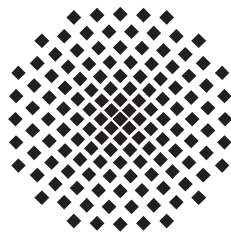


# Quantenmechanische und thermodynamische Untersuchung von Clustern aus Argonatomen

Bachelorarbeit von  
**Tobias Pitters**

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. Semiklassische Näherungen für quantenmechanische Vielteilchensysteme</b>	<b>3</b>
2.1. Der Boltzmannoperator im kanonischen Ensemble . . . . .	3
2.2. Anwendung des Boltzmannoperators auf gaußsche Zustände . . . . .	4
2.3. Die gaußsche Matrix . . . . .	8
2.4. Berechnung der mittleren Abstände . . . . .	10
<b>3. Beschreibung von Edelgasclustern bei tiefen Temperaturen</b>	<b>13</b>
3.1. Aufbau des Programms . . . . .	13
3.2. Potentiale im Vergleich . . . . .	14
3.3. Physikalische Größen im Vergleich für verschiedene Potentiale . . . . .	17
3.3.1. Energie . . . . .	18
3.3.2. Wärmekapazität . . . . .	21
3.3.3. Abstände . . . . .	23
<b>4. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>27</b>
<b>A. Metropolisalgorithmus</b>	<b>29</b>
<b>B. Runge-Kutta-Verfahren</b>	<b>31</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>33</b>
<b>Danksagung</b>	<b>35</b>



# 1. Einleitung

## 1.1. Motivation und Einführung in das Thema

Cluster aus Edelgasatomen, in denen ausschließlich van-der-Waals-Wechselwirkungen auftreten, sind Gegenstand aktueller theoretischer Untersuchungen [1, 2]. Hierbei spielt der Boltzmannoperator  $\exp(-\beta\hat{H})$  eine essentielle Rolle. Mit Hilfe dieses Operators lassen sich kanonische Ensembles, also Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht, beschreiben, die Energie mit einem sogenannten Wärmebad austauschen können. Atomare Cluster werden durch das kanonische Ensemble beschrieben, da sie die thermische Energie der Umgebung aufnehmen können und sich ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt. Die Spur des Boltzmannoperators gibt die Zustandssumme wieder, eine physikalische Hilfsgröße, deren Ableitungen die physikalisch relevanten Informationen sind. Die exakte Berechnung der Zustandssumme kann für atomare Cluster sehr aufwendig werden. Es gibt jedoch viele Ansätze dies zu vereinfachen. Die in dieser Arbeit vorgestellte Theorie ist eine semiklassische Näherung. Sie wurde von Eric J. Heller zuerst beschrieben und von ihm erfolgreich benutzt, um das Franck-Condon-Spektrum zu beschreiben [3]. Die Theorie wurde von verschiedenen Wissenschaftlern erweitert und unter anderem dazu benutzt, Wechselwirkungen von Atomclustern zu beschreiben [2, 4–9]. Die theoretische Grundlage dieser Arbeit ist die „Gaussian“-Näherung. Die Idee dieser Theorie ist es, die Wellenfunktion als Gaußfunktion anzunehmen, wodurch die Werte der gaußschen Matrix die Wellenfunktion vollständig beschreiben. In der „Frozen Gaussian“-Näherung werden die einzelnen Matrixkomponenten zeitlich konstant gehalten.

Die Erweiterungen der Theorie führen zu sehr exakten Ergebnissen, viele von ihnen sind jedoch numerisch aufwendig. Cartarius und Pollak zeigten, dass die „Frozen Gaussian“-Näherung für kleine Temperaturen sehr gute Ergebnisse liefert [7]. Es gibt weiterhin Korrekturterme zu der in dieser Arbeit benutzten Näherung, die jedoch bei niedrigen Temperaturen vernachlässigt werden können und in dieser Arbeit auch nicht berücksichtigt werden. Es bietet sich an, Argonatome zu untersuchen, da sehr gute Ansätze zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen den Atomen vorliegen. Oft wird mit einem Morsepotential gerechnet. Aziz und Slaman [10] benutzten einen anderen Ansatz und fanden so ein Potential, das die experimentellen Befunde sehr gut beschreibt. In dieser Arbeit sollen die Unterschiede in Energie, Wärmekapazität und im Abstand der Atome für diese beiden Potentialtypen herausgearbeitet werden.

## 1.2. Aufbau der Arbeit

Im folgenden Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen der „Frozen Gaussian“-Näherung betrachtet. Es wird eine Herleitung des Boltzmannoperators für gaußsche Zustände vorgestellt. Dies führt zu einem Integral, das nur numerisch ausgewertet werden kann. Die Numerik dahinter ist kompliziert und wird ausführlich erklärt. Anschließend werden die verwendeten Potentiale eingeführt. Alte Rechnungen für Argoncluster aus 3 Atomen wurden mit einem herkömmlichen Morsepotential durchgeführt. Die Rechnungen in dieser Arbeit werden mit beiden Potentialtypen durchgeführt, was in Kapitel 3 dargestellt ist. Neben den einfachen Ableitungen der Zustandssumme werden auch die Abstände der Atome im Cluster herangezogen. Die Einflüsse der Potentiale auf Energie, Wärmekapazität und die mittleren Abstände werden ausführlich diskutiert und die Unterschiede herausgearbeitet.

## 2. Semiklassische Näherung für die Thermodynamik von quantenmechanischen Vielteilchensystemen

Um ein System aus Edelgasatomen zu untersuchen ist es unerlässlich, die Thermodynamik dieses Systems zu betrachten. In dem folgenden Kapitel werden die relevanten physikalischen Grundlagen hierzu erklärt. Es wird erklärt, wie sich ein System aus Edelgasatomen, das thermische Energie aus der Umgebung aufnehmen kann, physikalisch beschreiben lässt und wie sich die relevanten Informationen mit Hilfe der Zustandssumme berechnen lassen. Bei niedrigen Temperaturen spielen quantenmechanische Effekte eine elementare Rolle. Um der quantenmechanischen Thermodynamik gerecht zu werden wird der Boltzmannoperator eingeführt und auf spezielle kohärente Zustände, gaußsche Zustände, angewendet. Dies ermöglicht eine explizite Angabe der Zustandssumme, mit der sich Energie und Wärmekapazität des Systems berechnen lassen. Anschließend wird auf die Wahl der gaußschen Matrix eingegangen, die in der Ortsdarstellung der gaußschen Zustände auftaucht. Zum Abschluss wird hergeleitet, wie die gemittelten Abstände mit Hilfe der Zustandssumme berechnet werden können. Damit sind die Grundlagen gelegt, um ein System aus Argonatomen bei tiefen Temperaturen zu untersuchen.

### 2.1. Der Boltzmannoperator im kanonischen Ensemble

Ein System, das mit einem umliegenden Wärmebad Energie austauschen kann, wird in der statistischen Mechanik als kanonisches Ensemble bezeichnet. Die Zustandsgrößen dieses Systems, wie beispielsweise die Energie oder die spezifische Wärmekapazität, werden über die Zustandssumme  $Z(\beta)$  berechnet.

$$Z(\beta) = \sum_{\alpha} \exp(-\beta \cdot E_{\alpha}), \quad (2.1)$$

wobei  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  ist und über alle Mikrozustände  $\alpha$  summiert wird. Geht man zur quantenmechanischen Thermodynamik über, so wird die Zustandssumme über die Spur des

Boltzmannoperators angegeben. Man betrachte ein System mit dem Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{q}}). \quad (2.2)$$

Diesem wird die Zustandssumme

$$Z(\beta) = \text{Tr}(K(\beta)) = \text{Tr}\left(e^{-\beta\hat{H}}\right) \quad (2.3)$$

zugeordnet. Die einzelnen physikalischen Größen  $O$  lassen sich über den Boltzmannoperator  $K(\beta) = e^{-\beta\hat{H}}$  berechnen

$$\langle O \rangle = \frac{\text{Tr}(K(\beta)O)}{Z(\beta)}. \quad (2.4)$$

Die im Folgenden auftretenden Größen sind als Mittelwerte zu interpretieren. Um die Energie  $E$  zu erhalten, lässt sich dies als einfache Ableitung der Zustandssumme schreiben, da der Hamiltonoperator die Informationen über die Energie enthält. Die Wärmekapazität ergibt sich wiederum als Ableitung der inneren Energie. Energie und spezifische Wärmekapazität lassen sich wie folgt aus der Zustandssumme berechnen

$$E = \frac{\text{Tr}(K(\beta)E)}{Z(\beta)} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln(Z(\beta)), \quad (2.5)$$

$$C = \frac{\partial}{\partial T} E = \frac{\partial E}{\partial\beta} \frac{\partial\beta}{\partial T} = k_B \beta^2 \frac{\partial^2 \ln(Z(\beta))}{\partial\beta^2}. \quad (2.6)$$

Die mittleren Abstände lassen sich ebenfalls aus dem Boltzmannoperator gewinnen. Um dies effizient anzugeben, werden Näherungen verwendet, die in dem Kapitel 2.4 ausführlich besprochen werden.

## 2.2. Anwendung des Boltzmannoperators auf gaußsche Zustände

Um die physikalisch relevanten Informationen eines Systems herauszufinden, ist es unerlässlich den Boltzmannoperator zu berechnen. Dies kann jedoch sehr anspruchsvoll werden. Um dies zu vereinfachen wird die Ähnlichkeit des Boltzmannoperators mit dem Zeitentwicklungsoperator der Quantenmechanik ausgenutzt.

$$e^{-\beta\hat{H}} \iff e^{-\frac{it}{\hbar}\hat{H}} \quad (2.7)$$

Identifiziert man

$$\beta = \frac{it}{\hbar}, \quad (2.8)$$



erhält man den Zeitentwicklungsoperator. Die inverse Temperatur  $\beta$  kann somit als Imaginärzeit interpretiert werden. Dies ermöglicht es, den Formalismus der Zeitentwicklung in der Quantenmechanik auf das Problem anzuwenden. Um weitere Vereinfachungen vorzunehmen, werden nur Zustände mit bestimmten Bedingungen betrachtet. Dies ist notwendig, weil üblicherweise Vielteilchensysteme (aus mehreren tausend Atomen) betrachtet werden. Hier haben sich in der Quantenmechanik gaußsche semiklassische Näherungen bewährt. Im folgenden wird von multidimensionalen kohärenten Zustände ausgegangen, die in der Ortsdarstellung folgende Form besitzen:

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

Aus der Quantenmechanik ist bekannt, dass sich dieser Zustand wie in Gleichung (2.10) in der Imaginärzeit propagieren lässt:

$$\exp(-\beta \hat{H})|g(\mathbf{p}, \mathbf{q}; 0)\rangle \approx \hat{K}_0(\beta)|g(\mathbf{p}, \mathbf{q}; 0)\rangle \equiv f(\mathbf{p}, \mathbf{q}; \beta)|g(\mathbf{p}, \mathbf{q}; \beta)\rangle. \quad (2.10)$$

Hierbei wurde der Zeitentwicklungsoperator durch  $\hat{K}_0(\beta)$  genähert. Der Index soll darauf hinweisen, dass der Entwicklungsoperator in diesem Kontext durch eine Reihenentwicklung dargestellt werden kann. Der genäherte Boltzmannoperator  $\hat{K}_0(\beta)$  beschreibt hiervon nur die führende Ordnung, die so konstruiert ist, dass sich durch Anwendung des genäherten Boltzmannoperators  $\hat{K}_0(\beta)$  die Gauß-Form des Zustands nicht ändert. Die inverse Temperatur  $\beta$  wird, wie in Gleichung (2.8) als Imaginärzeit interpretiert. Physikalische Zusammenhänge der Zeitentwicklung eines quantenmechanischen Zustandes werden benutzt, um den thermodynamischen Boltzmannoperator zu beschreiben.

Betrachtet man die Gleichung (2.10) für  $\beta = 0$ , so folgt

$$f(\mathbf{p}, \mathbf{q}; 0) = 1. \quad (2.11)$$

Oben wurde bereits die formale Analogie des Zeitentwicklungs- und des Boltzmannoperators angesprochen. Im folgenden wird  $\hat{K}_0(\beta)$  als Boltzmannoperator mit der Imaginärzeit  $\beta$  betrachtet.

Mithilfe der Imaginärzeit-Schrödingergleichung

$$-\frac{\partial}{\partial \beta}|\Psi(\beta)\rangle = \hat{H}|\Psi(\beta)\rangle \quad (2.12)$$

kann ein Abweichungsoperator  $\hat{C}(\beta)$  definiert werden,

$$\hat{C}(\beta)|g(\mathbf{p}, \mathbf{q}; 0)\rangle \equiv -\frac{\partial}{\partial \beta}\hat{K}_0(\beta)|g(\mathbf{p}, \mathbf{q}; 0)\rangle - \hat{H}\hat{K}_0(\beta)|g(\mathbf{p}, \mathbf{q}; 0)\rangle. \quad (2.13)$$

Es ist interessant, die relative Stärke der Abweichung zu betrachten. Hierzu wird der Quotient aus der Korrektur des propagierten Zustands und dem in der Imaginärzeit nach Gleichung (2.10) genäherten propagierten Zustand gebildet:

$$\begin{aligned}
\frac{\langle x | \hat{C}(\beta) | g(\mathbf{p}, \mathbf{q}; 0) \rangle}{f(\mathbf{p}, \mathbf{q}; \beta) | g(\mathbf{p}, \mathbf{q}; \beta) \rangle} &= -\frac{\partial \ln f(\beta)}{\partial \beta} - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \mathbf{q}^T(\beta)}{\partial \beta} \mathbf{\Gamma} [\mathbf{x} - \mathbf{q}(\beta)] + [\mathbf{x} - \mathbf{q}(\beta)]^T \mathbf{\Gamma} \frac{\partial \mathbf{q}(\beta)}{\partial \beta} \right) \\
&- \frac{1}{2} \mathbf{p}(\beta) \mathbf{p}(\beta) + \frac{i}{\hbar} \mathbf{p}(\beta) \cdot \frac{\partial \mathbf{q}(\beta)}{\partial \beta} - V(\mathbf{x}) - \frac{i}{\hbar} \frac{\partial \mathbf{p}(\beta)}{\partial \beta} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{q}(\beta)) \\
&- \frac{\hbar^2}{2} (\text{Tr}[\mathbf{\Gamma}] - [\mathbf{x} - \mathbf{q}(\beta)]^T \mathbf{\Gamma}^2 [\mathbf{x} - \mathbf{q}(\beta)]) \\
&- \frac{i\hbar}{2} (\mathbf{p}^T(\beta) \mathbf{\Gamma} [\mathbf{x} - \mathbf{q}(\beta)] + [\mathbf{x} - \mathbf{q}(\beta)]^T \mathbf{\Gamma} \mathbf{p}(\beta)). \tag{2.14}
\end{aligned}$$

Mit der Einführung des gaußschen Mittels

$$\langle h(\mathbf{q}) \rangle = \left( \frac{1}{\pi} \right)^{\frac{N}{2}} |\det(\mathbf{\Gamma})|^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{x} \exp(-(\mathbf{x} - \mathbf{q}(\beta))^T \mathbf{\Gamma} (\mathbf{x} - \mathbf{q}(\beta))) h(\mathbf{x}), \tag{2.15}$$

lässt sich das Potential umschreiben:

$$V(\mathbf{x}) = \langle V(\mathbf{q}(\beta)) \rangle + \langle \nabla V(\mathbf{q}(\beta)) \rangle \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{q}(\beta)) + \langle V_1(\mathbf{x}, \mathbf{q}, \beta) \rangle. \tag{2.16}$$

Der Rest des Potentials  $\langle V_1 \rangle$  umfasst alle Terme von quadratischer und höherer Ordnung. Dieser Beitrag wird jedoch im Folgenden vernachlässigt.

Durch die Näherung wird die Imaginärzeitschrödingergleichung nicht für jede erlaubte Kombination der Parameter des kohärenten Zustands erfüllt. Die Abweichung soll dennoch so gering wie möglich gehalten werden, daher wird gefordert, dass die Abweichung in der Mittelung über einen kohärenten Zustand verschwinden muss. Hiermit vereinfacht sich Gleichung (2.14) zu

$$0 = -\frac{\partial \ln f(\beta)}{\partial \beta} - \frac{1}{2} \mathbf{p}(\beta) \mathbf{p}(\beta) + \frac{i}{\hbar} \mathbf{p}(\beta) \cdot \frac{\partial \mathbf{q}(\beta)}{\partial \beta} - \langle V(\mathbf{q}(\beta)) \rangle - \frac{\hbar^2}{4} \text{Tr}(\mathbf{\Gamma}). \tag{2.17}$$

Wird dies nach  $f(\beta)$  aufgelöst, erhält man

$$f(\beta) = \exp \left( - \int_0^\beta \left[ \frac{1}{2} \mathbf{p}^T(\beta') \mathbf{p}(\beta') + \langle V(\mathbf{q}(\beta')) \rangle + \frac{\hbar^2}{4} \text{Tr}(\mathbf{\Gamma}) - \frac{i}{\hbar} \mathbf{p}(\beta') \cdot \frac{\partial \mathbf{q}(\beta')}{\partial \beta'} \right] d\beta' \right). \tag{2.18}$$

In Gleichung (2.14) müssen die in  $\mathbf{x} - \mathbf{q}(\beta)$  linearen Terme im gaußschen Mittel verschwinden, da über symmetrische Grenzen integriert wird. Die reellen und imaginären Terme aus Gleichung (2.14) müssen in einer weiteren Forderung, die man an die gesuchte Lösung stellt, exakt verschwinden. Dies führt auf folgende Differentialgleichungen,

$$\frac{\partial \mathbf{p}(\beta)}{\partial \beta} = -\hbar^2 \mathbf{\Gamma} \mathbf{p}(\beta), \tag{2.19}$$

$$\frac{\partial \mathbf{q}(\beta)}{\partial \beta} = -\mathbf{\Gamma}^{-1} \langle \nabla V(\mathbf{q}(\beta)) \rangle. \tag{2.20}$$

Gleichung (2.19) lässt sich per Exponentialansatz lösen,

$$\mathbf{p}(\beta) = \exp(-\hbar^2 \mathbf{\Gamma} \beta) \mathbf{p}(0). \quad (2.21)$$

Diese Resultate beschreiben die Wirkung des Boltzmannoperators  $\hat{K}_0$  auf einen gaußschen Zustand:

$$\langle x | \hat{K}_0 | g(\mathbf{p}, \mathbf{q}; 0) \rangle \langle g(\mathbf{p}, \mathbf{q}; 0) | \hat{K}_0 | x \rangle. \quad (2.22)$$

Um die Zustandssumme zu berechnen, wird jedoch die Ortsdarstellung benötigt,

$$\langle x | \hat{K}_0 | x' \rangle. \quad (2.23)$$

Frantsuzov und seine Mitarbeiter [2] schlugen Folgendes vor. Da der Boltzmannoperator eine Exponentialfunktion darstellt, wird eine fundamentale Eigenschaft dieser verwendet, denn es gilt

$$\exp(-\beta \hat{H}) \cdot \exp(-\beta \hat{H}) = \exp(-2\beta \hat{H}). \quad (2.24)$$

Wird dies auf den genäherten Boltzmannoperator  $\hat{K}_0(\beta) = \exp(\beta \hat{H})$  übertragen, so folgt:

$$\begin{aligned} \hat{K}_0(\beta) &= \hat{K}_0\left(\frac{\beta}{2}\right) \cdot \hat{K}_0^\dagger\left(\frac{\beta}{2}\right) \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^N} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{K}_0\left(\frac{\beta}{2}\right) |g(\mathbf{p}, \mathbf{q}; 0)\rangle \langle g(\mathbf{p}, \mathbf{q}; 0)| \hat{K}_0^\dagger\left(\frac{\beta}{2}\right) d\mathbf{p}d\mathbf{q} \\ &\stackrel{(2.10)}{=} \frac{1}{(2\pi\hbar)^N} \int_{-\infty}^{\infty} f\left(\mathbf{p}, \mathbf{q}; \frac{\beta}{2}\right) \left|g\left(\mathbf{p}, \mathbf{q}; \frac{\beta}{2}\right)\right\rangle \left\langle\left(\mathbf{p}, \mathbf{q}; \frac{\beta}{2}\right)\right| f^\dagger\left(\mathbf{p}, \mathbf{q}; \frac{\beta}{2}\right) d\mathbf{p}d\mathbf{q} \\ &\stackrel{(2.18)}{=} \frac{1}{(2\pi\hbar)^N} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-W(\beta)) \left|g\left(\mathbf{p}, \mathbf{q}; \frac{\beta}{2}\right)\right\rangle \left\langle g\left(\mathbf{p}, \mathbf{q}; \frac{\beta}{2}\right)\right| d\mathbf{p}d\mathbf{q} \end{aligned} \quad (2.25)$$

Hierbei wurde die Identität eingefügt und infolgedessen über den gesamten Phasenraum integriert. Der Exponent kann aus Gleichung (2.18) bestimmt werden.

$$W(\beta) = \int_0^{\frac{\beta}{2}} \frac{1}{2} \mathbf{p}^T(\beta') \mathbf{p}(\beta') + \langle V(\mathbf{q}(\beta')) \rangle + \frac{\hbar^2}{4} \text{Tr}(\mathbf{\Gamma}) d\beta' \quad (2.26)$$

Das Integral des ersten Summanden kann mit (2.21) analytisch ausgewertet werden.

$$\int_0^{\frac{\beta}{2}} \frac{1}{2} \mathbf{p}^T(\beta') \mathbf{p}(\beta') d\beta' \stackrel{(2.21)}{=} \frac{1}{2} \mathbf{p}^T(0) \cdot \frac{1}{2\hbar^2 \mathbf{\Gamma}} \left[ I - \exp\left(-2\hbar^2 \mathbf{\Gamma} \frac{\beta}{2}\right) \right] \mathbf{p}(0). \quad (2.27)$$

Der Rest des Integrals von (2.25) ist ein gaußsches Integral und kann ebenfalls analytisch

gelöst werden. Nach längerer Rechnung findet man so

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{x}' | \hat{K}_0 | \mathbf{x} \rangle &= \det(\mathbf{\Gamma}) \exp\left(-\frac{\hbar^2}{4} \text{Tr}(\mathbf{\Gamma})\beta\right) \sqrt{\det(2[I - \exp(-\hbar^2\mathbf{\Gamma}\beta)]^{-1})} \\ &\quad \cdot \exp\left(-\frac{1}{4}(\mathbf{x}' - \mathbf{x})\mathbf{\Gamma}(\tanh(\hbar^2\mathbf{\Gamma}\frac{\beta}{2}))^{-1}(\mathbf{x}' - \mathbf{x})\right) \\ &\quad \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{(2\pi)^N} \exp\left(-2 \int_0^{\beta/2} \langle V(\mathbf{q}(\beta')) \rangle d\beta' - \left[\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{q}(\frac{\beta}{2})\right]^T \mathbf{\Gamma} \left[\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{q}(\frac{\beta}{2})\right]\right) d\mathbf{q}. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Hierbei wurde

$$\bar{\mathbf{x}} = \frac{\mathbf{x}' + \mathbf{x}}{2} \quad (2.29)$$

eingeführt.

Die genäherte Zustandssumme für ein System ergibt sich aus der Spur von Gleichung (2.28). Sie bestimmt sich zu

$$\begin{aligned} Z_0 &= \text{Tr} \left[ \hat{K}_0(\beta) \right] \\ &= \sqrt{\det(\mathbf{\Gamma})} \exp\left(-\frac{\hbar^2}{4} \text{Tr}[\mathbf{\Gamma}]\beta\right) \sqrt{\det([I - \exp(-\hbar^2\mathbf{\Gamma}\beta)]^{-1})} \\ &\quad \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{(2\pi)^{\frac{N}{2}}} \exp\left(-2 \int_0^{\beta/2} \langle V(\mathbf{q}(\beta')) \rangle d\beta'\right) d\mathbf{q}. \end{aligned} \quad (2.30)$$

In die Zustandssumme gehen hauptsächlich Bewegungsbahnen ein, die sich überwiegend bei niedrigen Potentialwerten aufhalten. Durch den Exponenten in der letzten Zeile der Gleichung (2.30) werden weit vom Potentialminimum entfernte Bewegungsbahnen unterdrückt. Um dieses Integral auswerten zu können muss, zuerst Gleichung (2.20) gelöst werden. Anschließend sind die gemittelten Potentialwerte und somit die numerische Integration über die Imaginärzeit  $\beta$  ausführbar. Dieser Exponentialterm muss über den gesamten Raum integriert werden, jedoch bietet es sich für die numerische Integration an, diesen Bereich zu beschränken. Dies ist für die Monte-Carlo-Integrationen entscheidend, da sie niemals den gesamten Raum abdecken können. Es ist eine plausible Näherung, da mit einer Näherung des Morsepotential gearbeitet wird und dieses für große Abstände verschwindet.

Für den „Froze-Gaussian“-Ansatz wird die gaußsche Matrix  $\mathbf{\Gamma}$  konstant gehalten. Es gibt weitere, numerisch anspruchsvollere Ansätze, in denen diese Matrix zeitabhängige Komponenten besitzt. Diese werden im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht betrachtet.

## 2.3. Die gaußsche Matrix

In der Darstellung des gaußschen Zustands (2.9) sowie im gaußschen Mittel (2.15) ist die Matrix  $\mathbf{\Gamma}$  enthalten. Sie spielt eine elementare Rolle für die Qualität der Ergebnisse [11]

und bestimmt, wie verschmiert der Zustand im Ort ist. Im Folgenden wird beschrieben, wie die Einträge der Matrix gewählt wurden.

Für  $N$  betrachtete Partikel besitzt die Matrix  $3N \times 3N$  Einträge. Numerisch am günstigsten wäre ein Ansatz der Form

$$\mathbf{\Gamma} = \alpha \mathbf{I}. \quad (2.31)$$

Dieser Ansatz lässt aber außer Acht, dass sich die gesamte Dynamik des Clusters aus einer Schwerpunktsverschiebung und einer Atom-Atom-Wechselwirkung zusammensetzt. Die Wechselwirkung der Atome untereinander wird durch ein Potential der Form (3.3) beschrieben. Um dies korrekt einzubeziehen, muss ein sogenannter „thawed Gaussian“-Ansatz gewählt werden, bei dem die Gaußmatrix zeitabhängig ist und der Beitrag jedes Atoms einzeln berechnet werden muss. Dies ist numerisch sehr aufwendig und wird im Weiteren nicht verfolgt. In dieser Arbeit wird mit der „Frozen Gaussian“-Näherung gerechnet, bei dem die gaußsche Matrix  $\mathbf{\Gamma}$  konstante Einträge hat.

Im Folgenden wird beschrieben, wie die gaußsche Matrix  $\mathbf{\Gamma}$  gewählt wird, um qualitativ gute Ergebnisse in angemessener Zeit zu erhalten. Der Schwerpunkt der  $N$  identischen Partikel errechnet sich durch

$$\mathbf{R}_{\text{cm}} = \frac{\sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i}{N}. \quad (2.32)$$

Die Relativkoordinaten hierzu sind gegeben durch

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i. \quad (2.33)$$

Für diese Koordinaten ergibt sich eine sinnvolle Gaußmatrix zu

$$\mathbf{\Gamma}_{\text{cmc}} = \begin{pmatrix} \mathbf{D}_1 & \mathbf{0} & \cdots & & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{D}_2 & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} \\ \vdots & \mathbf{0} & \ddots & & \vdots \\ & \vdots & & \ddots & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{D}_2 \end{pmatrix}, \quad (2.34)$$

wobei  $\mathbf{D}_1$  und  $\mathbf{D}_2$  sowie  $\mathbf{0}$  jeweils  $3 \times 3$ -Matrizen sind.  $\mathbf{D}_1$  und  $\mathbf{D}_2$  haben Diagonalgestalt mit den Werten  $D_1$  bzw.  $D_2$  auf der Diagonalen. Es stellt sich heraus, dass die Matrix in der Berechnung des semiklassischen Imaginärzeitpropagators in kartesischen Koordinaten  $\mathbf{r}_i$  am effizientesten genutzt werden kann. Die transformierte Matrix ist gegeben durch

$$\mathbf{\Gamma}_{ij} = \begin{cases} (\mathbf{D}_1 + (N-1)\mathbf{D}_2)/N & \text{für } i = j, \\ (\mathbf{D}_1 - \mathbf{D}_2)/N & \text{für } i \neq j. \end{cases} \quad (2.35)$$

Die oben hergeleitete Näherung für die Zustandssumme (2.30) in Kombination mit der Matrix (2.35) liefert qualitativ gute Ergebnisse bei vergleichsweise geringem numerischen Aufwand.

## 2.4. Berechnung der mittleren Abstände

Ein System im Wärmebad kann Energie mit diesem austauschen. Angenommen das System bestehe aus einem idealen Gas und nehme thermische Energie auf. Für ein ideales Gas bedeutet dies, dass die Atome mehr kinetische Energie besitzen. Das Gas dehnt sich aus, obwohl gleich viele Atome vorhanden sind. Im Mittel werden die zwischenatomaren Abstände größer. Um dies auf wechselwirkende Teilchen bei denen quantenmechanische Effekte zum Tragen kommen zu verallgemeinern und qualitativ zu beschreiben muss Gleichung (2.4) für die Abstände  $d_{ij}$  ausgewertet werden. Es gilt also:

$$O = d_{ij} = |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|. \quad (2.36)$$

Ausgeschrieben wird dies durch Gleichung (2.37) dargestellt. Hier wurden Gleichungen (2.28) und (2.30) benutzt,

$$\begin{aligned} \bar{d}_{ij} &= \frac{1}{Z(\beta)} \text{Tr}(K_0(\beta) |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|) = \frac{1}{Z(\beta)} \det(\mathbf{\Gamma}) \exp\left(-\frac{\hbar^2}{4} \text{Tr}[\mathbf{\Gamma}] \beta\right) \\ &\quad \sqrt{\det([I - \exp(-\hbar^2 \mathbf{\Gamma} \beta)]^{-1})} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{(2\pi)^N} \exp\left(-2 \int_0^{\beta/2} \langle V(\mathbf{q}(\beta')) \rangle d\beta'\right) d\mathbf{q}^N \\ &\quad \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\left[\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{q}\left(\frac{\beta}{2}\right)\right]^T \mathbf{\Gamma} \left[\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{q}\left(\frac{\beta}{2}\right)\right]\right) |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j| d\mathbf{x}^N. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Mit der Ersetzung

$$\mathbf{y} = \mathbf{x} - \mathbf{q}(\beta/2), \quad (2.38)$$

ergibt sich für das  $\mathbf{x}^N$ -Integral in (2.37):

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\mathbf{y}^T \mathbf{\Gamma} \mathbf{y}) |\mathbf{y}_i - \mathbf{y}_j + \mathbf{q}_i(\beta/2) - \mathbf{q}_j(\beta/2)| d\mathbf{y}^N. \quad (2.39)$$

In praktischen Anwendungen wird deutlich, dass die Werte der  $\mathbf{y}_i$  nahe Null sind. Dies legt die folgende Abschätzung nahe,

$$|\mathbf{y}_i - \mathbf{y}_j| \ll |\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|. \quad (2.40)$$

Der Betrag in dem Integral (2.39) lässt sich entwickeln,

$$|\mathbf{y}_i - \mathbf{y}_j + \mathbf{q}_i(\beta/2) - \mathbf{q}_j(\beta/2)| \approx |\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j| - (\mathbf{y}_i - \mathbf{y}_j) \cdot \frac{\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j}{|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|}. \quad (2.41)$$

Hiermit vereinfacht sich das Integral (2.39) zu

$$I = \sqrt{\frac{\pi^N}{\det(\mathbf{\Gamma})}} \left[ |\mathbf{q}_i(\beta/2) - \mathbf{q}_j(\beta/2)| + \frac{\text{Tr}(\mathbf{\Gamma}_{ii}^{-1} + \mathbf{\Gamma}_{jj}^{-1} + \mathbf{\Gamma}_{ij}^{-1} + \mathbf{\Gamma}_{ji}^{-1})}{6 |\mathbf{q}_i(\beta/2) - \mathbf{q}_j(\beta/2)|} \right]. \quad (2.42)$$

Die Matrizen  $3 \times 3$  Matrizen  $\Gamma_{ij}$  sind Untermatrizen der gaußschen Matrix  $\Gamma$ , deren Zeilen und Spalten die Partikel  $i$  und  $j$  repräsentieren. Mit diesen Näherungen ergibt sich für den gemittelten Abstand:

$$\begin{aligned} \bar{d}_{ij} = \frac{1}{Z(\beta)} \mathbf{Tr}(K_0(\beta) |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|) &\approx \frac{1}{Z(\beta)} \det(\Gamma) \exp\left(-\frac{\hbar^2}{4} \mathbf{Tr}[\Gamma] \beta\right) \\ &\sqrt{\det([I - \exp(-\hbar^2 \Gamma \beta)]^{-1})} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{(2\pi)^{N/2}} \exp\left(-2 \int_0^{\beta/2} \langle V(\mathbf{q}(\beta')) \rangle d\beta'\right) d\mathbf{q}^N \\ &\left[ |\mathbf{q}_i(\beta/2) - \mathbf{q}_j(\beta/2)| + \frac{\mathbf{Tr}(\Gamma_{ii}^{-1} + \Gamma_{jj}^{-1} + \Gamma_{ij}^{-1} + \Gamma_{ji}^{-1})}{6 |\mathbf{q}_i(\beta/2) - \mathbf{q}_j(\beta/2)|} \right] \end{aligned} \quad (2.43)$$

Dieser Term muss ausgewertet werden, um den gemittelten Abstand der Partikel zu erhalten.





## 3. Beschreibung von Edelgasclustern bei tiefen Temperaturen

In diesem Kapitel wird die in Kapitel 2 dargestellte Theorie auf ein System aus drei Argonatomen angewandt. Um die Zustandssumme aus Gleichung (2.30) zu erhalten, wird ein Programm benutzt, dessen Aufbau im Folgenden erklärt wird. Anschließend werden die Unterschiede zwischen dem Morsepotential und dem von Aziz und Slaman vorgeschlagenen Potential [10] herausgearbeitet. Gaußfunktionen werden an die Potentiale gefittet, um numerisch effizienter arbeiten zu können. Die so gewonnen genäherten Potentiale werden in das Programm implementiert und Rechnungen für verschiedene erlaubte Abstände zwischen den Atomen durchgeführt. Die Einflüsse der Potentiale auf die Energie, die Wärmekapazität und die mittleren Abstände wird nacheinander diskutiert.

### 3.1. Aufbau des Programms

Um die Zustandssumme in Gleichung (2.30) auszuwerten, wird ein Programm genutzt, das in C++/CUDA geschrieben ist. Mit CUDA ist es möglich, auf Grafikkarten zu rechnen, was besonders bei vielen, sehr ähnlichen Rechenschritten Vorteile bietet. Die Zustandssumme setzt sich aus einem Vorfaktor und der Integration über den Ort  $\mathbf{q}$  zusammen. Die Ortsintegration über  $\mathbf{q}$  besteht wiederum aus einer Exponentialfunktion, deren Exponent eine Integration des gemittelten Potentials  $\langle V(\mathbf{q}(\beta)) \rangle$  über die inverse Temperatur  $\beta$  ist. Die Bahnen  $\mathbf{q}(\beta)$  bestimmen sich aus der Differentialgleichung (2.20). Um die Zustandssumme zu erhalten, ist Folgendes berücksichtigen:

- Für die Ortsintegration über ein Gebiet  $G$  wird ein spezieller Monte-Carlo-Algorithmus mit Importance Sampling verwendet, der auch Metropolisalgorithmus (s. Anhang A) genannt wird. Die zu integrierende Funktion wird nur an diskreten Stützstellen  $\mathbf{q}$  ausgewertet. Der Verlauf der Stützstellen  $\mathbf{q}$  kann als „Random Walk“ durch das Gebiet  $G$  interpretiert werden. Nach der Auswertung der Funktion an der Stelle  $\mathbf{q}$  wird geprüft ob ein Übergang zu der Stelle  $\mathbf{q}'$  stattfindet. Um dies zu tun, wird eine Gewichtsfunktion  $w(\mathbf{q})$  eingeführt. Die Übergangswahrscheinlichkeit von  $\mathbf{q}$  zu  $\mathbf{q}'$  bestimmt sich aus dem Verhältnis  $w(\mathbf{q})/w(\mathbf{q}')$ . Dieses Vorgehen hat den Vorteil, dass das Programm hauptsächlich Punkte auswertet, die einen merklichen Beitrag zum Integral liefern und nur wenig Rechenzeit in Punkte investiert wird, deren Beitrag verschwindend gering ist. Dies ermöglicht eine genauere Bestimmung des Integralwertes als ein zufälliges Wählen der Stützstellen.

- Die Ortsintegration wurde auf einen bestimmten Bereich eingeschränkt. Dies ist aus folgenden Gründen plausibel. Zum einen müsste die Zustandssumme (2.30) über den gesamten Raum, also über das komplette Universum integriert werden. Dies kann die Numerik nicht leisten. Weiterhin wird das Ortsintegral im Wesentlichen durch Punkte  $\mathbf{q}$  bestimmt, die in der Nähe des Potentialminimums liegen und die Lösungen  $\mathbf{q}(\beta)$  der Bewegungsgleichung (2.20) tendieren zu niedrigen Potentialwerten, die in der Nähe des Potentialsminimums zu finden sind.
- Für jede generierte Stützstelle  $\mathbf{q}$  muss die Bewegungsgleichung (2.20) mit dem Anfangswert  $\mathbf{q}$  gelöst werden um das Integral im Argument der Exponentialfunktion auszuwerten. Die Differentialgleichung wird über ein Runge-Kutta-Verfahren (s. Anhang B) mit variabler Schrittweite bestimmt.
- Für die gaußsche Matrix wurden die Parameter  $D_1 = 0.1 \text{ \AA}^{-2}$  und  $D_2 = 32.25 \text{ \AA}^{-2}$  gewählt, da sie die niedrigsten Energiewerte für den Grundzustand angeben.

Mit Hilfe dieser Schritte wird die Zustandssumme bestimmt. Die physikalischen Größen erhält man durch einfache Ableitungen der Zustandssumme.

## 3.2. Potentiale im Vergleich

In einem System aus Edelgasatomen existieren ausschließlich Van-der-Waals-Kräfte. Es gibt eine Vielzahl an Ansätzen um diese Wechselwirkungen zu beschreiben. Ein oft verwendeter Ansatz besteht in der Wahl eines Morsepotentials. Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Vergleich der Energie, der spezifischen Wärmekapazität und der Abstände einzelner Atome des Argonclusters für 2 verschiedene Potentiale. Eines von diesen ist das genannte Morsepotential der Form

$$V(r_{ij}) = D(\exp[-2\alpha(r_{ij} - R_e)] - 2 \exp[-\alpha(r_{ij} - R_e)]) \quad (3.1)$$

mit

$$r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|. \quad (3.2)$$

Die Tiefe der Potentialmulde wird durch  $D = 99.0 \text{ cm}^{-1}$  beschrieben. Der Parameter  $R_e = 3.757 \text{ \AA}$  gibt den Gleichgewichtsabstand an und  $\alpha = 1.717 \text{ \AA}^{-1}$  den Vorfaktor im Exponenten. Um Rechenaufwand zu sparen, werden die Potentiale an Gaußfunktionen gefittet. Dies vereinfacht die Rechnungen, da viele Integrale so noch analytisch gelöst werden können und somit in der Numerik eine Vielzahl an Rechenschritten gespart werden kann. Der Gaußfit von Gleichung (3.1) ergibt

$$V(r_{ij}) \approx \sum_{n=1}^3 c_n \exp(-\alpha_n r_{ij}^2), \quad (3.3)$$

n	$c_n [ \frac{1}{\text{cm}} ]$	$\alpha_n [ \text{\AA}^{-2} ]$
1	$3,296 \cdot 10^5$	0,6551
2	$-1,279 \cdot 10^3$	0,1616
3	$-9,946 \cdot 10^3$	6,06

Tabelle 3.1.: Parameter des Fits von 3 Funktionen an das Morsepotential [1]

Parameter [Einheit]	Wert
A	$2,2610716 \cdot 10^5$
$\epsilon [ \frac{1}{\text{cm}} ]$	99,5367
$\alpha$	10,778774743
$\beta$	1,8122004
D	1,36
$R_e [ \text{\AA} ]$	3,7565
$c_6$	1.10785136
$c_8$	0,56072459
$c_{10}$	0,34602794

Tabelle 3.2.: Parameter des Potentials von Aziz und Slaman [10](s. Gleichung (3.4))

mit den Parametern aus Tabelle 3.1.

Dieses Morsepotential soll verglichen werden mit einem Potential der Form

$$V(x) = \epsilon \left( A \exp(-\alpha x + \beta x^2) - F(x) \sum_{j=0}^2 \frac{c_{2j+6}}{x^{2j+6}} \right), \quad (3.4)$$

wobei

$$x = \frac{r}{R_e},$$

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

Die Parameter hierfür sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. Dieses Potential wurde von Aziz und Slaman vorgeschlagen und beschreibt einen Fit an experimentelle Daten. Es stellt das beste heute verfügbare Potential der Atom-Atom-Wechselwirkung von Argon dar und zeigt, dass es im Vergleich zum Morsepotential zusätzliche Terme braucht um die volle Wechselwirkung zwischen den Atomen zu beschreiben. Die Funktion (3.4) wurde an fünf Gaußfunktionen gefittet, da kein Fit mit weniger Funktionen eine ausreichende

### 3. Beschreibung von Edelgasclustern bei tiefen Temperaturen

n	$c_n [ \frac{1}{\text{cm}} ]$	$\alpha_n [ \text{\AA}^{-2} ]$
1	$4,22318 \cdot 10^5$	0,681959
2	$-1,15554 \cdot 10^3$	0,164211
3	$-13,0 \cdot 10^3$	6,0
4	-25.3542	-0.0452617
5	1	-5

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

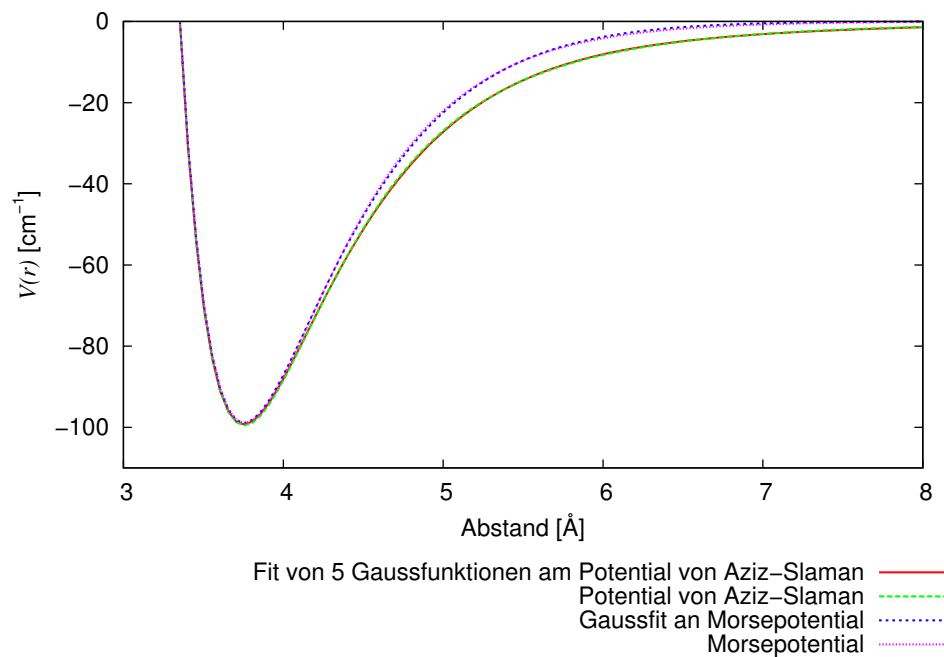


Abbildung 3.1.: Vergleich des Morsepotentials und des Potentials von Aziz und Slaman und ihrer Fitfunktionen

Übereinstimmung erzielt. Die Parameter sind in Tabelle 3.3 angegeben. Die Potentiale sind in Abbildung 3.1 aufgetragen.

Die Fits überlagern die Ausgangsfunktionen für das Auge vollständig. Durch die Analyse mittels eines Programms ergab sich der Maximalwert für die Abweichung von 2%. Dieser tritt nur in einem Bereich von wenigen mÅ auf. Die Abweichungen zwischen den Original- und den gefitteten Funktionen werden im Folgenden vernachlässigt. Die Fits der unterschiedlichen Potentialtypen unterscheiden sich jedoch. Während sie am Potentialminimum nahezu identisch sind, zeigt sich eine Abweichung für Abstände größer als 4 Å. Es ist also durchaus zu erwarten, dass sich die Energiewerte, Wärmekapazitäten und die mittleren Abstände für die beiden Potentiale unterscheiden können.

## 3.3. Physikalische Größen im Vergleich für verschiedene Potentiale

Das Potential von Aziz und Slaman gibt die aktuell beste Beschreibung der Atom-Atom-Wechselwirkung von Argon an. Wenn Näherungen ausreichend sind, wird häufig das Morsepotential zur Beschreibung von van-der-Waals-Kräften verwendet. Es wird als gute Näherung zu dem tatsächlichen Potential interpretiert. In diesem Kapitel soll veranschaulicht werden, inwieweit das Morsepotential als gute Näherung der tatsächlichen Wechselwirkung gesehen werden kann. Besonders interessant ist der Einfluss des Potentials auf die mittlere Energie  $E$  und die spezifische Wärmekapazität  $C$ . Sie werden durch Ableitungen der Zustandssumme erhalten, siehe Gleichungen (2.5) und (2.6). Im folgenden werden die Ergebnisse der Energieerwartungswerte und der Wärmekapazitäten nacheinander diskutiert. Es werden jeweils zuerst die Ergebnisse des Morsepotentials vorgestellt, mit den klassischen Ergebnissen verglichen und die quantenmechanischen Ergebnisse für das Morsepotential sowie das Potential aus Gleichung (3.4) diskutiert. Anschließend wird ein Vergleich der mittleren Abstände für die beiden Potentiale angestellt und diskutiert.

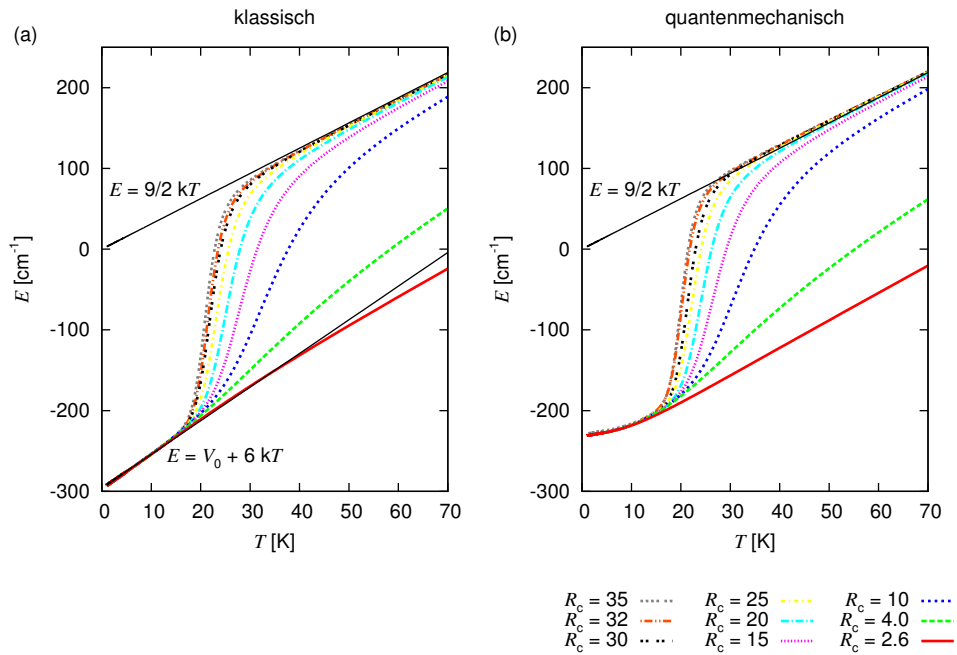


Abbildung 3.2.: Mittlere Energiewerte für das Morsepotential über die Temperatur aufgetragen für die klassische Rechnung (a) und die quantenmechanische Rechnung (b)

### 3.3.1. Energie

Aus Gleichung (2.30) ist ersichtlich, dass das gemittelte Potential über die Imaginärzeit bzw. die inverse Temperatur  $\beta$  integriert wird. Diese wird in Grafik 3.2 auf die Temperaturen zwischen einem und 70 Kelvin beschränkt. Bei niedrigen Temperaturen ist zu erwarten, dass sich Cluster ausbilden, also die einzelnen Argonatome in einem Gleichgewichtsabstand beieinander liegen und ein gleichseitiges Dreieck bilden. Dies wird tatsächlich beobachtet. Genauer zu der Verteilung der Atome wird im Abschnitt 3.3.3 besprochen. Wie bereits erwähnt, werden die maximalen Abstände der Atome zum Schwerpunkt begrenzt, um die Monte-Carlo-Integration durchzuführen. Dieser Radius wird mit  $R_C$  bezeichnet. Alle Rechnungen werden für unterschiedliche Grenzzradien  $R_C$  durchgeführt. Jeder Radius ist mit einer verschiedenen Farbe gekennzeichnet und entspricht einem gewissen Druck, der auf das Cluster wirkt. Je nach Druck ändert sich auch das Verhalten des Clusters. Die größeren Radien sind so gewählt, dass der klassische Fall eines freien idealen Gases erreicht wird. Für den kleinsten Grenzzadius  $R_C = 2.6 \text{ \AA}$  ist ein linearer Anstieg der Energie mit der Funktion  $V_0 + 6k_B T$  zu sehen, wie er für ein klassisches System aus drei Atomen zu erwarten ist. Für größere Radien verlaufen die Energien gleich, bis zu einer Temperatur von 16 Kelvin. Ab dieser Temperatur beginnt sich das Cluster zu lösen und die potentielle Energie nimmt stark zu.

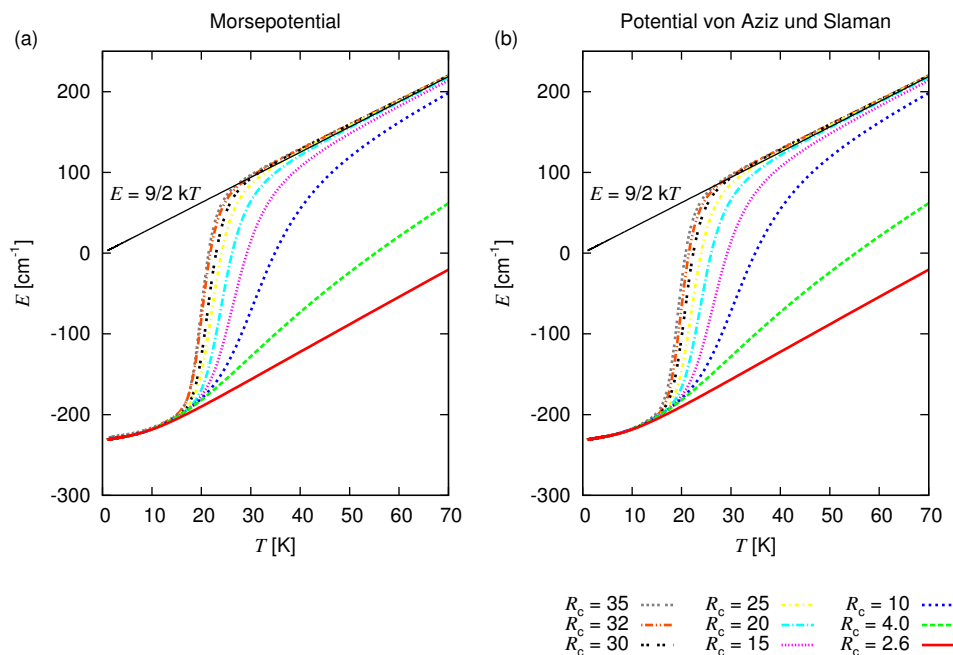


Abbildung 3.3.: mittlere Energiewerte über die Temperatur aufgetragen für das Morsepotential (a) und das Potential von Aziz und Slaman (b)

Es ist zu beobachten, dass die minimale Energie bei einem Kelvin für die klassische Rechnung (a) niedriger liegt als bei der quantenmechanischen (b). Dies liegt an der Nullpunktsenergie der Quantenmechanik. Die beiden Rechnungen sind bis auf diese Abweichung sehr ähnlich. Beide streben für hohe Temperaturen gegen die klassisch erwartete Energie  $E = \frac{9}{2}k_B T$  und beginnen sich bei fast der gleichen Temperatur aufzulösen. Die Atome können sich nicht wie das klassisch freie Gas ausbreiten können, wenn der Radius kleiner als  $15 \text{ \AA}$  gewählt wird. Wird der Radius kleiner als  $4 \text{ \AA}$  gewählt besitzt das Cluster nur die klassisch erwartete minimale Energie von  $V_0 + 6k_B T$ . Dies bedeutet, dass die Atome sich trotz steigender thermischer Energie nicht aus dem gebundenen Zustand lösen können.

Der Vergleich des Morsepotentials mit dem Potential von Aziz und Slaman in Abbildung 3.3 zeigt große Ähnlichkeiten in den betrachteten Energiewerten. Bei beiden ist die Verschiebung der klassisch minimalen Energie durch die Nullpunktsenergie zu beobachten und beide streben gegen den klassisch erwarteten Energiewert für ein freies ideales Gas.

In Abbildung 3.4 ist der Wert der mittleren Energie für das Potential von Aziz und Slaman minus des Wertes für das Morsepotential aufgetragen. Es ist zu sehen, dass die Energien für das Potential von Aziz und Slaman für einige Grenzzradien über den Werten des Morsepotentials liegen. Dies überrascht, da das Morsepotential wie in Abbildung 3.1 dargestellt, für größere Abstände niedrigere Energiewerte liefert. Die intuitive Er-

### 3. Beschreibung von Edelgasclustern bei tiefen Temperaturen

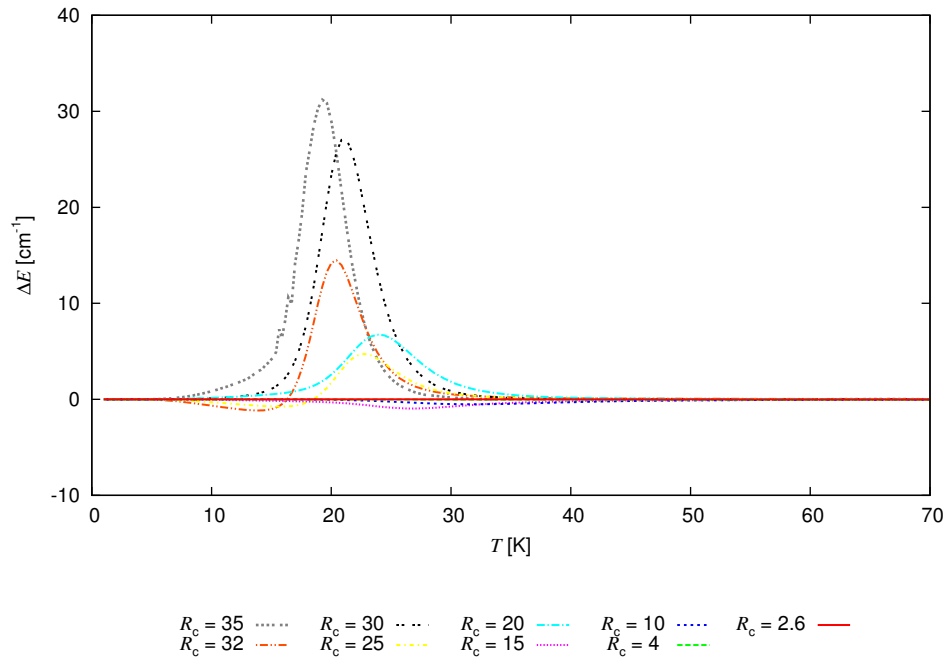


Abbildung 3.4.: Die Energiewerte für das Potential von Aziz und Slaman abzüglich der Werte für das Morsepotential über der Temperatur aufgetragen

wartung wäre, dass bei höheren Temperaturen und größeren Abständen zwischen den Atomen auch höhere Werte für das Morsepotential erhalten werden. Die Werte für die Aufenthaltsorte werden jedoch durch eine Differentialgleichung (2.20) angegeben, die offensichtlich vom Potential abhängt.

Das Potential von Aziz und Slaman liefert für Radien  $R_C > 15 \text{ \AA}$  über weite Teile des Temperaturbereichs, in dem sich die Energie vom Niveau des gebundenen Zustandes bis zur Energie des klassischen idealen Gases anhebt, höhere Werte als das Morsepotential. Die Kurven für die Radien  $R_C = 35 \text{ \AA}$ ,  $R_C = 30 \text{ \AA}$  und  $R_C = 20 \text{ \AA}$  weisen ein Muster auf. Je größer der Grenzzradius, desto höher sind die Maxima und desto geringer die Temperaturen, bei denen sie erreicht werden. Die Energiedifferenzen der Radien  $R_C = 32 \text{ \AA}$  und  $R_C = 25 \text{ \AA}$  verhalten sich anders. Die Kurve für  $R_C = 32 \text{ \AA}$  ist zwar höher und das Maximum wird früher erreicht als bei  $R_C = 25 \text{ \AA}$ , jedoch auch deutlich unter den Maxima der Radien  $R_C = 35 \text{ \AA}$  und  $R_C = 30 \text{ \AA}$ . Ähnliches gilt auch für die Kurve von  $R_C = 25 \text{ \AA}$ . Ihr Maximum liegt unter dem Maximum für  $R_C = 20 \text{ \AA}$ . Die Kurven der beiden Radien  $R_C = 32 \text{ \AA}$  und  $R_C = 25 \text{ \AA}$  sinken zwischen 8 und 16 Kelvin ins Negative ab. Für die Radien  $R_C = 15 \text{ \AA}$  und  $R_C = 10 \text{ \AA}$  sind von 8 bis ca. 45 Kelvin nur negative Energiedifferenzen zu sehen. Das Morsepotential liefert in diesen beiden Fällen also größere Energiewerte als das Potential von Aziz und Slaman. Die Ursachen der Unregelmäßigkeiten erfordern eine genauere numerische Untersuchung, die jedoch über den Umfang dieser Arbeit hinausgeht. Ganz offensichtlich ist festzustellen, dass



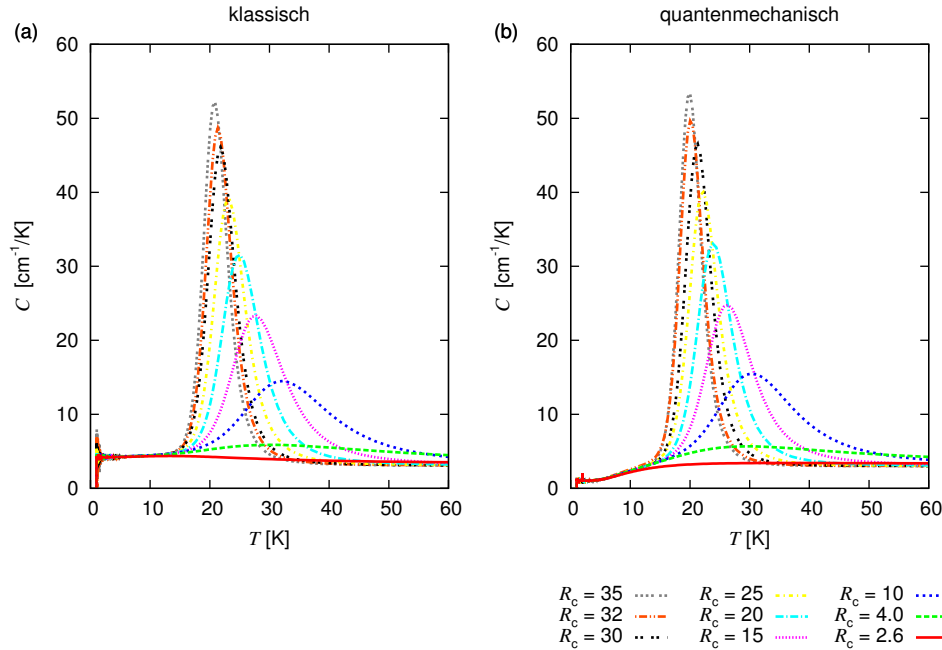


Abbildung 3.5.: Wärmekapazität  $C$  für das Morsepotential über der Temperatur  $T$  aufgetragen, Vergleich der klassischen (a) und der quantenmechanischen Ergebnisse (b)

intuitive Vermutungen, die aus der Form der Zwei-Teilchen-Potentials gezogen werden, im Vielteilchensystem nicht unbedingt richtig sein müssen.

Ab 45 Kelvin ergeben sich keine Energiedifferenzen mehr. In diesem Temperaturbereich können die Unterschiede in den Potentialen also vernachlässigt werden. Die Temperaturen, bei denen die Energiedifferenzen maximal werden, stimmen für alle Grenzradien  $R_C$  mit dem Punkt der steilsten Steigung der Energiewerte aus Abbildung 3.3 relativ gut überein. Das Cluster reißt an diesen Punkten für das Potential von Aziz und Slaman für große Radien  $R_C > 15 \text{ \AA}$  schneller und für kleine Radien  $R_C \leq 15 \text{ \AA}$  langsamer auf als es das Morsepotential beschreibt.

### 3.3.2. Wärmekapazität

Die Wärmekapazität ist ein Maß für die Energie, die benötigt wird, um die Temperatur eines Clusters um ein Kelvin zu erhöhen. In Abbildung 3.5 sind die errechneten Werte für die klassische und die quantenmechanische Rechnung angegeben. Bei niedrigen Temperaturen liefert die klassische Rechnung höhere Werte. Die quantenmechanischen Ergebnisse nähern sich dann im Bereich von 10 Kelvin den klassischen an. Ab ca. 15 Kelvin ist ein steiler Anstieg der Wärmekapazität zu erkennen, wobei die klassischen Ergebnisse früher ansteigen als die quantenmechanischen. Bei genauer Analyse der Ab-

### 3. Beschreibung von Edelgasclustern bei tiefen Temperaturen

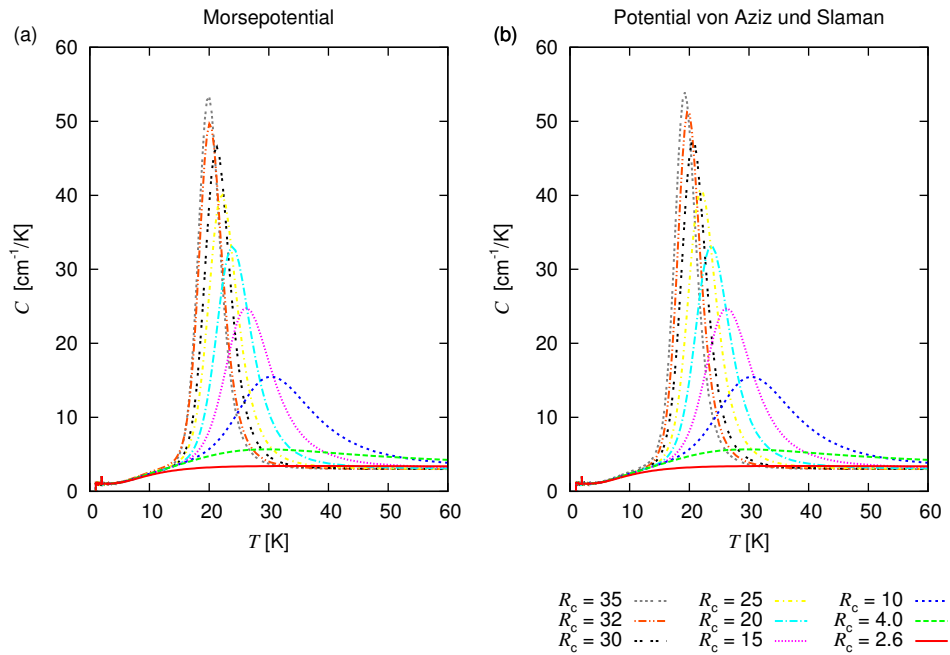


Abbildung 3.6.: Wärmekapazität  $C$  aufgetragen über die Temperatur, Vergleich der Werte für das Morsepotential (a) und das Potential von Aziz und Slaman (b)

Die Ergebnisse der Berechnungen ist festzustellen, dass die klassische Kurve relativ zur quantenmechanischen geringfügig nach links verschoben ist. Die Wärmekapazitäten erreichen je nach Grenzwert ihre Maxima zwischen 21 und 33 Kelvin, wobei die quantenmechanischen Ergebnisse leicht höher liegen als die klassischen. Da die Wärmekapazität die Ableitung der Energie darstellt, sind die Maxima die Temperaturen der größten Energieaufnahme. Um die Bindung der Atome zu lösen ist eine hohe Energieaufnahme erforderlich. Die Verschiebung der quantenmechanischen Dissoziationsenergie im Vergleich zur klassischen ist wieder auf die Nullpunktsenergie zurückzuführen. Die Maxima der quantenmechanischen Rechnung liegen leicht über denen der klassischen Ergebnisse. Hier drückt sich wieder aus, dass für kleine Werte von  $R_C$  die Dissoziation erst bei höheren Temperaturen oder gar nicht stattfindet.

Ähnlich wie für die mittlere Energie, können auch die Werte der Wärmekapazitäten, die für beide Potentiale berechnet werden, voneinander abgezogen werden. Dies ist in Abbildung 3.7 dargestellt, wobei die Werte der Rechnung für das Potential von Aziz und Slaman von denen für das Morsepotential abgezogen werden. Beim Vergleich der Wärmekapazitäten für das Morsepotential und das Potential von Aziz und Slaman sind wieder große Ähnlichkeiten erkennbar. Abbildung 3.7 zeigt, dass die Werte der Wärmekapazitäten für niedrige Temperaturen auf dem gleichen Niveau sind, jedoch die Werte für das Potential von Aziz und Slaman ab ca. 10 Kelvin schneller ansteigen als die Werte für das Morsepotential.

te des Morsepotentials. Die Funktionen der großen Grenzzradien erreichen schneller ihre Maxima. Vom Maximum an beginnen die Kurven kontinuierlich zu fallen und werden negativ. Dies liegt daran, dass die Wärmekapazitäten für die beiden Potentiale gegeneinander verschoben sind. Während die Wärmekapazität für das Potential von Aziz und Slaman abfällt, erreicht der Wert für das Morsepotential gerade das Maximum, wodurch sich ein negativer Wert ergibt, der beibehalten wird, bis die Wärmekapazitäten wieder für beide Potentiale übereinstimmen. Die Kurven beschreiben wiederum die Ableitungen der Energiedifferenzen. Beispielsweise ist für den Grenzzradius  $R_C = 32 \text{ \AA}$  ein leicht negativer Wert zwischen 8 und 15 Kelvin erkennbar, da die Energiedifferenz in diesem Bereich eine negative Steigung aufweist. Für die Grenzzradien  $R_C \leq 15 \text{ \AA}$  sind die Steigungen der Energiedifferenz so gering, dass die Differenzen ihrer Wärmekapazitäten sehr nahe bei null liegen.

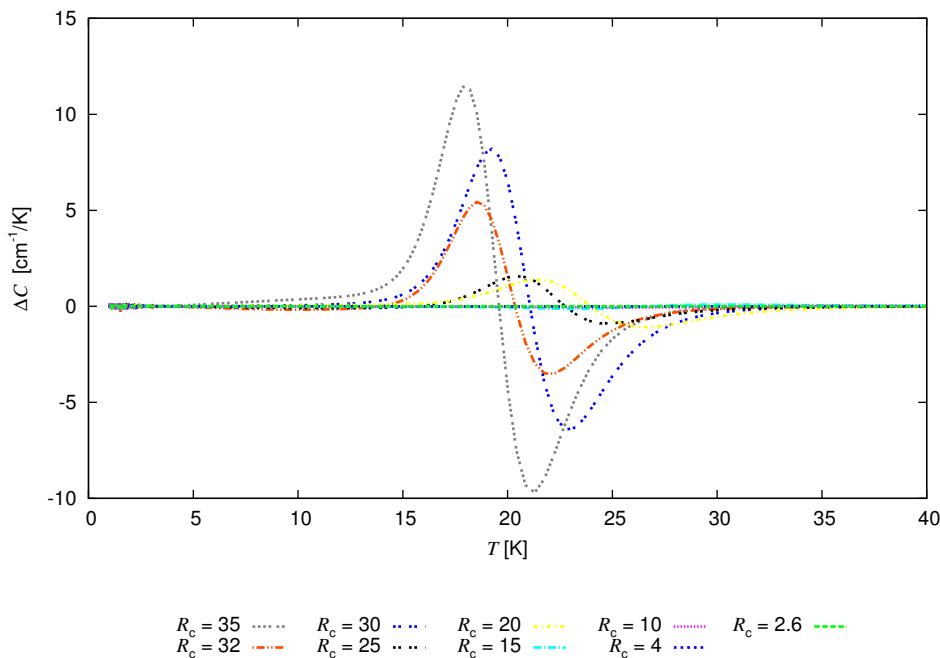


Abbildung 3.7.: Die Werte der Wärmekapazität  $C$  für das Potential von Aziz und Slaman abzüglich der Werte für das Morsepotential über der Temperatur aufgetragen

### 3.3.3. Abstände

Bisher wurden die Energien und die spezifischen Wärmekapazitäten verglichen und hierdurch Rückschlüsse auf das Verhalten der Atome gezogen. Dies soll in diesem Abschnitt durch Betrachtung der mittleren Abstände der Atome zueinander verifiziert werden.

Die mittleren Abstände lassen sich aus der Gleichung (2.43) berechnen. In einem

### 3. Beschreibung von Edelgasclustern bei tiefen Temperaturen

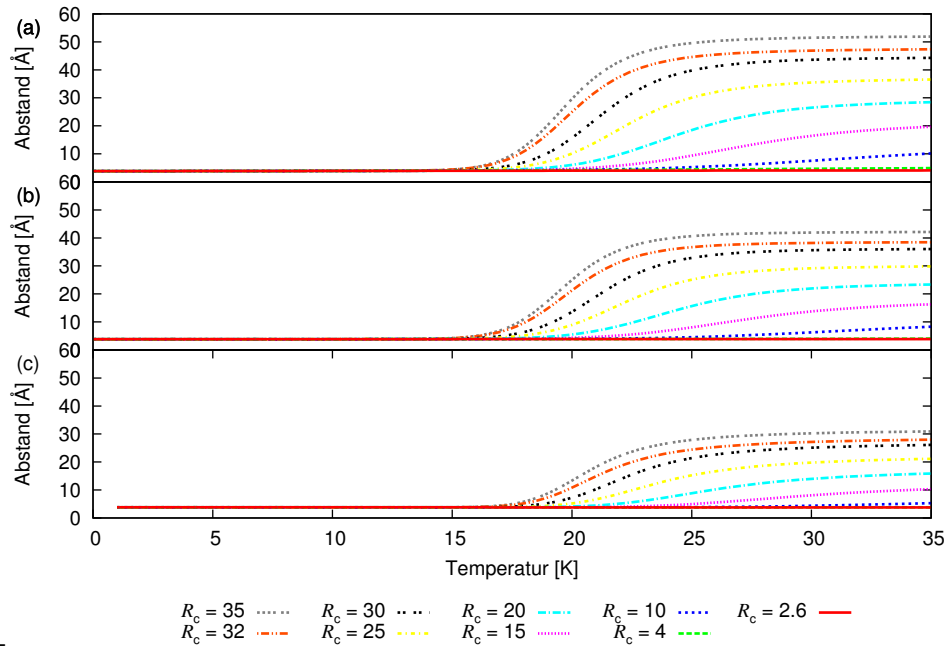


Abbildung 3.8.: Abstände der Atome untereinander über der Temperatur aufgetragen, (a) stellt die größten, (b) die mittleren und (c) die kleinsten Abstände dar. Es wurde mit dem Morsepotential gerechnet.

Cluster aus 3 Argonatomen gibt es 3 Abstände zwischen diesen, da  $d_{ij} = d_{ji}$ . Wird der thermische Mittelwert des Abstands von 2 fest gewählten Atomen  $i$  und  $j$  betrachtet, so ist dieser für jede beliebige Wahl der Atome gleich, da die Teilchen während der Simulation zufällig im Raum bewegt werden. Für jede einzelne Berechnung der Abstände werden diese sortiert. Die Mittelwerte werden über die jeweils größten, die jeweils zeitgrößten Abstände, etc. gebildet. Dieses Vorgehen ist der Grund für die unterschiedlichen Werte der Abstände.

Die so sortierten und gemittelten Abstände sind in Abbildung 3.8 für das Morsepotential dargestellt. Der jeweils größte Abstandswert wird in Abbildung 3.8 (a) dargestellt, der mittlere in (b) und der kleinste in (c). Die Abstandswerte sind für niedrige Temperaturen für alle Grenzzradien  $R_C$  gleich und spiegeln den Gleichgewichtsabstand  $R_{\text{equil}}$  des Clusters wieder. Da  $R_{\text{equil}}$  für (a), (b) und (c) identisch ist, bestätigt dies, dass sich die Atome bei niedrigen Temperaturen in Form eines gleichseitigen Dreiecks anordnen. Der Gleichgewichtsabstand bestimmt sich zu  $R_{\text{equil}} = 3.85 \text{ \AA}$ . Für die Radien  $R_C = 2.6 \text{ \AA}$  und  $R_C = 4 \text{ \AA}$  können sich die Atome kaum aus der Gleichgewichtslage bewegen. In der folgenden Diskussion werden diese beiden Fälle nicht weiter betrachtet.

Die Kurven in Abbildung 3.8 steigen je nach Grenzzradius bis zu einer Temperatur von 27 bis 33 Kelvin an. Ab diesen Temperaturen ist das Cluster vollständig dissoziiert. Die Atome bilden nun kein gleichseitiges Dreieck mehr. Der Abstand zwischen den beiden

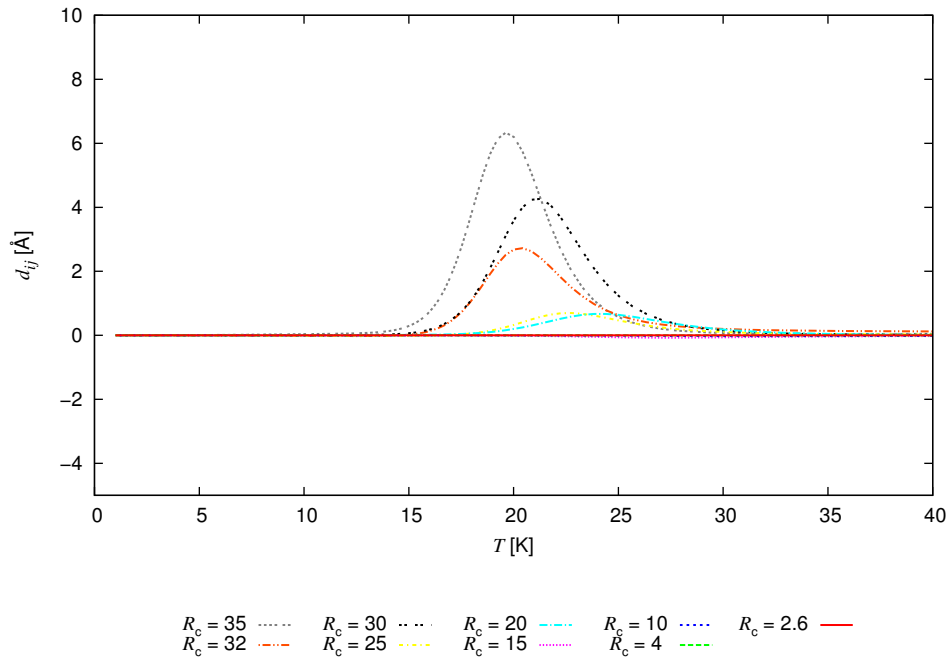


Abbildung 3.9.: Mittlere Abstände für das Potential von Aziz und Slaman abzüglich derer für das Morsepotential über der Temperatur  $T$  aufgetragen.

am weitesten voneinander entfernt liegenden Atomen ist fast doppelt so groß wie der Abstand der beiden nächsten Nachbarn. Für große Abstände ist die Wechselwirkung der Atome auf sehr kleine Werte abgefallen und die Position der Atome wird beinahe vollständig von der thermischen Energie bestimmt.

Die Kurven zeigen Gemeinsamkeiten mit dem Energieplot 3.3. Die Atome bewegen sich ab ca. 16 Kelvin auseinander. Die Energiewerte beginnen ebenfalls ab dieser Temperatur auseinander zu driften, bis sie bei größeren Temperaturen das Verhalten des idealen Gases zeigen und die Energiedifferenzen wieder verschwinden. In den mittleren Abständen ist das Verhalten des idealen Gases ab ca. 33 Kelvin zu beobachten, da sich die Abstandswerte von diesem Punkt an nicht weiter vergrößern. Tatsächlich entspricht die Verteilung der Abstände genau der, die man für Atome erwarten würde, die vollkommen frei in einer Kugel vom Radius  $R_C$  verteilt sind. Auch das deutet also an, dass es sich um vollkommen freie Atome handelt.

Der Vergleich der Abstände für die beiden Potentiale ist in Abbildung 3.9 zu sehen. Bei niedrigen Temperaturen existiert keine Differenz der mittleren Abstände für die beiden Potentiale. Die Atome bilden also auch für das Potential von Aziz und Slaman ein gleichseitiges Dreieck. Ab 16 Kelvin ist eine Differenz zu sehen, die für größere Temperaturen wieder verschwindet. Für größere Radien sind in der Tendenz höhere Maxima zu beobachten, die bei niedrigeren Temperaturen auftreten. Diese Tendenz wurde bereits bei der Energiedifferenz in Abbildung 3.4 beobachtet. Die Werte für  $R_C = 32 \text{ \AA}$  und

für  $R_C = 25 \text{ \AA}$  fallen jedoch, wie schon für die Energiedifferenzen, aus dem Muster. Sie weisen niedrigere Maxima auf als die nächstkleineren Grenzzradien. Im Bereich zwischen 8 und 15 Kelvin sind für diese beiden Radien negative Abstandsdifferenzen zu beobachten. Im selben Temperaturbereich werden auch für die Energiedifferenzen negative Werte festgestellt. Dies deutet auf einen direkten Zusammenhang zwischen Energie- und Abstandswerten hin. Weiterhin sind die Temperaturen unter denen Maxima in Energie- und Abstandsdifferenz auftreten nahezu identisch. Größere Energiewerte sind also auf größere Abstände zwischen den Atomen zurückzuführen, bei denen das Zwei-Teilchen Potential höhere Werte annimmt.

Für das Potential von Aziz und Slamán driftet das Cluster, das auf eine Kugelschale mit Radius  $R_C > 15 \text{ \AA}$  beschränkt ist, bei Temperaturerhöhung wesentlich stärker auseinander als durch das Morsepotential beschrieben wird. Der kleine Bereich, indem sich negative Abstandsdifferenzen für die Radien  $R_C = 32 \text{ \AA}$  und für  $R_C = 25 \text{ \AA}$  ergeben, sei hierbei ausgenommen. Für kleinere Radien  $R_C \leq 15 \text{ \AA}$  sind die Abstandsdifferenzen sehr gering, jedoch bei genauer Analyse für die Radien  $R_C = 15 \text{ \AA}$  und  $R_C = 10 \text{ \AA}$  negativ. Die Abstandsdifferenzen für die Grenzzradien  $R_C = 4 \text{ \AA}$  und  $R_C = 2.6 \text{ \AA}$  verschwinden über den gesamten Temperaturbereich hinweg. In der Energiedifferenz konnten die gleichen Beobachtungen gemacht werden. Dies unterstreicht die Korrelation von Energie und mittlerem Abstand.

## 4. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Bachelorarbeit war die Untersuchung von Clustern aus Argonatomen. Es sollte herausgefunden werden, wie sich die Cluster für zwei verschiedene Beschreibungen der van-der-Waals-Wechselwirkung verhalten. Oft werden van-der-Waals-Wechselwirkungen durch ein Morsepotential beschrieben. Die bestmögliche Beschreibung für Argon liefert jedoch das Potential von Aziz und Slaman [10], das an experimentelle Daten gefittet wurde.

Um die Cluster zu untersuchen, wurden die Grundlagen der Thermodynamik von quantenmechanischen Vielteilchensystemen erläutert. Anschließend konnte durch eine Einschränkung der Wellenfunktion auf gaußsche Zustände eine Näherung des Boltzmannoperators und damit eine genäherte Zustandssumme gefunden werden. Durch einfache Ableitungen der Zustandssumme lassen sich die Energie und die Wärmekapazität berechnen. Um die mittleren Abstände zu erhalten, sind weitere Rechnungen erforderlich. Die Berechnung der Zustandssumme ist analytisch nicht möglich und wurde mit Hilfe eines Programms ausgewertet. Die Teilchenbahnen bei großen Abständen zum Potentialminimum liefern nur sehr geringe Beiträge zur Zustandssumme. In guter Näherung lassen sich dadurch Grenzzadien einführen, die notwendig sind, um das Problem numerisch berechnen zu lassen. Die Grenzzadien beschreiben den maximal erlaubten Abstand der Teilchen zum Schwerpunkt des Systems.

Die Ergebnisse haben wie erwartet für die einzelnen physikalischen Größen die gleiche Form, unterscheiden sich jedoch im Detail. Die Energiewerte des Clusters verlaufen von der Nullpunktsenergie des gebundenen Zustandes bis zu den Werten des klassischen idealen Gases. Der gebundene Zustand ist bei Temperaturen von einem bis 16 Kelvin zu beobachten. In diesem Bereich nehmen Energie und Wärmekapazität für beide Potentiale die gleichen Werte an. Es kann weiterhin festgestellt werden, dass die mittleren Abstandswerte im gebundenen Zustand für beide Potentiale identisch sind. Das Cluster nimmt die Form eines gleichseitigen Dreiecks an, an dessen Ecken die Atome liegen.

Für höhere Temperaturen bricht das Cluster auf. Die Energiewerte erhöhen sich durch die zusätzliche thermische Energie und die größeren Abstände zwischen den Atomen tragen zu einer Erhöhung der potentiellen Energie bei. Sobald der gebundene Zustand verlassen wird, sind Unterschiede in Energie, Wärmekapazität und mittlerem Abstand erkennbar. Die Energien für das Potential von Aziz und Slaman liegen für Grenzzadien größer als 15 Å fast über den gesamten Temperaturbereich hinweg über den Werten für das Morsepotential. In einem kleinen Bereich am Anfang des zweistelligen Kelvinbereichs sind jedoch für 2 Radien größere Werte für das Morsepotential erkennbar. Diese Radien zeigen auch geringere Maxima als die nächstkleineren Grenzzadien. Für Radien

kleiner als  $20 \text{ \AA}$  sind die höheren Energie- und Abstandswerte für das Morsepotential zu sehen. Die Abhängigkeit dieser Unterschiede vom Grenzradius ist eine Folge der Vielteilchenwechselwirkung. Um dies genauer zu verstehen, erfordert es weitere Analysen, die über den Rahmen dieser Arbeit hinausgegangen wären. Werden die mittleren Abstände betrachtet, so ist zu sehen, dass diese mit den Energiewerten steigen und fallen und auch beim Vergleich der Energie- und Abstandsdifferenzen ist eine starke Korrelation erkennbar. Die Unterschiede in der Energie für die beiden Potentiale lassen sich somit auf unterschiedliche mittlere Abstände zurückführen. Die Wärmekapazität zeigt je nach Grenzradius verschiedene Maxima, die im unteren zweistelligen Kelvinbereich liegen. Das Verhalten der Wärmekapazität ist proportional zur Ableitung der Energiewerte.

Die Unterschiede für die Potentiale sind keineswegs zu vernachlässigen. Die maximalen Unterschiede liegen im niedrigen zweistelligen Prozentbereich. Um Cluster aus Edelgasatomen hinreichend genau zu beschreiben, sind Potentiale erforderlich, die die experimentellen Messdaten sehr exakt wiedergeben. Das Morsepotential stellt im einstelligen und ab dem mittleren zweistelligen Kelvinbereich eine gute Näherung zum Potential von Aziz und Slaman dar. Für Untersuchungen dazwischen ist jedoch das Potential von Aziz und Slaman zu bevorzugen.

Argoncluster aus sechs Atomen sind ebenfalls Gegenstand aktueller Forschung [12]. Für diese Cluster ist nicht mehr anzunehmen, dass alle Atome im gebundenen Zustand die gleichen Abstände aufweisen. Für Temperaturen jenseits des einstelligen Kelvinbereich kann unterstellt werden, dass auch diese Cluster zu zerfallen beginnen. Bei Clustern mit mehr als drei Atomen kann angenommen werden, dass sich die Unterschiede für die in dieser Arbeit besprochenen Potentiale noch vergrößern. Um eine gute Beschreibung des Tieftemperaturverhaltens von Vielteilchensystemen zu erreichen, ist ein sehr genaues Potential unerlässlich.



# A. Metropolisalgorithmus

Eine Funktion  $f$  soll über ein Gebiet  $G$  integriert werden. Im herkömmlichen Monte-Carlo-Algorithmus wird  $f$  für zufällige Punkte in dem Gebiet  $G$  ausgewertet, die Ergebnisse aufsummiert und durch die Anzahl der Zufallszahlen geteilt. Dies ist zum Beispiel bei stark abfallenden Funktionen, die über große Gebiete integriert werden, ineffizient. Um dies numerisch effizient zu gestalten, wird eine Gewichtsfunktion  $w(x)$  eingeführt. Der herkömmliche Monte-Carlo-Algorithmus lässt sich als „Random Walk“ eines Teilchens im Gebiet  $G$  auffassen. Im Metropolisalgorithmus werden zusätzliche Bedingungen an den Verlauf des „Walks“ gestellt. Die Gewichtsfunktion bestimmt die Wahrscheinlichkeit des Übergangs zu neuen Koordinaten. Die Koordinaten werden über Zufallszahlen erzeugt. Daher ist die Wahrscheinlichkeit, vom Ausgangspunkt  $\mathbf{x}$  die neue Koordinate  $\mathbf{x}'$  zugewiesen zu bekommen, die gleiche, wie vom Ausgangspunkt  $\mathbf{x}$  auf die Koordinate  $\mathbf{x}'$  zu springen. Dies bedeutet:

$$P_{\text{trial}}(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}') = P_{\text{trial}}(\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x}) \quad (\text{A.1})$$

Hierdurch ist allerdings noch nicht die Wahrscheinlichkeit  $P_{\text{accept}}$  für einen Übergang, da die Akzeptanzwahrscheinlichkeiten der Richtungen  $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}'$  und  $\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x}$  nicht übereinstimmen. Die Gesamtwahrscheinlichkeit eines Übergangs bestimmt sich durch:

$$P(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}') = P_{\text{trial}}(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}')P_{\text{accept}}(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}') \quad (\text{A.2})$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit  $P_{\text{accept}}$  ergibt sich aus der Gewichtsfunktion,

$$P_{\text{accept}}(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}') = \min \left( 1, \frac{w(\mathbf{x}')}{w(\mathbf{x})} \right). \quad (\text{A.3})$$

Das Integral über das Gebiet ergibt sich schließlich durch:

$$I \approx \frac{\int_G w(x)}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f(x_i)}{w(x_i)}. \quad (\text{A.4})$$

Es empfiehlt sich, die Gewichtsfunktion  $w(x)$  so zu wählen, dass sie  $f(x)$  ähnlich und analytisch auswertbar ist. Durch die Einschränkung an die Übergänge zu neuen Koordinaten werden diejenigen Koordinaten  $x$  stärker gewichtet, an denen  $w(x)$  einen großen Wert hat.



## B. Runge-Kutta-Verfahren

Das Runge-Kutta-Verfahren ist weit verbreitet zur Lösung gewöhnlicher Differentialgleichungen. Das Verfahren ist gut geeignet um in angemessener Zeit Lösungen mit akzeptablem Fehler zu finden. Um die Genauigkeit der Lösungen zu erhöhen gibt es Erweiterungen des Verfahrens auf die am Schluss kurz eingegangen werden soll.

Das klassische Runge-Kutta-Verfahren dient zur Lösung einer Gleichung der Form

$$\frac{\partial y_i(x)}{\partial x} = f_i(x, y_0, \dots, y_{N-1}), \quad i = 0, \dots, N - 1. \quad (\text{B.1})$$

Die Funktionen  $f_i$  sind bekannt. Ziel des Verfahren ist es,  $y_i$  an diskreten Stellen  $x_n$  zu finden. Die Gleichung für  $y(x + h)$  kann substituiert werden,

$$y_i(x+h) = y_i(x) + (y_i(x+h) - y_i(x)) = y_i(x) + \int_x^{x+h} y_i'(s) ds = y_i(x) + h \int_0^1 y_i'(x + \tau h) d\tau. \quad (\text{B.2})$$

Ein Integral kann approximiert werden durch

$$\int_0^1 g(\tau) d\tau \approx \sum_{j=1}^m \beta_j g(\gamma_j). \quad (\text{B.3})$$

Damit diese Approximation für konstante Funktionen

$$g(x) \equiv c, \text{ mit } c = \text{konst.} \quad (\text{B.4})$$

exakt ist, wird gefordert  $\sum_{j=1}^m \beta_j = 1$ . Damit wird (B.2) zu

$$y_i(x+h) \approx y_i(x) + \sum_{j=1}^m \beta_j \frac{\partial y_i}{\partial x}(x + h\gamma_j) = y_i(x) + \sum_{j=1}^m \beta_j f_i(x + h\gamma_j, y_i(x + h\gamma_j)) \quad (\text{B.5})$$

Das Problem ist, dass die Funktionen  $y_i(x + h\gamma_j, y_i(x + h\gamma_j)) = y_i(x) + \int_0^{\gamma_j} y_i'(x + h\tau) d\tau$  unbekannt sind. Ein ähnliches Vorgehen wie in Gleichung (B.2) führt auf

$$\int_0^{\gamma_j} g(\tau) d\tau \approx \sum_{j=1}^m \alpha_{j,l} g(\gamma_j), \quad (\text{B.6})$$

## B. Runge-Kutta-Verfahren

---

mit der Forderung für konstante Funktionen  $\sum_{l=1}^m \alpha_{j,l} = \gamma_j$ . Durch die Einführung eines neuen Parameters  $k_{j,i} = f_i(x + h\gamma_j, y_i(x + h\gamma_j))$  kann das  $m$ -stufige Runge-Verfahren angegeben werden,

$$\mathbf{k}_j \approx \mathbf{f} \left( x_n + h\gamma_j, y_i + h \sum_{j=1}^m \alpha_{j,l} k_j \right), \quad (\text{B.7})$$

$$\mathbf{y}_{n+1} = \mathbf{y}_n + h \sum_{j=1}^m \beta_j \mathbf{k}_j \quad \text{mit } j=(1, \dots, m). \quad (\text{B.8})$$

Es möglich, mit jeweils sechs Funktionen ein fünfstufiges und ein vierstufiges Runge-Kutta Verfahren anzugeben [13]. Dies ermöglicht es, eine variable Schrittweite einzuführen. Das fünfstufige Verfahren sieht also wie folgt aus:

$$k_1 = hf(x_n, y_n) \quad (\text{B.9})$$

$$k_2 = hf(x_n + h\gamma_2, y_n + h\alpha_{2,1}k_1) \quad (\text{B.10})$$

$$\dots \quad (\text{B.11})$$

$$k_6 = hf(x_n + h\gamma_6, y_n + \alpha_{6,1}k_1 + \dots + \alpha_{6,5}k_6) \quad (\text{B.12})$$

$$y_{n+1} = y_n + \sum_{i=1}^6 c_i k_i. \quad (\text{B.13})$$

Das vierstufige Verfahren sei durch die gesternten Größen  $y_{n+1}^*$ ,  $c_i^*$  gegeben. Die Differenz der Lösungen gibt den Fehler  $\Delta = y_{n+1} - y_{n+1}^*$ . Der Fehler skaliert mit  $h^5$ . Es bietet sich an, die Schrittweite  $h_1$  in Verbindung mit der gewünschten Schrittweite  $h_0$  zu setzen, die nur den maximalen Fehler von  $\Delta_0$  zulässt,

$$h_0 = h_1 \left| \frac{\Delta_0}{\Delta} \right|^{0.2}. \quad (\text{B.14})$$

In der Praxis hat es sich bewährt, weitere Anforderungen an  $h_0$  zu setzen, so dass sich für die neue Schrittweite folgendes ergibt:

$$h_0 = \begin{cases} Sh_1 \left| \frac{\Delta_0}{\Delta} \right|^{0.2} & \Delta_0 \geq \Delta_1, \\ Sh_1 \left| \frac{\Delta_0}{\Delta} \right|^{0.25} & \Delta_0 \leq \Delta_1. \end{cases} \quad (\text{B.15})$$

Der Sicherheitsfaktor  $S$  ist wenige Prozent kleiner als eins.

# Literaturverzeichnis

- [1] Holger Cartarius und Eli Pollak. Imaginary time Gaussian dynamics of the  $\text{Ar}_3$  cluster. *The Journal of Chemical Physics* 134, – (2011).
- [2] Pavel A. Frantsuzov und Vladimir A. Mandelshtam. Quantum statistical mechanics with Gaussians: Equilibrium properties of van der Waals clusters. *The Journal of Chemical Physics* 121, 9247–9256 (2004).
- [3] Eric J. Heller. Frozen Gaussians: A very simple semiclassical approximation. *The Journal of Chemical Physics* 75, 2923–2931 (1981).
- [4] Michael F. Herman und Edward Kluk. A semiclassical justification for the use of non-spreading wavepackets in dynamics calculations. *Chemical Physics* 91, 27 – 34 (1984).
- [5] Eli Pollak. The Semiclassical Initial Value Series Representation of the Quantum Propagator. In: *Quantum Dynamics of Complex Molecular Systems*, herausgegeben von David A. Micha und Irene Burghardt, Band 83 von *Springer Series in Chemical Physics*, Seiten 259–271. Springer Berlin Heidelberg (2007).
- [6] Riccardo Conte und Eli Pollak. Comparison between different Gaussian series representations of the imaginary time propagator. *Phys. Rev. E* 81, 036704 (2010).
- [7] Holger Cartarius und Eli Pollak. First-order corrections to semiclassical Gaussian partition functions for clusters of atoms. *Chemical Physics* 399, 135 – 141 (2012). New trends in atomic and molecular clusters.
- [8] Pavel Frantsuzov, Arnold Neumaier und Vladimir A. Mandelshtam. Gaussian resolutions for equilibrium density matrices. *Chemical Physics Letters* 381, 117 – 122 (2003).
- [9] Pavel A. Frantsuzov und Vladimir A. Mandelshtam. Quantum statistical mechanics with Gaussians: Equilibrium properties of van der Waals clusters. *The Journal of Chemical Physics* 121, 9247–9256 (2004).
- [10] R. A. Aziz und M. J. Slaman. The argon and krypton interatomic potentials revisited. *Molecular Physics* 58, 679–697 (1986).

- [11] Dong H. Zhang, Jiushu Shao und Eli Pollak. Frozen Gaussian series representation of the imaginary time propagator theory and numerical tests. *The Journal of Chemical Physics* 131, – (2009).
- [12] Holger Cartarius. Structural information about the Ar<sub>6</sub> cluster with the frozen Gaussian imaginary time propagator. *ArXiv e-prints* (2015). 1506.01549.
- [13] William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling und Brian P. Flannery. The Press Syndicate of the University of Cambridge, zweite Auflage (1992).

# Danksagung

Mein herzlicher Dank geht an das erste physikalische Institut für die freundschaftliche Atmosphäre, all die unterhaltsamen Kaffeerunden und für die inspirierenden Gespräche, die ich hier während meiner Zeit hier führen durfte. Besonderer Dank gilt meinem Betreuer Herrn Priv.-Doz. Dr. Cartarius, der bei Fragen stets kompetent und freundlich weiterhelfen konnte und dessen Engagement für uns Studenten einfach nur als herausragend bezeichnet werden kann. Ebenfalls möchte ich Herrn Prof. Dr. Wunner danken, der es mir erst ermöglichte, diese Arbeit zu schreiben. Zum Gelingen dieser Arbeit trugen weiterhin Sebastian Kotzur und Tina Mathea bei, mit denen ich mir ein Büro teilte und mit denen ich viele amüsante Gespräche in unseren Pausen führte. Weiterer Dank gehört Moritz Fischer, dessen geübtes Auge gute Anmerkungen zur Gestaltung des Textes machte. Besonders wichtig für das Gelingen dieser Arbeit war meine Familie, die mich immer finanziell unterstützte und deren Beitrag, besonders auf menschlicher Ebene, nicht in Worte zu fassen ist.





## **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

*Tobias Pitters*