Oszillator gegeben durch

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m\omega^2 \hat{x}^2}{2} \quad \text{mit} \quad V(x) = \frac{m\omega^2 \hat{x}^2}{2}. \quad (3.1)$$

Im Folgenden wird  $m = 1$  gesetzt. Löst man die zugehörige stationäre Schrödingergleichung

$$\hat{H}\psi_n(x) = E_n\psi_n(x), \quad (3.2)$$

so erhält man für die Energieeigenwerte  $E_n$

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad n \in \mathbb{N}_0. \quad (3.3)$$

Die Zustandssumme eines Systems ergibt sich in der statistischen Mechanik über eine Summe über alle Mikrozustände  $\alpha$ . Im Fall des eindimensionalen harmonischen Oszilla-

### 3. Eindimensionaler harmonischer Oszillator

---

tors ist

$$Z(\beta) = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(\hbar\omega(n+\frac{1}{2}))} = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{2} \left[ \sinh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) \right]^{-1}. \quad (3.4)$$

Die mittlere Energie ergibt sich daraus nach Gleichung (2.15) zu

$$E(\beta) = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{1}{2}\hbar\omega \left[ \tanh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \right]^{-1} \quad (3.5)$$

und die Berechnung der Wärmekapazität nach Gleichung (2.16) ergibt

$$C(\beta) = k\beta^2 \frac{\partial^2 \ln(Z)}{\partial\beta^2} = k_B \left[ \frac{\beta\hbar\omega}{2 \sinh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)} \right]^2. \quad (3.6)$$

Betrachtet man nun den klassischen Grenzfall  $\hbar\omega \ll k_B T$ , so findet man für die mittlere Energie

$$E(\beta) = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \stackrel{\hbar\omega \ll k_B T}{\approx} k_B T \quad (3.7)$$

und für die spezifische Wärmekapazität

$$C(T) = \frac{\hbar^2\omega^2 k_B}{2T^2 \sinh^2\left(\frac{\hbar\omega k_B}{2T}\right)} \stackrel{\hbar\omega \ll k_B T}{\approx} k_B. \quad (3.8)$$

Bei hohen Temperaturen sind viele angeregte Zustände besetzt und man erhält die klassischen Ergebnisse. Für sehr tiefe Temperaturen, also  $\hbar\omega \gg k_B T$ , findet man das Verhalten

$$E(\beta) \stackrel{\hbar\omega \gg k_B T}{\approx} \frac{\hbar\omega}{2} \quad (3.9)$$

für die mittlere Energie und

$$C(T) \stackrel{\hbar\omega \gg k_B T}{\approx} 0 \quad (3.10)$$

für die spezifische Wärmekapazität. Bei tiefen Temperaturen befindet sich das System im Grundzustand. Die mittlere Energie geht dabei gegen die Grundzustandsenergie, die Wärmekapazität gegen null. Dies ist nicht verwunderlich, da die thermische Energie nicht ausreicht, um angeregte Zustände zu erreichen.

Die Wahrscheinlichkeit  $p_{\alpha}$ , ein System im Mikrozustand  $\alpha$  zu finden, ist in der statischen Mechanik gegeben durch

$$p_{\alpha} = \frac{1}{Z(\beta)} e^{-E_{\alpha}/(k_B T)}. \quad (3.11)$$

Für das System des harmonischen Oszillators bedeutet das

$$p_n = \frac{1}{Z(\beta)} e^{-\hbar\omega\beta(\frac{1}{2}+n)} \quad (3.12)$$

$$= e^{-\hbar\omega n\beta} \cdot (1 - e^{-\beta\hbar\omega}). \quad (3.13)$$

### 3.2. Die „frozen Gaussian approximation“ angewandt auf den harmonischen Oszillator

Das Verhältnis der Besetzungswahrscheinlichkeit der angeregten Zustände zur Besetzungswahrscheinlichkeit des Grundzustands ergibt sich dann zu:

$$\frac{\sum_{n=1}^{\infty} p_n}{p_0} = \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} - 1 \quad (3.14)$$

Somit kann festgestellt werden, mit welcher Wahrscheinlichkeit sich das System bei einer festen Temperatur ausschließlich im Grundzustand befindet.

## 3.2. Die „frozen Gaussian approximation“ angewandt auf den harmonischen Oszillator

Im Folgenden soll die „frozen Gaussian approximation“ auf das System des eindimensionalen harmonischen Oszillators angewandt werden. Im eindimensionalen Fall können alle benötigten Gleichungen stark vereinfacht werden. Die Matrix  $\Gamma$ , welche die Breitenparameter enthält, ist in diesem Fall eine feste Zahl. Der harmonische Oszillator ist zur Untersuchung der Näherung besonders gut geeignet, weil die „frozen Gaussian approximation“ in diesem Falle für eine bestimmte Wahl des Breitenparameters  $\Gamma$  exakt ist [18].

### 3.2.1. Nullte Ordnung der Zustandssumme und Wahl von $\Gamma$

In diesem Abschnitt soll nun die Zustandssumme nullter Ordnung für den harmonischen Oszillator bestimmt werden. Durch Vergleich mit der exakten Lösung für die Zustandssumme in (3.4) kann ein Wert für  $\Gamma$  gefunden werden, für den die nullte Ordnung bereits exakt ist.

Im eindimensionalen Fall lautet die gauß'sche Näherung der Zustandssumme in nullter Ordnung nach Gleichung (2.34)

$$Z_0(\tau) = \sqrt{\Gamma(1 - \exp(-\hbar^2\Gamma\tau))^{-1}} \exp\left(-\frac{\hbar^2}{4}\Gamma\tau\right) \int_{-\infty}^{\infty} dq_0 \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-2 \int_0^{\tau/2} d\tau' \langle V(q(\tau')) \rangle\right), \quad (3.15)$$

wobei mit  $q_0$  der Startwert der Bahn zur Zeit  $\tau = 0$  bezeichnet wird, also  $q(\tau = 0) = q_0$ . Um über die Anfangswerte der Bahnen integrieren zu können, werden durch Lösen der Bewegungsgleichung (2.27) die durchlaufenen Bahnen bestimmt. Die Bewegungsgleichung lautet in einer Dimension:

$$\frac{\partial q(\tau)}{\partial \tau} = -\frac{1}{\Gamma} \left\langle \frac{\partial}{\partial q} V(q) \right\rangle. \quad (3.16)$$

Die Berechnung des gauß'schen Mittels von  $\langle V(q) \rangle$  ergibt

$$\langle V(q) \rangle = \sqrt{\frac{\Gamma}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-\Gamma(x - q(\tau))^2) V(x) \quad (3.17)$$

$$= \frac{1}{2} \omega^2 \sqrt{\frac{\Gamma}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 \exp(-\Gamma(x - q(\tau))^2) = \frac{\omega^2}{4\Gamma} (1 + 2\Gamma q(\tau)^2). \quad (3.18)$$

Das Lösen der Bewegungsgleichung (3.16) unter Verwendung von (3.18) ergibt für die Bahnen

$$q(\tau) = q_0 \exp(-\omega^2 \tau / \Gamma). \quad (3.19)$$

An dieser Stelle soll noch das Integral über den Mittelwert des Potentials bestimmt werden, da dieses in den Termen höherer Ordnung ebenfalls enthalten ist. Da eine analytische Lösung existiert, muss das Integral in den Termen später nicht numerisch ausgewertet werden, was den Rechenaufwand reduziert. Es ist

$$\int_0^{\tau/2} d\tau' \langle V(q(\tau')) \rangle = \frac{\omega^2 \tau}{8\Gamma} + \frac{q_0^2 \Gamma}{4} (1 - \exp(-\omega^2 \tau / \Gamma)). \quad (3.20)$$

Mit (3.16) und (3.20) erhält man nach Ausführen der Integration in (3.15) über alle Startwerte den folgenden Ausdruck für die Näherung der Zustandssumme in nullter Ordnung:

$$Z_0(\tau) = \frac{\exp(-\frac{\tau}{4}(\omega^2/\Gamma + \hbar^2\Gamma))}{\sqrt{(1 + \exp(-\tau\omega^2/\Gamma))(1 - \exp(-\tau\hbar^2\Gamma)) \tanh(\tau\omega^2/2\Gamma)}} \quad (3.21)$$

Im Falle des harmonischen Oszillators lässt sich die Gleichheit der Näherung in (3.21) und der exakten Lösung (3.4) durch die richtige Wahl des Breitenparameters  $\Gamma$  erreichen. Wie man sich durch Einsetzen überzeugen kann, entspricht die Näherung für

$$\Gamma = \frac{\omega}{\hbar} \quad (3.22)$$

der exakten Lösung.

### 3.2.2. Bestimmung höherer Ordnungen der Zustandssumme

Möchte man nun die erste Ordnung der Zustandssumme berechnen, so muss man den Korrekturterm  $Z_{C_1}$  bestimmen, der sich nach (2.42) durch

$$Z_{C_1}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \langle x | \hat{K}_1(\tau) | x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_0^{\tau} d\tau' \langle x | \hat{K}_0(\tau - \tau') | x' \rangle \langle x' | \hat{C}(\tau') | x \rangle \quad (3.23)$$



### 3.2. Die „frozen Gaussian approximation“ angewandt auf den harmonischen Oszillator

berechnen lässt. Wählt man für den Breitenparameter  $\Gamma$  den Wert  $\Gamma = \omega/\hbar$ , was der exakten Lösung entspricht, so verschwindet der Korrekturterm  $Z_{C_1}$ . Die erste Ordnung  $Z_1$  der Zustandssumme ergibt sich in jedem Fall nach Gleichung (2.43) zu

$$Z_1(\tau) = \text{Sp}(\hat{K}_0 + \hat{K}_1) = \text{Sp}(\hat{K}_0) + \text{Sp}(\hat{K}_1) = Z_0(\tau) + Z_{C_1}(\tau). \quad (3.24)$$

Die Integrale über  $x$  und  $x'$  in (3.23) können analytisch gelöst werden, da sie sich durch Substitution in Gauß-Integrale überführen lassen. Für das Integral über  $\tau'$  und die beiden Integrale über die Startwerte  $q_{01}$  und  $q_{02}$ , welche in der Ortsdarstellung von  $\hat{K}_0$  bzw.  $\hat{C}$  auftauchen, kann keine analytische Lösung gefunden werden. Diese Integrationen müssen also numerisch durchgeführt werden. Stysch [18] führte die  $x$ - und  $x'$ -Integrationen analytisch aus und berechnete die anderen drei Integrale numerisch mithilfe eines C-Programms. Hier soll nun ein anderer Weg gegangen werden, wobei die  $x$ - und  $x'$ -Integrationen auch numerisch durchgeführt werden sollen. Die Gründe für dieses Vorgehen werden in Kapitel (4.1) erläutert.

Eine Gleichung für die Korrektur zweiter Ordnung erhält man ebenso aus der Rekursionsvorschrift (2.42). Sie lautet

$$\begin{aligned} Z_{C_2} = \text{Sp}(\hat{K}_2) &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_0^{\tau} d\tau' \langle \hat{K}_1(\tau - \tau') | x' \rangle \langle x' | \hat{C}(\tau') | x \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_{-\infty}^{\infty} dx'' \int_0^{\tau} d\tau' \int_0^{\tau - \tau'} d\tau'' \langle x | \hat{K}_0(\tau - \tau' - \tau'') | x'' \rangle \\ &\quad \langle x'' | \hat{C}(\tau'') | x' \rangle \langle x' | \hat{C}(\tau') | x \rangle \end{aligned} \quad (3.25)$$

Natürlich steigt mit der Anzahl der auszuwertenden Integrale auch der numerische Aufwand. Zur Bestimmung der Korrektur zweiter Ordnung müssen bereits acht Integrationen durchgeführt werden; zur Bestimmung höherer Ordnungen sogar noch mehr. Wie bereits erwähnt, ist es für das System des harmonischen Oszillators prinzipiell möglich, die Integrationen in  $x, x', x'', \dots$  analytisch berechnen. Bereits für die zweite Ordnung werden die Terme jedoch so unübersichtlich, dass es sich lohnt, die Rechnung numerisch durchzuführen. Zur Bestimmung der zweiten Ordnung müssen nicht alle Integrale auf einmal gelöst werden. Indem man zuerst die erste Ordnung bestimmt (siehe Gleichung (3.25)), kann man die zweite und höhere Ordnungen durch einfache Matrizenmultiplikation erhalten, da sich der Propagator und der Korrekturoperator in einer diskreten Ortsdarstellung als Matrizen speichern lassen. Jedem Matrixelement wird dabei ein Wert von  $x$  und  $x'$  zugeordnet.



# 4. Numerische Berechnung thermodynamischer Größen mithilfe der gauß'schen Näherung

In diesem Kapitel werden die numerisch erhaltenen Ergebnisse vorgestellt. Mithilfe eines CUDA C-Programms wurden die Zustandssummen nullter, erster und zweiter Ordnung für das System des eindimensionalen harmonischen Oszillators berechnet und daraus die thermodynamischen Größen Energie und Wärmekapazität bestimmt. Dadurch lassen sich Aussagen über das Verhalten der Korrektur zweiter Ordnung bei tiefen Temperaturen treffen. Die Verwendung der CUDA-Architektur von Nvidia ermöglicht es, neben der CPU auch die GPU der Grafikkarte für Rechnungen zu nutzen. Durch Ausführung von Programmteilen auf der GPU können einzelne Rechenschritte parallel ausgeführt werden, statt auf der CPU nacheinander. Dadurch lässt sich die Rechenzeit erheblich verkürzen.

## 4.1. Implementierung

Um eine Aussage über das Verhalten der Näherung zweiter Ordnung treffen zu können, reicht es, den qualitativen Verlauf der Größen zu betrachten. Aus diesem Grund werden die Boltzmann-Konstante  $k_B$  und das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum  $\hbar$  auf eins gesetzt. Es können zudem alle Größen als dimensionslos angesehen werden.

Um die Rechenzeit zu verkürzen, wurde das Programm mit CUDA C in der CUDA-Architektur von Nvidia implementiert. Es berechnet der Reihe nach die nullte, erste und zweite Ordnung der Zustandssumme. Die nullte Ordnung wird dabei nicht nach Gleichung (3.21), in welcher die  $x$ -Integration schon analytisch ausgeführt wurde, berechnet, sondern mithilfe der Ortsdarstellung (2.33) bestimmt. Zur Bestimmung der höheren Ordnungen wurde zusätzlich noch die Ortsdarstellung (2.36) des Korrekturopeators verwendet. Für die jeweiligen  $\tau$ -Integrale im Exponenten wurde die analytische Lösung (3.20) genutzt. Bei der Auswertung der zweiten Ordnung verblieben also noch zwei Integrale in  $\tau$  und je drei Integrale in  $q$  und  $x$  zur numerischen Bestimmung.

Im Vergleich dazu berechnete Stysch [18] die nullte und erste Ordnung, indem er die für die nullte Ordnung die Form (3.21) zur Berechnung verwendete und in der ersten Ordnung die  $x$ - und  $x'$ -Integrationen ebenfalls analytisch ausführte. Es mussten dann nur noch die beiden Integrale über  $q$  und das Faltungintegral numerisch ausgewertet

werden. Es wäre für die zweite und höhere Ordnungen prinzipiell auch möglich, alle auftretenden Integrale in  $x, x', x'', \dots$  analytisch zu lösen. Allerdings werden die Terme schnell unhandlich. Es bietet sich daher an, die Integrationen numerisch auszuführen. Mit kleinen Änderungen am Programmcode ist es dann direkt möglich, beliebig viele höhere Ordnungen zu bestimmen. In einer diskreten Ortsdarstellung können der Propagator und der Korrekturoperator als Matrizen abgespeichert werden, wobei jedem Matrixelement ein Wert von  $x$  und  $x'$  zugeordnet wird. Die nächsthöhere Ordnung erhält man durch einfache Matrizenmultiplikation. Außerdem lässt sich das hier verwendete Verfahren auch auf andere Systeme anwenden, für die eine analytische Lösung der  $x$ -Integrationen nicht möglich ist.

Im Folgenden soll kurz auf die Implementierung der Integrationen eingegangen werden. Für  $\omega = 10$  wurden die nullte, erste und zweite Ordnung der Näherung für die Breitenparameter  $\Gamma = 3, 10$  und  $20$  berechnet. Die entsprechenden Werte wurden für alle Ordnungen für 700  $\tau$ -Werte im Bereich von 0,01 bis 3,5 in Schritten von 0,005 bestimmt. In allen Ordnungen wurde jede der auftretenden Integrationen über  $q$  mithilfe der Simpsonregel

$$\int_a^b f(x)dx \approx \frac{h}{6}(f(x_0) + f(x_N)) + \frac{h}{3} \sum_{i=1}^{N-1} f(x_i) + \frac{2}{3}h \sum_{i=0}^{N-1} f\left(\frac{x_i + x_{i+1}}{2}\right) \quad (4.1)$$

ausgeführt. Die Schrittweite  $h$  ergibt sich dabei aus der Intervallbreite und der Anzahl der verwendeten Stützstellen  $N$  zu  $h = \frac{(b-a)}{N}$ . Es wurden je 200 Stützstellen im Intervall  $[-2, 2]$  verwendet. Die Intervallbreite ergab sich aus Betrachtung der Gleichung (2.33) unter Verwendung von (3.20). Daraus wird ersichtlich, dass nur für betragsmäßig kleine  $q$  die Exponentialfunktion nicht zu klein wird und damit einen Beitrag zum Integral liefert. Nach Gleichung (2.27) werden Bahnen zu Orten niedriger Potentialwerte geführt, also liefern nur die Bahnen einen wesentlichen Beitrag, die bei niedrigen Potentialwerten beginnen.

**Nullte Ordnung der Zustandssumme:** Zur Bestimmung der anderen Integrale wurde wie folgt vorgegangen: Für einen festen  $\tau$ -Wert wurde für 50 verschiedene  $x$ -Werte zwischen  $-2$  und  $2$  und 50 verschiedene  $x'$ -Werte zwischen  $-2$  und  $2$  je eine Matrix mit den Werten des Propagators, also die Ergebnisse der  $q$ -Integration multipliziert mit den Vorfaktoren, gefüllt. Es müssen so relativ viele Matrixelemente bestimmt werden. Die Rechenzeit lässt sich reduzieren, indem man die Zeilen einer Matrix parallel füllen lässt. Anschließende Spurbildung und Multiplikation mit der Intervallbreite dividiert durch die Anzahl der Stützstellen liefert die Zustandssumme nullter Ordnung für einen festen Wert von  $\tau$ . Dies wird für alle 700  $\tau$ -Werte wiederholt.

**Zustandssumme erster Ordnung:** Zur Bestimmung der Korrektur erster Ordnung  $Z_{C_1}$  muss laut Gleichung (3.23) der Propagator noch mit dem Korrekturoperator multipliziert

werden. Außerdem muss zusätzlich ein Faltungsintegral in  $\tau$  berechnet werden. Dieses wird nach der Rechteckregel,

$$\int_a^b f(x) = \sum_{i=1}^N h \cdot f(x_i), \quad (4.2)$$

ausgeführt. Es ist also

$$Z_{C_1}(\tau_l) = \sum_{i,j,k} K_{0_{ij}}(\tau_l - \tau_k) C_{ji}(\tau_k) \frac{\tau_l}{N}, \quad (4.3)$$

wobei  $K_{0_{ij}}$  und  $C_{ji}$  hier die mit den Werten des Propagators bzw. Korrekturoperators gefüllten Matrizen bezeichnen. Zu einem festen  $\tau_l$  wird für 50 Werte von  $\tau_k$  (d.h. es werden 50 Stützstellen im Intervall  $[0, \tau_l]$  für die Integration verwendet) je eine Matrix mit den Werten des Korrekturoperators gefüllt und zwar wieder für 50 verschiedene  $x$ -Werte zwischen  $-2$  und  $2$  und 50  $x'$ -Werte zwischen  $-2$  und  $2$ . Anschließend wird für ein festes  $\tau_l$  mit der zugehörigen Matrix des Propagators multipliziert, die Summe aller Multiplikationen für alle 50 Stützstellen berechnet und abschließend die Spur gebildet. Das Ergebnis ist die Zustandssumme zu einem festen  $\tau_l$ . Dies wird für alle 700  $\tau_l$ -Werte durchgeführt. Um die Zustandssumme zu erhalten, wird die Korrektur erster Ordnung zur Zustandssumme nullter Ordnung addiert.

**Zustandssumme zweiter Ordnung:** Um die Korrektur zweiter Ordnung zu erhalten, wird ebenso vorgegangen wie bei der Berechnung der ersten Ordnung, nur dass nun die Matrix, die die Werte der ersten Ordnung enthält, entsprechend

$$\hat{K}_{C_2}(\tau) = \int_0^\tau d\tau'' \hat{K}_1(\tau - \tau'') C(\tau'') \quad (4.4)$$

bzw.

$$Z_{C_2} \approx \sum_{i,j,m} \hat{K}_{1_{ij}}(\tau_l - \tau_m) \hat{C}_{ji}(\tau_m) \quad (4.5)$$

nochmals mit der zugehörigen Korrekturmatrix multipliziert wird. Auf diese Art und Weise kann jede beliebige Ordnung der Zustandssumme durch einfache Matrizenmultiplikation berechnet werden. Addition der Zustandssumme erster Ordnung und der Korrektur zweiter Ordnung ergibt die Zustandssumme zweiter Ordnung.

Abschließend berechnet das Programm numerisch nach den Gleichungen (2.15) und (2.16) die mittlere Energie und die Wärmekapazität.

## 4.2. Ergebnisse der numerischen Berechnung der Näherung

In diesem Abschnitt werden die numerisch erhaltenen Ergebnisse vorgestellt. Zunächst wird auf die Zustandssumme eingegangen, anschließend auf die mittlere Energie und die

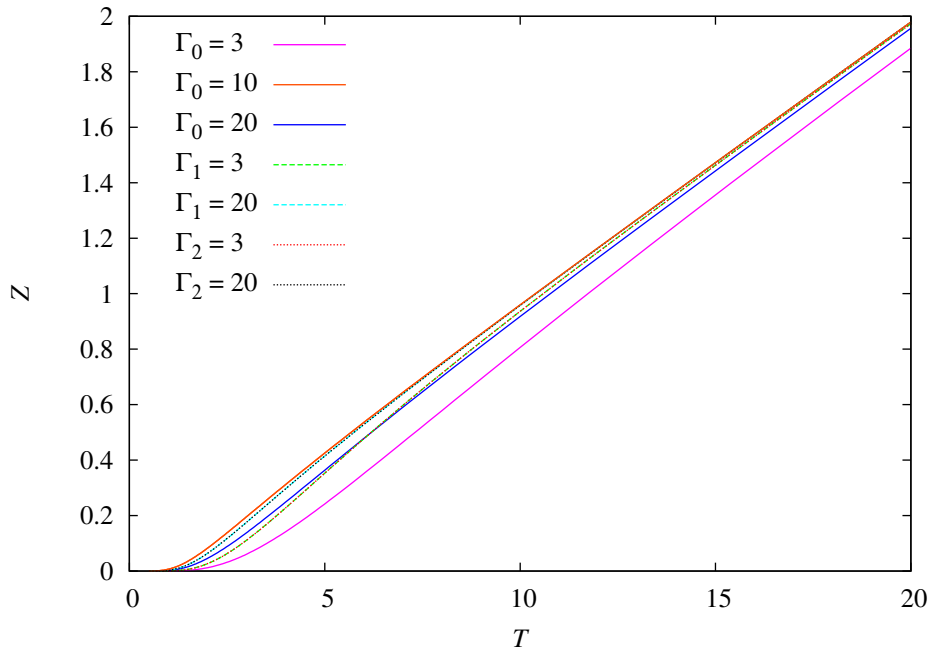


Abbildung 4.1.: Nullte, erste und zweite Ordnung der Zustandssumme  $Z$  des eindimensionalen harmonischen Oszillators für  $\omega = 10$ . Die Indizes von  $\Gamma_i$  mit  $i = 0, 1, 2$  stehen für die jeweiligen Ordnungen. Die zweite Ordnung verbessert das Verhalten der ersten Ordnung kaum. Für hohe Temperaturen beschreibt die zweite Ordnung ebenso wie die erste Ordnung das System korrekt. Für tiefe Temperaturen hingegen sind die Abweichungen der zweiten Ordnung von der exakten Lösung für die beiden Breitenparameter  $\Gamma = 3$  und  $\Gamma = 20$  relativ groß.

Wärmekapazität. Es folgt eine Interpretation der Ergebnisse.

#### 4.2.1. Näherung der Zustandssumme in nullter, erster und zweiter Ordnung

In Abbildung 4.1 ist die Zustandssumme für den eindimensionalen harmonischen Oszillator in nullter, erster und zweiter Ordnung für  $\omega = 10$  und die Breitenparameter  $\Gamma = 3, 10$  und  $20$  dargestellt. Für  $\omega = 10$  entspricht  $\Gamma = 10$  der exakten Lösung. Da die Korrekturen erster und zweiter Ordnung für diesen Fall verschwinden, sind die Zustandssummen erster und zweiter Ordnung für  $\Gamma = 10$  identisch mit der nullten Ordnung.

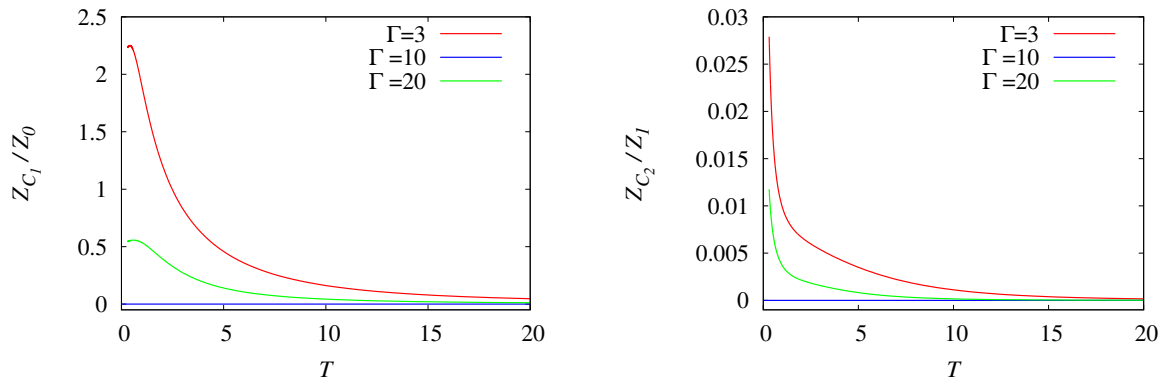
Wählt man für  $\Gamma$  die Werte, die nicht der exakten Lösung entsprechen, kann man folgendes Verhalten feststellen: Die nullte Ordnung der Zustandssumme beschreibt das System weder für  $\Gamma = 3$  noch für  $\Gamma = 20$  korrekt. Die Abweichung der Näherung von der exakten Lösung ist dabei im Bereich tiefer Temperaturen größer als im Bereich hoher

Temperaturen und jeweils für  $\Gamma = 20$  geringer als für  $\Gamma = 3$ . Die erste Ordnung der Zustandssumme beschreibt das System deutlich besser als die nullte Ordnung. Besonders für hohe Temperaturen weicht die Näherung erster Ordnung nicht so stark von der exakten Lösung ab wie die nullte. Die Kurve für  $\Gamma = 20$  nähert sich mit steigender Temperatur schneller an die exakte Lösung an als die für  $\Gamma = 3$  und liefert damit für hohe Temperaturen die bessere Näherung. Bereits ab  $T \approx 5$  stimmt die erste Ordnung für  $\Gamma = 20$  recht gut mit der Kurve für  $\Gamma = 10$  überein. Im Vergleich dazu tritt dies für die erste Ordnung für  $\Gamma = 3$  erst dabei  $T \approx 15$  ein. Für tiefe Temperaturen liefert weder die erste Ordnung für  $\Gamma = 3$  noch für  $\Gamma = 20$  die korrekten Werte für die Zustandssumme. Allerdings ist die Differenz zwischen der exakten Lösung und der Näherung für  $\Gamma = 3$  größer als für  $\Gamma = 20$ .

Wie in Abbildung 4.1 zu erkennen ist, zeigt die zweite Ordnung der Näherung das selbe Verhalten wie die erste Ordnung. Die Korrektur zweiter Ordnung fällt folglich kaum ins Gewicht. Ebenso wie die erste Ordnung beschreibt die zweite Ordnung das System für hohe Temperaturen relativ gut. Für  $\Gamma = 20$  nähert sich die zweite Ordnung mit steigender Temperatur deutlich schneller an die exakte Lösung an als für  $\Gamma = 3$ . Für tiefe Temperaturen wird das System durch die zweite Ordnung nicht wesentlich besser beschrieben als durch die erste Ordnung. Die Größe der Korrektur zweiter Ordnung ist je nach Temperatur um zwei bis drei Größenordnungen kleiner als die Korrektur erster Ordnung. Deswegen ist es nicht verwunderlich, dass der Unterschied zwischen der Zustandssumme erster und zweiter Ordnung so gering ist.

**Einfluss der Korrekturen erster und zweiter Ordnung auf die Zustandssumme:** Um den Einfluss der Korrekturen erster bzw. zweiter Ordnung auf die erste bzw. zweite Ordnung der Zustandssumme zu untersuchen, können die Quotienten  $Z_{C_1}/Z_0$  und  $Z_{C_2}/Z_1$  betrachtet werden. Diese sind in den Abbildungen 4.2(a) und 4.2(b) dargestellt. Bei den von Cartarius und Pollak [6] untersuchten Argon-Clustern konnte beobachtet werden, dass der Quotient  $Z_{C_1}/Z_0$  für  $T \rightarrow 0$  divergiert. Der Beitrag der Korrektur  $Z_{C_1}$  nimmt in diesem Fall für sinkende Temperaturen zu. Tiefe Temperaturen entsprechen großen Imaginärzeiten. Damit ist es auch naheliegend, dass für große Imaginärzeiten die Abweichung zwischen der exakten Lösung und der Näherung größer wird. Die Korrektur ist genau als diese Abweichung in Gleichung (2.21) definiert worden und steigt folglich mit größer werdender Imaginärzeit (also sinkender Temperatur) an.

Abbildung 4.2(a) kann entnommen werden, dass beim harmonischen Oszillator der Beitrag der Korrektur erster Ordnung für hohe Temperaturen relativ gering ist und mit sinkender Temperatur ansteigt. Der Quotient  $Z_{C_1}/Z_0$  divergiert für  $T \rightarrow 0$  nicht, sondern nimmt mit sinkender Temperatur zu, bis er bei  $T \approx 1$  einen Hochpunkt erreicht und anschließend wieder abfällt. Die Korrektur erster Ordnung liefert somit für tiefe Temperaturen keinen Beitrag zur Energie, da der Quotient  $Z_{C_1}/Z_0$  für  $T \rightarrow 0$  nicht divergiert. Nach Gleichung (2.15) kann er deshalb keinen Beitrag zur Nullpunktsenergie leisten und das obwohl der Beitrag der ersten Ordnung für  $\Gamma = 3$  für tiefe Temperaturen



(a) Verhältnis  $Z_{C_1}/Z_0$  der Korrektur erster Ordnung zur nullten Ordnung der Zustandssumme. Für tiefe Temperaturen kann die Korrektur erster Ordnung nach Gleichung (2.15) keinen Beitrag zur Energie leisten.

(b) Verhältnis  $Z_{C_2}/Z_1$  der Korrektur zweiter Ordnung zur ersten Ordnung der Zustandssumme. Anders als  $Z_{C_1}/Z_0$  divergiert  $Z_{C_2}/Z_1$  für tiefe Temperaturen.

Abbildung 4.2.: Verhältnisse  $Z_{C_1}/Z_0$  und  $Z_{C_2}/Z_1$  zur Untersuchung des Einflusses der Korrektur erster bzw. zweiter Ordnung auf die erste bzw. zweite Ordnung der Zustandssumme

sogar deutlich größer ist als der Beitrag der nullten Ordnung. Dieser Aspekt wird später nochmals ausführlicher untersucht werden.

Anders erscheint die Situation für tiefe Temperaturen bei Betrachtung der zweiten Ordnung. Für hohe Temperaturen liefern die Korrekturen zweiter Ordnung für beide Breitenparameter  $\Gamma = 3$  und  $\Gamma = 20$  kaum einen Beitrag zur ersten Ordnung. Erst ab  $T \lesssim 10$  für  $\Gamma = 3$  und  $T \lesssim 5$  für  $\Gamma = 20$  steigt der Beitrag an. In der Nähe des absoluten Nullpunkts divergiert der Quotient. Die Korrektur zweiter Ordnung könnte folglich einen Beitrag zur Grundzustandsenergie liefern, vorausgesetzt es handelt sich bei der Divergenz nicht um einen rein numerischen Effekt. Dieser Aspekt wird in Abschnitt (4.2.2) diskutiert. Insgesamt lässt sich an dieser Stelle feststellen, dass alle betrachteten Ordnungen für den Breitenparameter  $\Gamma = 20$  (schmale Gaußfunktion) bessere Ergebnisse liefern als für  $\Gamma = 3$  (breite Gaußfunktion). Besonders die ersten und zweiten Ordnungen nähern sich mit steigender Temperatur deutlich schneller an die exakte Lösung an als für  $\Gamma = 3$ . Offensichtlich hat die Wahl des Breitenparameters  $\Gamma$  einen großen Einfluss auf die Güte der Näherung. Eine Möglichkeit, den „idealen“ Breitenparameter zu bestimmen ist die Minimierung des Verhältnisses  $Z_{C_1}/Z_0$  [6].

### 4.2.2. Innere Energie

In Abbildung 4.3 ist die mittlere Energie des eindimensionalen harmonischen Oszillators über der Temperatur aufgetragen. Ebenso wie schon bei der Zustandssumme wird das



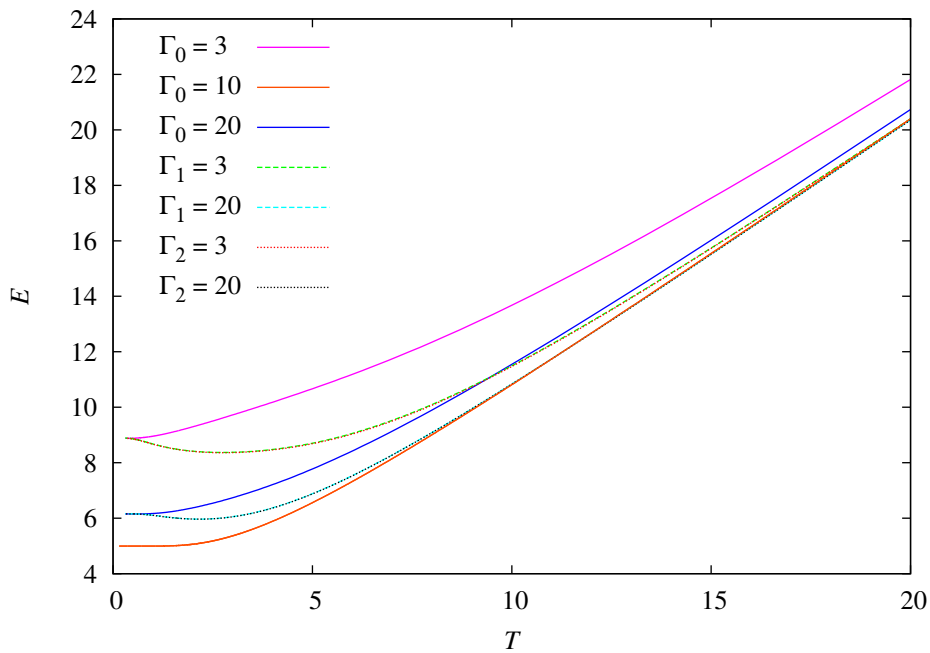


Abbildung 4.3.: Mittlere Energie des eindimensionalen harmonischen Oszillators über der Temperatur. Ebenso wie die erste Ordnung versagt die zweite Ordnung bei tiefen Temperaturen. Man erhält die falsche Nullpunktsenergie und die Energie weist ein Minimum vor dem Erreichen der Nullpunktsenergie auf, d.h. die physikalische Realität wird nicht richtig dargestellt. Die Korrektur zweiter Ordnung kann das Verhalten der ersten Ordnung also nicht verbessern. Für hohe Temperaturen beschreibt die zweite Ordnung das System korrekt.

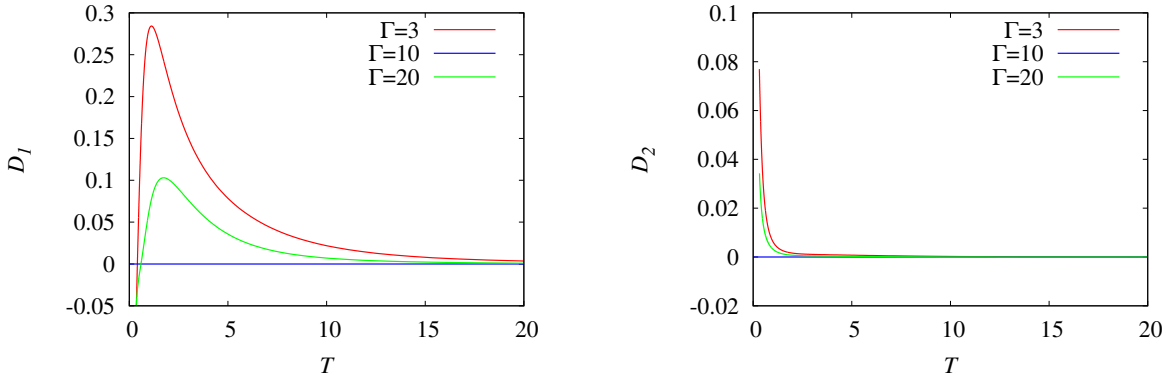
System durch die Energie in nullter Ordnung weder für  $\Gamma = 3$  noch für  $\Gamma = 20$  korrekt beschrieben. Für hohe Temperaturen sind die Abweichungen beider Näherungen von der exakten Lösung geringer als für Tiefe und für die Kurve für  $\Gamma = 3$  größer als für  $\Gamma = 20$ . Deutlich zu sehen ist, dass die beiden Näherungen nullter Ordnung die falsche Nullpunktsenergie liefern. Besonders für  $\Gamma = 3$  weicht die Energie für kleine  $T$  erheblich von der exakten Lösung ab. Dies hat den Grund, dass bei niedrigen Temperaturen die Bedeutung von Quanteneffekten zunimmt. Die nullte Ordnung der semiklassischen Näherung liefert eine falsche Nullpunktsenergie, weil die Quanteneffekte nicht vollständig berücksichtigt werden können.

Die erste und zweite Ordnung zeigen qualitativ dasselbe Verhalten. Die zweite Ordnung unterscheidet sich wie schon bei der Zustandssumme nur geringfügig von der ersten, was verständlich ist, da es sich bei der Energie um die Ableitung der Zustandssumme nach der Temperatur handelt. Für hohe Temperaturen geben sowohl die erste als auch die zweite Ordnung für beide Breitenparameter die mittlere Energie des Systems richtig wieder. Die Kurve für  $\Gamma = 20$  nähert sich mit steigender Temperatur schneller der exakten Lösung an als die für  $\Gamma = 3$ .

Auch die erste und zweite Ordnung liefern, ebenso wie die nullte Ordnung, für beide Breitenparameter die falsche Nullpunktsenergie. Sie nähern sich mit abnehmender Temperatur wieder der Energie nullter Ordnung der Näherung an. Darüber hinaus zeigen sowohl die erste und auch die zweite Ordnung für tiefe Temperaturen ein eindeutig unphysikalisches Verhalten. Die Nullpunktsenergie eines quantenmechanischen Systems ist die niedrigste mögliche Energie. Bei Betrachtung der ersten bzw. zweiten Ordnung erkennt man aber schon vor dem absoluten Nullpunkt ein Minimum der Energie bei  $T \approx 3$ . Das System wird für tiefe Temperaturen also eindeutig falsch beschrieben. Die Qualität der Näherung nimmt folglich mit sinkender Temperatur nicht nur ab, sondern stellt die physikalische Realität qualitativ völlig falsch dar. Aufgrund der bei tiefen Temperaturen auftretenden Quanteneffekte kann das System durch die Näherung nicht zutreffend beschrieben werden. Sowohl die Korrektur erster Ordnung als auch die Korrektur zweiter Ordnung können für tiefe Temperaturen die nullte Ordnung nicht mehr verbessern. Das heißt auch, dass die zweite Ordnung die erste nicht mehr wesentlich verbessern kann. Folglich versagt die Näherung für tiefe Temperaturen selbst dann, wenn noch höhere Ordnung der Reihenentwicklung einbezogen werden. Die Berücksichtigung höherer Glieder der Störungsreihe sollte die Näherung eigentlich verbessern. Mit zunehmender Ordnung werden die Korrekturen immer kleiner. Die Reihe konvergiert für tiefe Temperaturen nicht mehr gegen den exakten Boltzmann-Operator.

Um den Beitrag des Korrekturterms zur Energie zu untersuchen, führten Cartarius und Pollak [6] die Größe  $D$  ein, welche als Differenz der ersten Ableitungen der Logarithmen der ersten und nullten Ordnung definiert ist. Analog dazu sollen in dem hier vorliegenden Fall die Größen

$$D_1 = \frac{\partial \ln Z_0}{\partial T} - \frac{\partial \ln Z_1}{\partial T} \quad (4.6)$$



(a)  $D_1$  nach Gleichung (4.6) in Abhängigkeit der Temperatur zur Untersuchung des Beitrags der Korrektur erster Ordnung zur Energie.  $D_1$  geht gegen null für  $T \rightarrow 0$  und liefert damit keinen Beitrag zur Nullpunktsenergie.

(b)  $D_2$  nach Gleichung (4.7) in Abhängigkeit der Temperatur zur Untersuchung des Beitrags der Korrektur erster Ordnung zur Energie.  $D_2$  divergiert für  $T \rightarrow 0$ . Wenn dies ein rein numerischer Effekt ist, so hieße das, dass die zweite Ordnung das Verhalten der ersten Ordnung nicht verbessern kann.

Abbildung 4.4.: Bestimmung des Beitrags der Korrektur erster und zweiter Ordnung zur Energie

und

$$D_2 = \frac{\partial \ln Z_1}{\partial T} - \frac{\partial \ln Z_2}{\partial T} \quad (4.7)$$

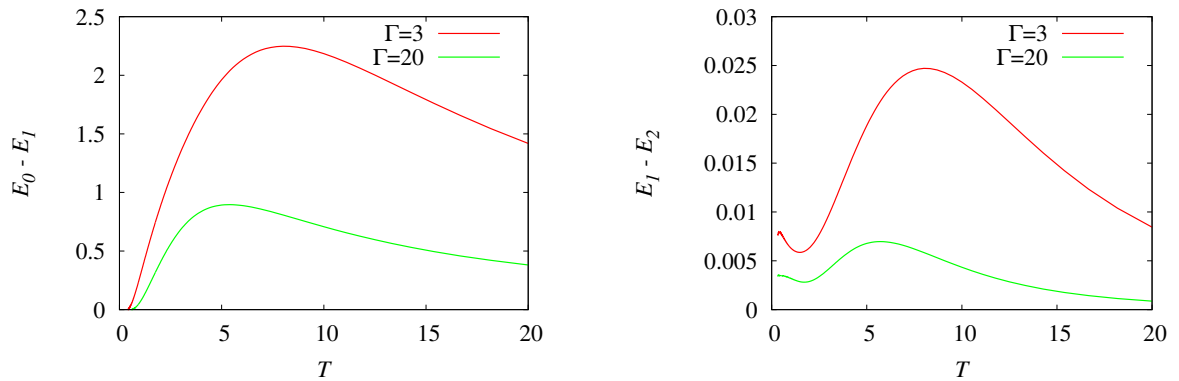
betrachtet werden, um festzustellen, ob die Korrekturterme einen Beitrag zur Energie leisten. In den Abbildungen 4.4(a) und 4.4(b) sind  $D_1$  und  $D_2$  für den Fall des eindimensionalen harmonischen Oszillators dargestellt. Nach Gleichung (2.15) muss  $D_1$  bzw.  $D_2$  für  $T \rightarrow 0$  schneller divergieren als  $T^2$ , damit der Vorfaktor in (2.15) kompensiert werden kann und so die Korrektur noch einen Beitrag zur Energie leistet.

Zu genau demselben Zweck kann man Energiedifferenzen betrachten. In den Abbildungen 4.5(a) und 4.5(b) sind die Differenzen  $E_0 - E_1$  und  $E_1 - E_2$  in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Mit  $E_i$  wird die Energie bezeichnet, welche sich aus der Zustandssumme  $i$ -ter Ordnung ableitet. In Abbildung 4.6 sind die Differenzen  $E_0 - E_1$  und  $E_0 - E_2$  dargestellt.

Die Korrektur erster Ordnung  $Z_{C_1}$  liefert keinen Beitrag zur Energie bei tiefen Temperaturen, da  $D_1$  für  $T \rightarrow 0$  schneller als  $T^2$  divergieren müsste.  $D_1$  divergiert jedoch gar nicht und  $Z_{C_1}$  liefert somit keinen Beitrag zur Nullpunktsenergie. Der Beitrag der Korrektur erster Ordnung zur Energie nimmt mit sinkender Temperatur ab und verschwindet für  $T \rightarrow 0$  (siehe Abbildung 4.5(a)).

$D_2$  scheint hingegen zu divergieren, allerdings kann man in der Energie für tiefe Temperaturen keine Verbesserung im Vergleich zur ersten Ordnung erkennen (siehe Abbildung 4.6). Wie man Abbildung 4.5(b) entnehmen kann, steigt der Beitrag der Korrektur zwei-

#### 4. Numerische Berechnung thermodynamischer Größen mithilfe der gauß'schen Näherung



(a) Der Beitrag der Korrektur erster Ordnung zur Energie nimmt nach dem Erreichen eines Hochpunkts bei  $T \approx 8$  für  $\Gamma = 3$  bzw. bei  $T \approx 5$  für  $\Gamma = 10$  mit sinkender Temperatur ab und verschwindet für  $T \rightarrow 0$ .

(b) Der Beitrag der Korrektur zweiter Ordnung zur Energie scheint für  $T \rightarrow 0$  nicht zu verschwinden. Es handelt sich hierbei um einen rein numerischen Effekt.

Abbildung 4.5.: Differenzen  $E_0 - E_1$  und  $E_2 - E_1$  in Abhängigkeit der Temperatur.

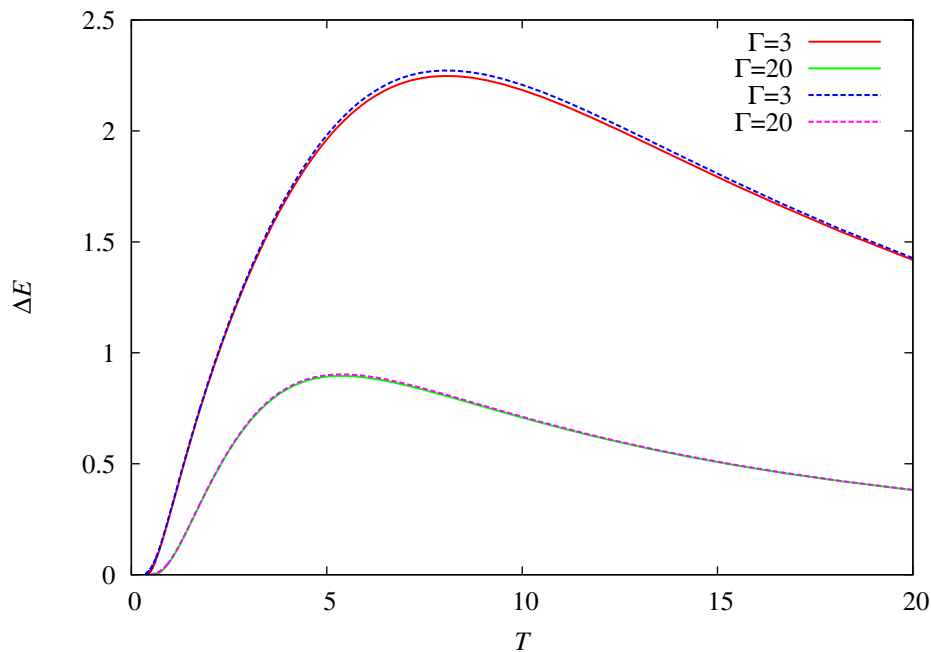


Abbildung 4.6.: Energiedifferenzen  $E_0 - E_1$  und  $E_0 - E_2$  in Abhängigkeit der Temperatur. Gestrichelt dargestellt ist  $E_0 - E_2$ , mit durchgezogener Linie  $E_0 - E_1$ .

ter Ordnung  $Z_{C_2}$  für  $T \lesssim 2$  wieder leicht an. Das spricht dafür, dass es sich bei der Divergenz von  $D_2$  für  $T \rightarrow 0$  um einen rein numerischen Effekt handelt, denn wäre dieses Ergebnis stabil, müsste es sich in einem nichtverschwindenden Beitrag zur Energie zweiter Ordnung ausdrücken. Außerdem wird  $D_1$  für kleine Temperaturen negativ, was auch für noch nicht auskonvergierte Integrale spricht.

Es konnte anhand von Testrechnungen für 80 und 100 Stützstellen zur Bestimmung der Faltungsintegrale festgestellt werden, dass die Energiedifferenz  $E_1 - E_2$  für tiefe Temperaturen von der Anzahl der verwendeten Stützstellen abhängt. Je mehr Stützstellen verwendet werden, desto kleiner ist der Unterschied zwischen der ersten und der zweiten Ordnung für kleine  $T$ . Da sich das Ergebnis mit der Anzahl der verwendeten Stützstellen ändert, kann daraus geschlossen werden, dass das Integral für die bei allen Rechnungen verwendeten 50 Stützstellen für tiefe Temperaturen noch nicht vollständig auskonvergiert ist. Die  $\tau$ -Integration konvergiert folglich für tiefe Temperaturen, die großen Imaginärzeiten entsprechen, nur langsam.

### 4.2.3. Wärmekapazität

Eine weitere physikalisch relevante Größe ist die Wärmekapazität. Ihr Verlauf ist in Abbildung 4.7 dargestellt.

Die nullte Ordnung beschreibt das System für hohe Temperaturen relativ gut. Eine bessere Beschreibung erhält man auch in diesem Fall durch die erste und zweite Ordnung, welche sich näher an der exakten Lösung befinden als die nullte Ordnung. Die erste und zweite Ordnung zeigen wieder dasselbe Verhalten. Es existieren Schnittpunkte der nullten Ordnung für  $\Gamma = 20$  und  $\Gamma = 3$  mit der ersten und zweiten Ordnung. Sie liegen bei  $T_S \approx 8$  für  $\Gamma = 3$  und bei  $T_S \approx 3$  für  $\Gamma = 20$ . Für Temperaturen höher als  $T_S$  beschreibt die erste bzw. zweite Ordnung das System besser als die nullte Ordnung. Ist die Temperatur hingegen kleiner als  $T_S$ , so beschreibt die nullte Ordnung das System wesentlich besser. Die erste und zweite Ordnung werden im Bereich zwischen  $T = 0$  und  $T_S$  zwischenzeitlich sogar negativ. Dies resultiert aus den Minima in der Energie für beide Parameter. Die erste bzw. zweite Ordnung geben die physikalische Realität für tiefe Temperaturen völlig falsch wieder. Die nullte Ordnung ist in diesem Fall besser zur Beschreibung des Systems geeignet, obwohl die so erhaltenen Werte zwar nicht mit der exakten Lösung übereinstimmen, das Verhalten des Systems aber zumindest qualitativ richtig wiedergegeben wird.

### 4.2.4. Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der numerischen Auswertung zeigen, dass die Korrektur zweiter Ordnung der „frozen Gaussian approximation“ das Verhalten der nullten bzw. ersten Ordnung bei tiefen Temperaturen nicht wesentlich verbessern kann. In den Temperaturbereichen, in denen die erste Ordnung der Näherung versagt, tut dies auch die zweite Ordnung. Das

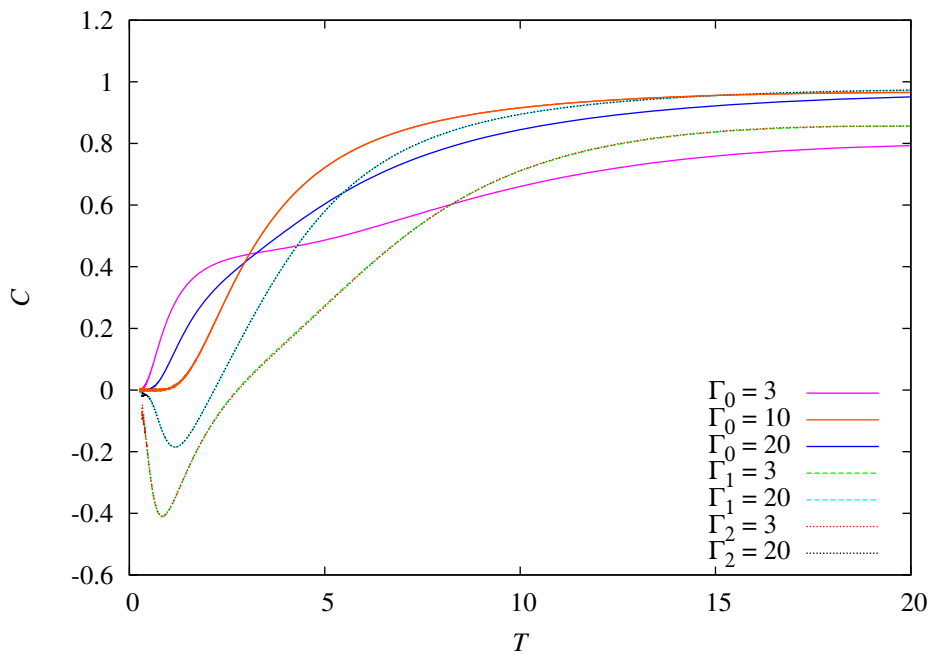


Abbildung 4.7.: Wärmekapazität des harmonischen Oszillators in Abhängigkeit der Temperatur. Die zweite Ordnung liefert für hohe Temperaturen eine korrekte Beschreibung des Systems. Bei tiefen Temperaturen hingegen lässt sich ein eindeutiges Versagen der zweiten Ordnung feststellen. Die Wärmekapazität erreicht für tiefe Temperaturen negative Werte, d.h. die Näherung liefert unphysikalische Ergebnisse. Die Korrektur zweiter Ordnung kann das Verhalten nicht verbessern.

ist in den Abbildungen 4.3 und 4.7 deutlich zu sehen. Die zweite Ordnung unterscheidet sich kaum von der ersten Ordnung.

Alle der hier betrachteten Ordnungen der Näherung liefern die falsche Nullpunktsenergie, d.h. auch die Berücksichtigung höherer Glieder der Störungsreihe kann das Verhalten der nullten Ordnung bei tiefen Temperaturen nicht verbessern. Obwohl die Korrektur erster Ordnung bei niedrigen Temperaturen für  $\Gamma = 3$  sogar größer ist als der Beitrag der nullten Ordnung, nähert sich die Energie erster Ordnung wieder der Nullpunktsenergie an.

Je tiefer die Temperatur, umso mehr fallen die Korrekturen erster und zweiter Ordnung ins Gewicht. Kurz vor dem absoluten Nullpunkt nimmt der Einfluss der Korrektur erster Ordnung jedoch wieder ab, wohingegen der Einfluss der zweiten Ordnung mit sinkender Temperatur zuzunehmen scheint. Bei letzterem handelt es sich aber um einen rein numerischen Effekt.  $D_2$  scheint nur zu divergieren, da das Faltungsintegral in  $\tau$  bei tiefen Temperaturen nur für viele Stützstellen hinreichend gut konvergiert. In der Energie ist für tiefe Temperaturen keine Verbesserung im Vergleich zur ersten Ordnung erkennbar ist (siehe Abbildung 4.6). Die zweite Ordnung kann das Verhalten der ersten Ordnung bei tiefen Temperaturen nicht verbessern.

Die Störungsreihe konvergiert somit für tiefe Temperaturen (große Imaginärzeiten) nicht mehr gegen den exakten Boltzmann-Operator. Je mehr Ordnungen der Störungsreihe berücksichtigt werden, desto besser sollte die Näherung das System beschreiben. Dies ist jedoch nicht der Fall. Am Versagen der Reihe ändert sich auch unter Einbeziehung der zweiten Ordnung nichts. Da die Größenordnung der Korrekturen mit zunehmender Ordnung kleiner werden, liegt die Vermutung nahe, dass man auch bei Berücksichtigung noch höherer Ordnungen nicht die richtige Nullpunktsenergie erhält. Damit lohnt es sich auch nicht, Terme höherer Ordnung der Näherung zu bestimmen, wenn man bereits durch die Korrektur erster Ordnung keine Verbesserung des Ergebnisses erzielt. Somit ist das Versagen der Störungsreihe bei tiefen Temperaturen eine intrinsische Eigenschaft der Näherung.

Quanteneffekte, z.B. der Tunneleffekt, treten im Wesentlichen bei tiefen Temperaturen auf. Die semiklassische Näherung kann das System dann nicht mehr ausreichend gut beschreiben. Das kann die Korrektur erster bzw. zweiter Ordnung nicht ausgleichen. Die Qualität der Näherung nimmt folglich für tiefe Temperaturen ab.

Für das System des eindimensionalen harmonischen Oszillators ist das Versagen der Korrektur bei tiefen Temperaturen nicht ausschlaggebend, da sich bei den Temperaturen, bei welchen die Näherung versagt, das System mit hoher Wahrscheinlichkeit im Grundzustand befindet (vgl. Gleichung (3.14)). Im Grundzustand treten keine physikalisch interessanten Effekte mehr auf, weswegen das Versagen der Näherung nicht weiter störend ist.

Obwohl die „frozen Gaussian approximation“ die physikalische Realität für tiefe Temperaturen unzutreffend wiedergibt, kann sie ein nützliches Werkzeug sein, um mikroskopische Systeme bei Temperaturen, bei welchen die Näherung nicht versagt, zu beschreiben. Ein Beispiel für eine gewinnbringende Anwendung der Näherung ist die Untersu-

#### 4. Numerische Berechnung thermodynamischer Größen mithilfe der gauß'schen Näherung

chung der Dissoziation des  $\text{Ar}_3$ -Clusters durch Cartarius und Pollak [7].

Die Temperatur, für die die Näherung keine brauchbaren Ergebnisse mehr liefert, kann durch Betrachtung des Verhältnisses  $Z_{C_1}/Z_0$  abgeschätzt werden [6]. Ist die Größe der Korrektur erster Ordnung vergleichbar mit  $Z_0$  und damit nicht mehr klein, so ist das ein Zeichen dafür, dass die Näherung für noch geringere Temperaturen das System nicht mehr zutreffend beschreiben kann.



## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Der Boltzmann-Operator ist in der Quantenstatistik eine zentrale Größe zur Untersuchung thermostastischer Eigenschaften mikroskopischer Systeme. Für viele Freiheitsgrade lässt er sich selbst numerisch schwer bestimmen, weshalb Näherungen eingesetzt werden. In dieser Arbeit wurde das Verhalten der Korrektur zweiter Ordnung der „frozen Gaussian approximation“, einer semiklassischen Näherung des Boltzmann-Operators auf der Basis von Gaußfunktionen, untersucht.

Pollak [4] konnte zeigen, dass sich der exakte Boltzmann-Operator in eine Störungsreihe entwickeln lässt, in welcher die nullte Ordnung die „frozen Gaussian approximation“ ist. Mithilfe eines Korrekturoperators können höhere Glieder der Reihe gewonnen werden. Für die von Cartarius und Pollak [3, 7] untersuchten Argon-Cluster liefert die erste Ordnung der Störungsreihe für hohe Temperaturen bessere Ergebnisse als die nullte und beschreibt das System zutreffend. Die Korrektur erster Ordnung versagt allerdings für niedrige Temperaturen und nähert sich wieder den Werten der nullten Ordnung an. In dieser Arbeit wurde der Frage nachgegangen, ob die zweite Ordnung das Verhalten der ersten Ordnung bei tiefen Temperaturen verbessern kann. Dies wurde am System des eindimensionalen harmonischen Oszillators untersucht. Dieses System hat den Vorteil, dass für eine bestimmte Wahl des Breitenparameters  $\Gamma$  die Näherung mit dem exakten quantenstatistischen Ergebnis übereinstimmt. Somit konnten Aussagen über die Qualität der Näherung getroffen werden.

Zu Beginn der Arbeit wurden semiklassische Näherungsverfahren für den quantenmechanischen Zeitentwicklungsoperator, dessen mathematische Struktur der des Boltzmann-Operators ähnlich ist, vorgestellt. Eine dieser Näherungen, eben die „frozen Gaussian approximation“, wurde dann auf den Boltzmann-Operator angewandt. Mithilfe des eingeführten Korrekturoperators konnte ein Ausdruck für die Ortsdarstellung der nullten Ordnung der Störungsreihe, in welche sich der exakte Boltzmann-Operator entwickeln lässt, hergeleitet werden. Daraus ließ sich die Zustandssumme bestimmen. Zur Ermittlung der Terme höherer Ordnung der Störungsreihe wurde eine Rekursionsvorschrift aufgestellt. Mithilfe dieser Grundlagen wurde die „frozen Gaussian approximation“ auf das System des eindimensionalen harmonischen Oszillators angewandt. Es konnte ein Breitenparameter  $\Gamma$  gefunden werden, für welchen die Näherung das exakte quantenmechanische Ergebnis wiedergibt.

Zur numerischen Berechnung der thermodynamischen Größen der mittleren Energie und der Wärmekapazität für den harmonischen Oszillator wurde die Näherung in CUDA C implementiert. Sowohl der Propagator als auch der Korrekturoperator lassen sich in einer diskreten Ortsdarstellung als Matrizen abspeichern und somit konnten höhere Ord-

nungen durch einfache Matrizenmultiplikation bestimmt werden, ohne dass alle Integrale auf einmal berechnet werden müssen.

Die Ergebnisse der numerischen Auswertung zeigen, dass die Korrektur zweiter Ordnung der „frozen Gaussian approximation“ das Verhalten der ersten Ordnung bei tiefen Temperaturen nicht verbessern kann. In den Temperaturbereichen, in denen die erste Ordnung unphysikalische Ergebnisse liefert, versagt auch die zweite Ordnung. Dadurch, dass die Korrektur zweiter Ordnung je nach Temperatur um zwei bis drei Größenordnungen geringer ist als die Korrektur erster Ordnung, unterscheidet sich die zweite Ordnung der Störungsreihe kaum von der ersten. Mit zunehmender Ordnung werden die Korrekturen noch kleiner.

Aus der Tatsache, dass die zweite Ordnung für tiefe Temperaturen ebenso wie die erste und die nullte versagt, kann geschlossen werden, dass die Störungsreihe für tiefe Temperaturen nicht mehr gegen den exakten Boltzmann-Operator konvergiert. Die Störungsreihe versagt folglich bei tiefen Temperaturen. Dies ist eine intrinsische Eigenschaft der „frozen Gaussian approximation“. Es lohnt sich folglich nicht, noch höhere Ordnungen zu betrachten, da die Störungsreihe in den Temperaturbereichen, in denen sie konvergiert, dies auch schnell tut. Bereits durch die zweite Ordnung kann keine Verbesserung des Ergebnisses erzielt werden.

Außerdem zeigte sich, dass die Korrektur zweiter Ordnung ebenso wie die Korrektur erster Ordnung keinen Beitrag zur Nullpunktsenergie leisten kann. Dies konnte mithilfe der Energiedifferenz  $E_1 - E_2$  und der Größe  $D_2$  nach Gleichung (4.7) gezeigt werden.  $D_2$  schien für  $T \rightarrow 0$  zu divergieren, die Differenz  $E_1 - E_2$  schien kurz vor dem absoluten Nullpunkt nochmals anzusteigen. Es konnte nachgewiesen werden, dass es sich dabei um einen rein numerischen Effekt handelt. Die Faltungsintegrale in  $\tau$  konvergieren für tiefe Temperaturen nur für viele Stützstellen hinreichend gut.

Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass die Näherungen erster und zweiter Ordnung der Energie und der Wärmekapazität für tiefe Temperaturen eine vollkommen falsche Darstellung der physikalischen Realität liefern. Die mittlere Energie besitzt ein Minimum, welches unter dem Wert der Grundzustandsenergie liegt. Die Wärmekapazität wird für kleine  $T$  negativ. Die nullte Ordnung beschreibt somit das qualitative Verhalten des Systems wesentlich besser.

Trotz der unzutreffenden Wiedergabe der physikalischen Realität für tiefe Temperaturen kann die Näherung zur Beschreibung von mikroskopischen Systemen gewinnbringend eingesetzt werden. Dort auftretende Effekte können mithilfe der „frozen Gaussian approximation“ untersucht werden, wenn sie oberhalb einer Grenztemperatur ablaufen, bei der das System noch hinreichend gut durch die Näherung beschrieben werden kann. So konnten Cartarius und Pollak [7] beispielsweise zeigen, dass mithilfe der „frozen Gaussian approximation“ die Dissoziation des  $\text{Ar}_3$ -Clusters untersucht werden kann, da diese in dem Temperaturbereich stattfindet, in welchem die Näherung die richtigen Ergebnisse liefert. Die Näherung bietet den Vorteil, dass der numerische Aufwand geringer ist als zum Beispiel das exakte Lösen des Problem mithilfe von Quanten-Monte-Carlo Methoden. Die „frozen Gaussian approximation“ wurde auch auf den  $\text{Ar}_6$ -Cluster erfolg-

---

reich angewandt [3]. Um das Verhalten von Edelgas-Clustern bei tiefen Temperaturen weiter zu untersuchen und noch offene Fragen zu klären, bietet es sich an, Cluster aus noch mehr Atomen zu betrachten. Viele Effekte in Edelgas-Clustern treten aber bei so geringen Temperaturen auf, dass erst noch untersucht werden muss, ob und bis zu welchen Temperaturen semiklassische Näherungen das tatsächliche quantenmechanische Verhalten korrekt wiedergeben.



# A. Vergleich des Rechenaufwands in der klassischen Mechanik und der Quantenmechanik

Mithilfe semiklassischer Beschreibungen versucht man das Problem zu umgehen, dass die Anzahl der quantenmechanischen Zustände exponentiell mit der Teilchenzahl ansteigt. In Abbildung (A.1) ist die Zunahme der Anzahl möglicher quantenmechanischer Zustände mit der Energie und der Dimension dargestellt. Diese Skalierung der Anzahl der Zustände mit der Dimension erschwert eine numerische Auswertung der Dynamik eines Systems mit vielen Freiheitsgraden. Betrachtet man beispielsweise die Dynamik von Atomkernen, so kann man grob abschätzen, jeder zusätzliche Kern den numerischen Aufwand um ca. drei Größenordnungen erhöht [1].

In der klassischen Mechanik muss man die Bewegungsgleichungen für die Variablen der verallgemeinerten Orte und Impulse lösen, um die Dynamik zu erhalten. Der numerische Aufwand für eine einzelne Trajektorie im Phasenraum skaliert hier aber nur linear mit der Anzahl der beteiligten Teilchen. Gerade bei der Betrachtung mikroskopischer Systeme ist jedoch eine rein klassische Behandlung nicht ausreichend, da viele Effekte ausschließlich quantenmechanischer Natur sind und deshalb nicht mit der klassischen Mechanik beschrieben werden können. Semiklassische Beschreibungen sind in der Lage, Quanteneffekte zu berücksichtigen und gleichzeitig Systeme mit vielen Freiheitsgraden einfach zu beschreiben. Sie bieten sich deshalb zur Entwicklung von Näherungen an.

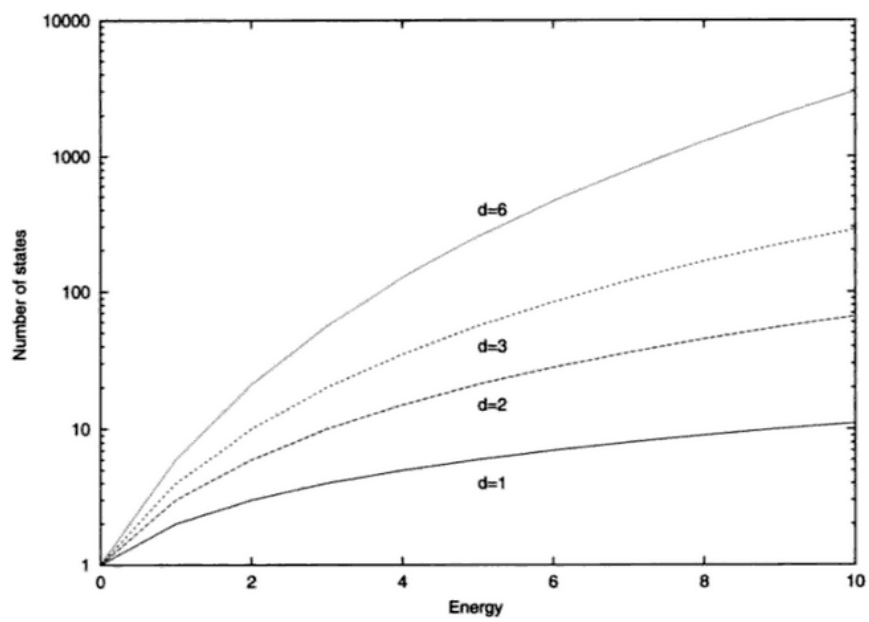


Abbildung A.1.: Anzahl der quantenmechanischen Zustände in Abhängigkeit der Dimension und der Energie. Aus [1].

# Literaturverzeichnis

- [1] G.D. Billing. *The Quantum Classical Theory*. Oxford University Press (2003).
- [2] N. Makri und W. H. Miller. Coherent state semiclassical initial value representation for the Boltzmann operator in thermal correlation functions. *The Journal of Chemical Physics* 116 (2002).
- [3] Holger Cartarius. Structural information about the Ar<sub>6</sub> cluster with the frozen Gaussian imaginary time propagator. *ArXiv e-prints* (2015). 1506.01549.
- [4] 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, Nummer 83 in Springer Series in Chemical Physics. Springer, Berlin (2007).
- [5] 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).
- [6] 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.
- [7] H. Cartarius und E. Pollak. Imaginary time Gaussian dynamics of the Ar<sub>3</sub> cluster. *The Journal of Chemical Physics* 134 (2011).
- [8] 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).
- [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 (1928).
- [10] F. Keck. *Semiklassische Phasenraumpropagatoren*. Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1999).

- [11] W. H. Miller. Classical S Matrix: Numerical Application to Inelastic Collisions. *The Journal of Chemical Physics* 53 (1970).
- [12] Eric J. Heller. Frozen Gaussians: A very simple semiclassical approximation. *The Journal of Chemical Physics* 75 (1981).
- [13] M. F. Herman und E. Kluk. A semiclassical justification for the use of non-spreading wavepackets in dynamics calculations. *Chemical Physics* 91 (1984).
- [14] P. Frantsuzov, A. Neumaier und V. A. Mandelshtam. Gaussian resolutions for equilibrium density matrices. *Chemical Physics Letters* 381 (2003).
- [15] 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).
- [16] M. E. Ocak. Quantum Mechanical Results Of The Matrix Elements Of The Boltzmann Operator Obtained From Series Representations. *ArXiv e-prints* (2012). 1203.5942.
- [17] S. Zhang und E. Pollak. Monte Carlo Method for Evaluating the Quantum Real Time Propagator. *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003).
- [18] J. Stysch. *Korrekturoperator für Gauß-Näherungen des Boltzmann-Operators*. Bachelorarbeit, Universität Stuttgart (2014).



# Danksagung

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

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. Günter Wunner für die Möglichkeit, diese Arbeit am 1. Institut für theoretische Physik der Universität Stuttgart verfassen zu dürfen. Besonders möchte ich mich bei Herrn Priv.-Doz. Dr. Holger Cartarius für sein großes Engagement bedanken, für die nette Betreuung, die vielen Tipps und Anregungen und die Beantwortung meiner zahlreichen Fragen. Ich danke allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des Instituts für ein gutes Miteinander und eine schöne Arbeitsatmosphäre, sowie für viele nette Gespräche.



## **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 21. August 2015

*Tina Mathea*