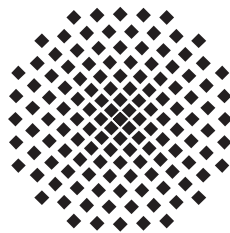


Korrekturoperator für Gauß-Näherungen des Boltzmann-Operators

Bachelorarbeit von
Jonathan Stysch

21. August 2014

Prüfer: Prof. Dr. Günter Wunner



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

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Motivation und Einführung in das Thema	1
1.2. Aufbau der Arbeit	2
2. Die Gauß-Näherung des Boltzmannoperators und ihr Korrekturoperator	3
2.1. Semiklassische Anfangswertdarstellung des Propagators	3
2.2. Bezug zur Quantenstatistik	5
2.3. Die „frozen Gaussian approximation“	6
2.4. Der Korrekturoperator	9
2.5. Anwendung der Theorie auf ein mehrdimensionales System	11
3. Einfache eindimensionale Systeme	15
3.1. Der harmonische Oszillator	15
3.1.1. Exakte Behandlung der thermodynamischen Eigenschaften	15
3.1.2. Gaußsche Näherung	16
3.2. Die Doppelmulde	18
4. Nützlichkeit des Korrekturoperators	21
4.1. Der harmonische Oszillator	21
4.1.1. Aufbau des Programms	21
4.1.2. Numerische Ergebnisse	22
4.2. Die Doppelmulde	28
4.2.1. Aufbau des Programms	28
4.2.2. Numerische Ergebnisse	29
4.3. Interpretation der Ergebnisse	35
5. Zusammenfassung und Ausblick	39
A. Verhältnis der Besetzungswahrscheinlichkeiten	41
Literaturverzeichnis	43
Danksagung	45

1. Einleitung

1.1. Motivation und Einführung in das Thema

Das zentrale Objekt zur Beschreibung der Eigenschaften eines quantenmechanischen Systems im thermodynamischen Gleichgewicht bei einer vorgegebenen Temperatur ist der Boltzmann-Operator oder auch Imaginärzeit-Propagator $\exp(-\beta\hat{H})$. Die mittlere Energie und die spezifische Wärmekapazität des Systems lassen sich durch einfache Ableitungen seiner Spur berechnen. Für Systeme mit vielen Freiheitsgraden ist die Auswertung des Operators numerisch sehr aufwendig, weshalb Näherungen essentiell werden. Für den strukturell sehr ähnlichen Zeitentwicklungsoperator (auch quantenmechanischen Propagator) $\exp(-i\hat{H}t/\hbar)$ wurde mit der „frozen Gaussian approximation“ eine nützliche Näherung in Form einer semiklassische Anfangswertdarstellung gefunden [1, 2].

Durch die Arbeit von Pollak [3] wurde gezeigt, dass die „frozen Gaussian approximation“ nur die nullte Ordnung in einer Reihendarstellung des exakten Propagators ist und sich über einen Korrekturoperator höhere Ordnungen der Reihe gewinnen lassen, die die Näherung verbessern. Wie verschiedene Arbeiten [4–6] bestätigen, kann die „frozen Gaussian approximation“ auch auf den Imaginärzeit-Propagator erfolgreich angewandt werden. Cartarius und Pollak [6] untersuchten damit einen Cluster aus drei Argonatomen und fanden heraus, dass für dieses System die erste Ordnung der Reihendarstellung bei hohen Temperaturen tatsächlich deutlich bessere Werte für die mittlere Energie als die nullte Ordnung liefert. Für sehr tiefe Temperaturen nähern sich die Energiewerte der ersten Ordnung allerdings unerwartet den Werten der nullten Ordnung an, d.h. die erste Ordnung stellt für sehr kleine Temperaturen keine Verbesserung der Näherung dar. Für dieses Verhalten konnte keine abschließende Erklärung gefunden werden, unter anderem da numerische Probleme bei diesem rechenaufwendigen System nicht ausgeschlossen werden konnten.

Ziel dieser Arbeit soll es deshalb sein, anhand der einfachen eindimensionalen Systeme des harmonischen Oszillators und der Doppelmulde zu zeigen, dass das Versagen der Korrektur erster Ordnung bei tiefen Temperaturen eine allgemeine Eigenschaft der „frozen Gaussian approximation“ ist, da die Reihendarstellung für kleine Temperaturen nicht mehr gegen den exakten Boltzmann-Operator konvergiert. Außerdem soll untersucht werden, inwiefern dadurch die Nützlichkeit der „frozen Gaussian approximation“ in der Quantenstatistik beeinträchtigt ist. Zu diesem Zweck wird untersucht, wie sich die Korrektur in beiden Systemen bei niedrigen Temperaturen verhält. Insbesondere ist dabei der Temperaturverlauf der beiden physikalisch relevanten Größen, der mittleren

Energie und der spezifischen Wärmekapazität, von Interesse. Diese beiden Größen lassen sich aus der Spur des Boltzmann-Operators, der Zustandssumme, berechnen, die zwar physikalisch nur indirekt relevant ist, für die sich die Korrektur zu nullten Ordnung aber einfach messen lässt. Mit einer kleinen Rechnung gelingt es, auch den Korrekturbeitrag erster Ordnung zur mittleren Energie eindeutig zu quantifizieren.

Die beiden einfachen eindimensionalen Systeme eignen sich besonders, da sich ihre Numerik gut kontrollieren lässt und mögliche numerische Ursachen für das Versagen der Korrektur wie beim Argon-Cluster in [6] ausgeschlossen werden können. Der harmonische Oszillator wird von der „frozen Gaussian approximation“ für eine bestimmte Wahl des Breitenparameters Γ sogar exakt gelöst, was erlaubt die Stärke der nötigen Korrektur durch die Abweichung vom optimalen Wert von Γ nahezu beliebig einzustellen. Als exakt lösbares System könnte der harmonische Oszillator jedoch Besonderheiten in der Konvergenz der Störungsreihe aufweisen, da die exakte Lösung im Ansatz enthalten ist. Aus diesem Grund wird ihm das Doppelmuldenpotential gegenübergestellt, dessen Imaginärzeit-Propagator in der „frozen Gaussian approximation“ nicht exakt lösbar ist.

1.2. Aufbau der Arbeit

Das zweite Kapitel dieser Arbeit beginnt mit der Einführung der semiklassischen Anfangswertdarstellung des quantenmechanischen Propagators, indem die verschiedenen Schritte ihrer Entwicklung im letzten Jahrhundert rekapituliert werden. Nachdem danach der Bezug zur Quantenstatistik hergestellt wird, soll mithilfe der formalen Definition des Korrekturoperators ein expliziter Ausdruck für die nullte Ordnung der Reihendarstellung der „frozen Gaussian approximation“ gefunden werden. Dann wird die Reihendarstellung des Boltzmann-Operators eingeführt und eine rekursive Gleichung aufgestellt, die es erlaubt, mit einer Ordnung der Reihe und dem Korrekturoperator die nächsthöhere Ordnung der Reihe zu berechnen. Zu diesem Zweck wird schließlich eine explizite Darstellung des Korrekturoperators hergeleitet.

Das dritte Kapitel stellt die beiden eindimensionalen Systeme, den harmonischen Oszillator und die Doppelmulde, vor. Für den harmonischen Oszillator werden exakte analytische Lösungen für die Zustandssumme, mittlere Energie und spezifische Wärmekapazität gefunden, bevor dann für beide Systeme jeweils eine Bewegungsgleichung und einige Integrale der „frozen Gaussian approximation“ gelöst werden, um einen für die numerischen Berechnungen geeigneten Ausdruck dieser semiklassischen Näherung zu erhalten.

Im vierten Kapitel wird die grundlegende Struktur der beiden Programme erklärt, mit denen die eindimensionalen Systeme numerisch ausgewertet wurden. Anhand einer ausführlichen Betrachtung der numerischen Ergebnisse werden dann abschließend die Eigenschaften des Korrekturoperators und der „frozen Gaussian approximation“ im allgemeinen diskutiert.

2. Die Gauß-Näherung des Boltzmannoperators und ihr Korrekturoperator

2.1. Semiklassische Anfangswertdarstellung des Propagators

In der Beschreibung der Dynamik quantenmechanischer Systeme spielt der Zeitentwicklungsoperator eine große Rolle, da er es erlaubt, quantenmechanische Zustände direkt in der Zeit zu propagieren. Ist der Hamiltonoperator des Systems zeitunabhängig, hat er die Form

$$\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} . \quad (2.1)$$

Allerdings ist es in der Regel nicht möglich, diese Darstellung für Systeme mit vielen Freiheitsgraden auszuwerten. Eine für konkrete Anwendungen geeignete Näherung für diesen Propagator kann gefunden werden, indem man einen Bezug zu klassischer Mechanik herstellt, da klassische Systeme mit vielen Freiheitsgraden deutlich einfacher zu behandeln sind. Dabei kann man über Feynmans Pfadintegral-Darstellung des Propagators gehen, die äquivalent zum Zeitentwicklungsoperator ist, sich aber der Wirkung entlang der möglichen Pfade bedient. In diesem Weg folge ich dem Übersichtsartikel von Pollak [3].

Die exakte Pfadintegral-Darstellung benötigt ein Funktionalintegral über alle Pfade, die zwei Punkte \mathbf{x} und \mathbf{x}' im Konfigurationsraum verbinden, wobei S die Wirkung entlang eines Pfades ist:

$$\hat{K}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t) = \int \exp\left(\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t)\right) D[x(t)] \quad (2.2)$$

Auch diese Darstellung lässt sich allerdings bis auf wenige einfache Systeme nicht auswerten. Prinzipiell hat man im Vergleich zu (2.1) nichts gewonnen. Näherungen sind also nötig, insbesondere da es numerisch nicht möglich ist, über die unendlich vielen denkbaren Wege zu integrieren. In der zweiten Hälfte des zwanzigsten Jahrhunderts wurde mit dem semiklassischen Van-Vleck-Propagator [7] eine Näherung gefunden, die einen

Bezug zur klassischen Mechanik herstellt:

$$\hat{K}_{VV}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t) = \sum_N \left((2\pi i\hbar)^N \frac{\partial \mathbf{x}'_t}{\partial \mathbf{x}} \right)^{-1/2} \exp \left(\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t) \right) \quad (2.3)$$

Dabei wird nur noch über die Pfade mit stationärer Wirkung summiert, also über die klassischen Bahnen, die vom Ort \mathbf{x} zum Ort \mathbf{x}' führen. Dadurch wird das Funktionalintegral durch eine abzählbare Summe ersetzt, die deutlich einfacher zu handhaben ist. Obwohl sich diese Form des Propagators für viele theoretische Betrachtungen eignet, zum Beispiel für die Erklärung der Superposition, stellt sie kein nützliches Werkzeug für konkrete Berechnungen dar. Das liegt sowohl daran, dass der Operator divergiert, wenn der Nenner des Vorfaktors Null wird, als auch daran, dass das Randwertproblem der Pfade mit numerischen Methoden nur ineffizient gelöst werden kann.

Um diese Probleme zu umgehen, führte Miller [8] eine Anfangswertdarstellung des semiklassischen Van-Vleck-Operators ein, die nur einen Anfangswert im Phasenraum benötigt:

$$\hat{K}_M(t) = \int d\mathbf{p}d\mathbf{q} |\mathbf{q}_t\rangle \langle \mathbf{q}| \left(\frac{1}{(2\pi i\hbar)^N} \frac{\partial \mathbf{q}_t}{\partial \mathbf{p}} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \right) \quad (2.4)$$

Obwohl die genannten Schwierigkeiten dadurch vermieden werden, hat diese Darstellung immer noch das Problem, dass die Gewichtsfunktion $\exp(\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t))$ durch ihr imaginäres Argument ein stark oszillierendes Verhalten aufweist. Dadurch steht man bei numerischen Berechnungen vor einem Vorzeichenproblem und kommt mit Monte-Carlo-Algorithmen nur schwer zur Konvergenz.

Dieses Problem umging Heller [1] einige Jahre später mit der „frozen Gaussian approximation“ des Propagators. Diese Näherung hat nicht nur den Vorteil eine Anfangswertdarstellung zu sein, sondern hat auch eine „eingebaute“ gaußsche Gewichtsfunktion in der Form kohärenter Zustände:

$$\hat{K}_H(t) = \int \frac{d\mathbf{p}d\mathbf{q}}{(2\pi\hbar)^N} \exp \left(\frac{i}{\hbar} \tilde{S}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \right) |g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)\rangle \langle g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)| \quad (2.5)$$

Die Ortsdarstellung der kohärenten Zustände $|g\rangle$ lautet dabei:

$$\langle \mathbf{x} | g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) \rangle = \left(\frac{\det(\mathbf{\Gamma})}{\pi^N} \right)^{1/4} \exp \left(-\frac{1}{2} (\mathbf{x}(t) - \mathbf{q}(t))^T \mathbf{\Gamma} (\mathbf{x}(t) - \mathbf{q}(t)) + \frac{i}{\hbar} \mathbf{p} (\mathbf{x}(t) - \mathbf{q}(t)) \right) \quad (2.6)$$

Für N Freiheitsgrade ist $\mathbf{\Gamma}$ eine $N \times N$ -Matrix mit positiven Eigenwerten, die die Breite der Gauß-Funktionen festlegt. Ist $\mathbf{\Gamma}$ zeitunabhängig, spricht man von der „frozen Gaussian approximation“, für ein zeitabhängiges $\mathbf{\Gamma}$ benutzt man die Terminologie „thawed Gaussian approximation“. Die Funktion \tilde{S} in Gleichung (2.5) ist in diesem Ansatz nicht

mehr die einfache Wirkung entlang eines Pfades, sondern berücksichtigt auch die endliche Ausdehnung der Gauß-Funktion. Durch die gaußsche Gewichtsfunktion fällt der Integrand natürlich ab, wodurch numerische Berechnungen mit Monte-Carlo-Algorithmen prinzipiell konvergieren.

Allerdings wirft Hellers Form des Propagators neue Probleme auf. Es gibt keine objektiven Kriterien, wie die Breitenparameter der Matrix $\mathbf{\Gamma}$ gewählt werden sollen, und, obwohl der Propagator anfangs unitär ist, verliert er diese Eigenschaft schnell für $t > 0$. Dieses Problem konnten Herman und Kulk lösen [2], indem sie zeigten, dass Hellers Propagator ein bestimmter Vorfaktor fehlt, mit dem er für relativ große Zeiten näherungsweise unitär bleibt. Mit diesem Vorfaktor bezeichnet man den Propagator als HK SCIVR (Herman Kluk semi classical initial value representation). Außerdem zeigten Kulk und Mitarbeiter, dass die Ergebnisse konkreter Berechnungen für einen großen Teil des Parameterraums nicht zu stark von Änderungen der Breitenparameter abhängen. Deshalb ist die Beliebigkeit dieser Parameter kein zu großes Problem. Obwohl die Herleitung der HK SCIVR intensiv debattiert wurde, stellte sich nicht nur durch viele nachfolgende Arbeiten verschiedener Wissenschaftler heraus, dass es sich dabei um eine gültige semiklassische Darstellung des Propagators handelt, sondern es wurde sogar von Pollak [3] gezeigt, dass diese Näherung die nullte Ordnung einer exakten Störungsreihe des ungenäherten Propagators ist.

2.2. Bezug zur Quantenstatistik

Die eben diskutierte Entwicklung lässt sich auch in der Quantenstatistik nutzen, denn auch dort sind Näherungen für Vielteilchensysteme nötig. In der quantenmechanischen Beschreibung des kanonischen Ensembles der Thermodynamik ist die Zustandssumme die Spur der Boltzmann-Operators:

$$Z = \text{Sp} \exp \left(-\frac{\hat{H}}{k_B T} \right) \quad (2.7)$$

Bereits in dieser Darstellung wird die mathematische Ähnlichkeit zum Propagator (2.1) sichtbar. Ein System befindet sich im kanonischen Ensemble, wenn die Teilchenzahl und das Volumen des Systems konstant sind, aber Energieaustausch mit einem makroskopischen System stattfinden, mit dem sich das kleinere System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Aus der Zustandssumme können alle zentralen thermodynamischen Größen des Systems abgeleitet werden, wie die mittlere Energie der Teilchen

$$E = k_B T^2 \frac{\partial Z}{\partial T} \quad (2.8)$$

und die spezifische Wärmekapazität $C = \partial E / \partial T$.

Der Boltzmann-Operator wird auch als Imaginärzeit-Propagator bezeichnet, da seine Form der des Propagators für eine imaginäre Zeit $t = -i\hbar\beta$ mit $\beta = 1/k_B T$ entspricht:

$$\hat{K}(\beta) = e^{-\beta\hat{H}} \hat{=} e^{-it\hat{H}/\hbar} \quad (2.9)$$

Aus diesem Grund können die verschiedenen Darstellungen des quantenmechanischen Propagators durch eine Transformation der Zeit auf den Boltzmann-Operator übertragen werden. Der ungenäherte Boltzmann-Operator kann zwar durch Monte-Carlo-Algorithmen auch für viele Freiheitsgrade ausgewertet werden, allerdings ist das insbesondere für tiefe Temperaturen, die langen Imaginärzeiten entsprechen, numerisch sehr aufwendig. Der numerische Aufwand kann reduziert werden, indem man die „frozen Gaussian approximation“ der semiklassischen Anfangswertdarstellung des Imaginärzeit-Propagators verwendet. Außerdem ermöglicht eine Untersuchung dieser Darstellung eine neue Perspektive auf die quantenmechanischen Eigenschaften thermodynamischer Systeme bei tiefen Temperaturen, da wichtige Parameter der Wellenfunktion wie die Breite und die Position des Schwerpunkts direkt an den Variablen Γ und \mathbf{q} aus Gleichung (2.6) abgelesen werden können.

2.3. Die „frozen Gaussian approximation“

Wie bereits erwähnt, ist die „frozen Gaussian approximation“ formal nur die nullte Ordnung einer exakten Störungsreihe. Diese semiklassische Näherung erlaubt es, einen „Korrekturoperator“ zu definieren, mit dessen Hilfe es möglich ist, den Boltzmann-Operator als Reihe in Ordnungen des Korrekturoperators darzustellen. Im folgenden Abschnitt soll über diesen Korrekturoperator eine explizite Darstellung der „frozen Gaussian approximation“ gefunden werden, die dann benutzt werden kann, um höhere Ordnungen dieser Reihe zu berechnen. Darin folge ich dem Vorgehen von Zhang, Shao und Pollak [4].

Propagiert man einen quantenmechanischen Zustand mit einer Näherung \hat{K}_0 des Boltzmann-Operators, erhält man nicht den exakten Zustand zur Imaginärzeit $\tau = \beta$:

$$|g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \tau)\rangle = e^{-\tau\hat{H}} |g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, 0)\rangle \approx \hat{K}_0 |g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, 0)\rangle \equiv f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \tau) |g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \tau)\rangle \quad (2.10)$$

In diesem Fall und im Folgenden betrachten wir einen kohärenten Zustand der Form aus Gleichung (2.6). Dabei wird die Funktion $f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \tau)$ definiert, die ein Maß der Abweichung des genäherten Zustands vom exakten Zustand liefert und die Randbedingung $f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, 0) = \mathbf{1}$ erfüllen muss.

Imaginärzeit-Zustände müssen die Imaginärzeit-Schrödingergleichung lösen:

$$-\frac{\partial}{\partial\tau} |\psi(\tau)\rangle = \hat{H} |\psi(\tau)\rangle \quad (2.11)$$

Da der genäherte Zustand $\hat{K}_0 |g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, 0)\rangle$ nicht exakt ist, erfüllt er diese Gleichung auch nicht exakt, weshalb ein Korrekturoperator definiert werden kann, der genau die in

Gleichung (2.11) auftretende Differenz misst:

$$\hat{C} |g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, 0)\rangle \equiv -\frac{\partial}{\partial \tau} \hat{K}_0 |g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, 0)\rangle - \hat{H} \hat{K}_0 |g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, 0)\rangle \quad (2.12)$$

Um eine gute Näherung des Propagators zu finden, ist es sinnvoll, zu fordern, dass die Korrektur des propagierten Zustandes möglichst klein ist. Dazu betrachten wir die relative Stärke der Korrektur für einen kohärenten Zustand in Ortsdarstellung:

$$\frac{\langle \mathbf{x} | \hat{C} |g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, 0)\rangle}{\langle \mathbf{x} | \hat{K}_0 |g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, 0)\rangle} = \frac{-\partial_\tau f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \tau) \langle \mathbf{x} | g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \tau)\rangle - \hat{H} f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \tau) \langle \mathbf{x} | g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \tau)\rangle}{f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \tau) \langle \mathbf{x} | g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \tau)\rangle} \quad (2.13)$$

Mit der Ortsdarstellung des Hamiltonoperators und Gleichung (2.6) ergibt sich für diesen Quotienten:

$$\begin{aligned} \frac{\langle \mathbf{x} | \hat{C} |g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, 0)\rangle}{\langle \mathbf{x} | \hat{K}_0 |g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, 0)\rangle} &= -\frac{\partial \ln f(\tau)}{\partial \tau} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mathbf{q}^T(\tau)}{\partial \tau} \mathbf{\Gamma} [\mathbf{x} - \mathbf{q}(\tau)] + [\mathbf{x} - \mathbf{q}(\tau)]^T \mathbf{\Gamma} \frac{\partial \mathbf{q}(\tau)}{\partial \tau} \right) \\ &\quad - \frac{1}{2} \mathbf{p}^T(\tau) \mathbf{p}(\tau) + \frac{i}{\hbar} \mathbf{p}(\tau) \frac{\partial \mathbf{q}(\tau)}{\partial \tau} - V(\mathbf{x}) - \frac{i}{\hbar} \frac{\partial \mathbf{p}(\tau)}{\partial \tau} [\mathbf{x} - \mathbf{q}(\tau)] - \frac{\hbar^2}{2} \left(\text{Sp}(\mathbf{\Gamma}) \right. \\ &\quad \left. - [\mathbf{x} - \mathbf{q}(\tau)]^T \mathbf{\Gamma}^2 [\mathbf{x} - \mathbf{q}(\tau)] \right) - \frac{i\hbar}{2} \left(\mathbf{p}^T(\tau) \mathbf{\Gamma} [\mathbf{x} - \mathbf{q}(\tau)] + [\mathbf{x} - \mathbf{q}(\tau)]^T \mathbf{p}(\tau) \mathbf{\Gamma} \right) \end{aligned} \quad (2.14)$$

Indem man fordert, dass die Korrektur wenigstens im Mittel über einen kohärenten Zustand verschwinden soll, kann man einen Ausdruck für $f(\tau)$ erhalten. Dazu wird das gaußsche Mittel einer Größe $h(\mathbf{x})$ definiert als:

$$\langle h(\mathbf{q}) \rangle = \pi^{-N/2} |\det(\mathbf{\Gamma})|^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{x} \exp((\mathbf{x} - \mathbf{q}(\tau))^T \mathbf{\Gamma} (\mathbf{x} - \mathbf{q}(\tau))) h(\mathbf{x}) \quad (2.15)$$

Indem man wie oben gefordert das gaußsche Mittel von (2.14) gleich null setzt, erhält man die Gleichung

$$0 = -\frac{\partial \ln f(\tau)}{\partial \tau} - \frac{1}{2} \mathbf{p}^T(\tau) \mathbf{p}(\tau) - \langle V(\mathbf{q}) \rangle - \frac{\hbar^2}{4} \text{Sp}(\mathbf{\Gamma}) - \frac{i}{\hbar} \mathbf{p}(\tau) \frac{\partial \mathbf{q}(\tau)}{\partial \tau}, \quad (2.16)$$

woraus sich für $f(\tau)$ folgender Ausdruck ergibt:

$$f(\tau) = \exp \left(- \int_0^\tau d\tau' \left[\frac{1}{2} \mathbf{p}^T(\tau') \mathbf{p}(\tau') + \langle V(\mathbf{q}) \rangle + \frac{\hbar^2}{4} \text{Sp}(\mathbf{\Gamma}) + \frac{i}{\hbar} \mathbf{p}(\tau') \frac{\partial \mathbf{q}(\tau')}{\partial \tau'} \right] \right) \quad (2.17)$$

Sinnvolle Bewegungsgleichungen für $\mathbf{q}(\tau)$ und $\mathbf{p}(\tau)$ können aufgestellt werden, indem man fordert, dass separat alle reellen und alle imaginären Terme in Gleichung (2.14) verschwinden müssen, die linear in $\mathbf{x} - \mathbf{q}(\tau)$ sind. Diese unabhängige Forderung ist notwendig, da diese in $\mathbf{x} - \mathbf{q}$ ungeraden Terme im Gaußintegral (2.15) verschwinden und

somit in Gleichung (2.16) nicht behandelt werden. Dafür wird das Potential mit dem gaußschen Mittel genähert,

$$V(\mathbf{x}) = \langle V(\mathbf{q}) \rangle + \langle \nabla V(\mathbf{q}) \rangle [\mathbf{x} - \mathbf{q}(\tau)] + \mathcal{O}([\mathbf{x} - \mathbf{q}(\tau)]^2), \quad (2.18)$$

und es ergeben sich die beiden Bewegungsgleichungen

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

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

Die Lösung der Gleichung des Impulses ist sofort analytisch möglich und kann direkt angegeben werden:

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

Nach den Überlegung von Frantsuzov und Mitarbeitern [9, 10] kann man einen expliziten Ausdruck für die „frozen Gaussian approximation“ finden, indem man eine hermitesche Form \hat{K}_H der Näherung K_0 definiert. Man nutzt dabei die Eigenschaft $\exp(-2\hat{H}\tau) = \exp(-\hat{H}\tau) \exp(-\hat{H}\tau)$ des Boltzmann-Operators aus und integriert über den Phasenraum:

$$\begin{aligned} \hat{K}_H(2\tau) &= \hat{K}_0(\tau) \hat{K}_0^\dagger(\tau) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{p}d\mathbf{q}}{(2\pi\hbar)^N} \hat{K}_0(\tau) |g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, 0)\rangle \langle g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, 0)| \hat{K}_0^\dagger(\tau) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{p}d\mathbf{q}}{(2\pi\hbar)^N} \exp(-2W(\tau)) |g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \tau)\rangle \langle g(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \tau)| \end{aligned} \quad (2.22)$$

Die Integrationsvariablen \mathbf{p} und \mathbf{q} sind die Anfangsimpulse und -orte $\mathbf{p}(0)$ und $\mathbf{q}(0)$ und die Funktion $W(\tau)$ entspricht dabei einer der Wirkung ähnlichen Funktion \tilde{S} in Gleichung (2.5) und lautet gemäß den Gleichungen (2.10) und (2.17)

$$W(\tau) = \int_0^\tau d\tau' \left[\frac{1}{2} \mathbf{p}^T(\tau') \mathbf{p}(\tau') + \langle V(\mathbf{q}(\tau')) \rangle + \frac{\hbar^2}{4} \text{Sp}(\mathbf{\Gamma}) \right]. \quad (2.23)$$

Mit Gleichung (2.21) kann die zeitliche Integration des ersten Summanden in $W(\tau)$ ausgeführt werden:

$$\int_0^\tau d\tau' \frac{1}{2} \mathbf{p}^T(\tau') \mathbf{p}(\tau') = \frac{1}{2} \mathbf{p}^T(0) (2\hbar^2 \mathbf{\Gamma})^{-1} [1 - \exp(-2\hbar^2 \mathbf{\Gamma} \tau)] \mathbf{p}(0) \quad (2.24)$$

Damit und mit der Ortsdarstellung der kohärenten Zustände in Gleichung (2.6) kann man das Impulsintegral in K_H analytisch berechnen, da es ein gewöhnliches Gauß-Integral ist. So erhalten wir die Ortsdarstellung der „frozen Gaussian approximation“

\hat{K}_{FG} ,

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{x}' | \hat{K}_{FG}(\tau) | \mathbf{x} \rangle &= \det(\mathbf{\Gamma}) \exp\left(-\frac{\hbar^2}{4} \text{Sp}(\mathbf{\Gamma})\tau\right) \sqrt{\det(2[\mathbf{1} - \exp(-\hbar^2\mathbf{\Gamma}\tau)]^{-1})} \\ &\quad \exp\left(-\frac{1}{4}[\mathbf{x}' - \mathbf{x}]^T \mathbf{\Gamma} [\tanh(\hbar^2\mathbf{\Gamma}\tau/2)]^{-1} [\mathbf{x}' - \mathbf{x}]\right) \\ &\quad \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^{N/2}} \exp\left(-2 \int_0^{\tau/2} d\tau' \langle V(\mathbf{q}(\tau')) \rangle - [\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{q}(\tau'/2)]^T \mathbf{\Gamma} [\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{q}(\tau'/2)]\right) \end{aligned} \quad (2.25)$$

mit $\bar{\mathbf{x}} = (\mathbf{x} + \mathbf{x}')/2$.

Die Spur dieser Darstellung ist damit eine erste Näherung der Zustandssumme:

$$\begin{aligned} Z_{FG}(\tau) &= \text{Sp}[\hat{K}_{FG}(\tau)] \\ &= \sqrt{\det(\mathbf{\Gamma})} \exp\left(-\frac{\hbar^2}{4} \text{Sp}(\mathbf{\Gamma})\tau\right) \sqrt{\det(2[\mathbf{1} - \exp(-\hbar^2\mathbf{\Gamma}\tau)]^{-1})} \\ &\quad \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^{N/2}} \exp\left(-2 \int_0^{\tau/2} d\tau' \langle V(\mathbf{q}(\tau')) \rangle\right) \end{aligned} \quad (2.26)$$

In dieser Darstellung verbleiben nur eine Integration über den Ortsraum \mathbf{q} , also über die Anfangsorte der klassischen Bahnen, und das Zeitintegral im Exponenten für eine numerische Lösung. Dabei kann sogar der Integrationsbereich für das \mathbf{q} -Integral sehr einfach eingeschränkt werden. Der Exponent in Gleichung (2.26) gibt vor, dass nur Bahnen, die sich vorwiegend bei niedrigen Potentialwerten aufhalten, wesentlich zum Ergebnis beitragen. Da die Imaginärzeitdynamik für $\mathbf{q}(\tau)$ nach Gleichung (2.20) die Bahnen zu orten niedriger Potentialwerte führt, sind also hauptsächlich solche Bahnen relevant, die bereits bei niedrigen Potentialwerten starten. Das vereinfacht die Auswertung des Integrals erheblich.

2.4. Der Korrekturoperator

Nachdem im vorherigen Abschnitt ein expliziter Ausdruck für die „frozen Gaussian approximation“ gefunden wurde, soll nun die exakte Reihendarstellung des Boltzmann-Operators aufgestellt werden, in der die Näherung (2.25) die nullte Ordnung ist. Weiter soll eine rekursive Vorschrift hergeleitet werden, mit der höhere Ordnungen der Reihe berechnet werden können.

Gemäß der Imaginärzeit-Schrödingergleichung (2.11) gilt für den exakten Boltzmann-Operator

$$-\frac{\partial}{\partial \tau} \hat{K}(\tau) = \hat{H} \hat{K}(\tau) = \hat{K}(\tau) \hat{H}, \quad \hat{K}(0) = \mathbf{1}. \quad (2.27)$$

Mit dem in Gleichung (2.12) eingeführten Korrekturoperator $\hat{C}(\tau)$ gilt analog für den genäherten Boltzmann-Operator

$$-\frac{\partial}{\partial \tau} \hat{K}_0(\tau) = \hat{H} \hat{K}_0(\tau) + \hat{C}(\tau), \quad \hat{K}_0(0) = \mathbf{1}, \quad \hat{C}(0) = 0. \quad (2.28)$$

Die formale Lösung für den genäherten Boltzmann-Operator in dieser Gleichung ist damit:

$$\hat{K}_0(\tau) = \hat{K}(\tau) - \int_0^\tau d\tau' \hat{K}(\tau - \tau') \hat{C}(\tau') \quad (2.29)$$

Wie eingangs erwähnt, lässt sich der exakte Boltzmann-Operator $\hat{K}(\tau)$ als Reihe darstellen, deren Summanden von der jeweiligen Ordnung des Korrekturoperators sind.

$$\hat{K}(\tau) = \sum_{j=0}^{\infty} \hat{K}_j(\tau), \quad \hat{K}_j(\tau) \sim \hat{C}^j \quad (2.30)$$

Setzt man diesen Ausdruck für $\hat{K}(\tau)$ in Gleichung (2.29) ein und fordert, dass die resultierende Gleichung für jede Potenz von $\hat{C}(\tau)$ einzeln erfüllt sein muss, erhält man die gesuchte Rekursionsvorschrift

$$\hat{K}_{j+1}(\tau) = \int_0^\tau d\tau' \hat{K}_j(\tau - \tau') \hat{C}(\tau'). \quad (2.31)$$

In der Anwendung betrachtet man nur Partialsummen dieser exakten Reihe, die man nach endlichem j abbricht. Diese nicht vollständig auskonvergierten Reihen kommutieren im allgemeinen nicht mit dem Hamiltonoperator, das heißt für sie ist das zweite Gleichheitszeichen in Gleichung (2.27) nicht erfüllt. Dieses Problem kann man lösen, indem man analog zur eben hergeleiteten linksseitigen Darstellung eine rechtsseitige Darstellung definiert:

$$\hat{K}_{j+1,R}(\tau) = \int_0^\tau d\tau' \hat{C}_R(\tau') \hat{K}_{j,R}(\tau - \tau') \quad (2.32)$$

Dabei sind $\hat{C}_R(\tau) = \hat{C}(\tau)^T$ und $\hat{K}_{0,R}(\tau) = \hat{K}_0(\tau)$. Nimmt man für jeden Summanden den Mittelwert beider Darstellungen, kann man dadurch die Symmetrie des Operators wiederherstellen. Obwohl nur dieses Vorgehen formal richtig ist, hat es sich in der Praxis gezeigt [4, 5], dass auch die linksseitige Darstellung allein für alle Anwendungen ausreichend gut konvergiert.

Verwendet man die „frozen Gaussian approximation“ in Gleichung (2.25) als nullte

Ordnung der Reihe, erhält man die Ortsdarstellung des Korrekturoperators:

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

mit dem „Energiedifferenz-Operator“

$$\begin{aligned} \Delta V(\mathbf{x}', \mathbf{x}, \mathbf{q}(\tau/2)) &= -\frac{\hbar^2}{4} \text{Sp}(\mathbf{\Gamma}) - \frac{\hbar^2}{8} [\mathbf{x}' - \mathbf{x}]^T \mathbf{\Gamma}^2 [\mathbf{x}' - \mathbf{x}] \\ &\quad + \frac{\hbar^2}{2} \left([\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{q}(\tau/2)]^T \mathbf{\Gamma}^2 [\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{q}(\tau/2)] + [\mathbf{x}' - \mathbf{x}]^T \mathbf{\Gamma} \coth \left(\frac{\hbar^2 \tau \mathbf{\Gamma}}{2} \right) \mathbf{\Gamma} [\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{q}(\tau/2)] \right) \\ &\quad + \langle V(\mathbf{q}(\tau/2)) \rangle + [\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{q}(\tau/2)] \langle \nabla V(\mathbf{q}(\tau/2)) \rangle - V(\mathbf{x}') . \end{aligned} \quad (2.34)$$

Diese Darstellung stellt zusammen mit der nullten Ordnung der Gauß-Näherung des Boltzmann-Operators in Gleichung (2.25) das zentrale Ergebnis dieses Kapitels dar, auf dem alle weiteren Betrachtungen basieren.

Wie schon von Zhang und Mitarbeitern angemerkt [4], erhält man im Limes für hohe Temperaturen ($\beta \rightarrow 0$, $\hbar \rightarrow 0$) für diese Darstellungen den klassischen Grenzwert. Für die normierte Zustandsdichte ergibt sich

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

und die Ortsdarstellung des Korrekturoperators (Gleichung (2.33)) verschwindet wie erwartet vollständig in diesem Limes.

2.5. Anwendung der Theorie auf ein mehrdimensionales System

Im weiteren Verlauf der Arbeit sollen nun die grundlegenden mathematischen Eigenschaften dieser Näherungsmethode untersucht werden, indem sie auf zwei einfache eindimensionale Systeme angewandt wird. Dabei soll vor allem Fragestellungen nachgegangen werden, die von Cartarius und Pollak während ihrer Untersuchung eines Clusters von Argon-Atomen [6] aufgeworfen wurden. In ihrer Veröffentlichung wurden die zentralen

thermodynamischen Größen von Ar_3 sowohl mit der nullten und der ersten Ordnung der „frozen Gaussian approximation“ als auch mit der nullten Ordnung der genaueren und aufwendigeren „thawed Gaussian approximation“ berechnet.

Abbildung 2.1 zeigt die Temperaturabhängigkeit der mittleren Energie des Argon-Clusters. Für hohe Temperaturen, also in der Nähe des klassischen Limes, liefern alle drei Näherungen sehr gut übereinstimmende Energiewerte. Für etwas tiefere Temperaturen ist die mit der „thawed Gaussian approximation“ berechnete Energie allerdings niedriger (und damit näher am tatsächlichen Wert) als die Energie der nullten Ordnung der „frozen Gaussian approximation“. Das ist darauf zurückzuführen, dass die „thawed Gaussian approximation“ quantenmechanische Effekte besser berücksichtigen kann, da die Matrix $\mathbf{\Gamma}$ der Breitenparameter hier von der Temperatur abhängen darf. Die erste Ordnung der „frozen Gaussian approximation“ kann diesen Unterschied aber wieder ausgleichen und liefert fast die gleichen Werte wie die „thawed Gaussian approximation“. Für Temperaturen unter 15 K bricht diese Korrektur allerdings langsam zusammen und die erste Ordnung der „frozen Gaussian approximation“ nähert sich den Werten der nullten Ordnung an, bis die Korrektur bei ungefähr 1 K keinen merklichen Beitrag zur Energie mehr leistet. Die Korrektur erster Ordnung kann also die Schwächen der „frozen Gaussian approximation“ bis zu einer gewissen Temperatur sehr gut kompensieren, darunter liefert sie aber keinen Vorteil mehr zur nullten Ordnung der Näherung.

Bricht man die Reihe (2.30) nach der ersten Ordnung ab, erhält man $\hat{K}(\tau) \approx \hat{K}_0(\tau) + \hat{K}_1(\tau)$ und für die Zustandssumme ergibt sich nach Gleichung (2.7)

$$Z(\tau) \approx Z_1(\tau) = Z_0(\tau) + Z_{C1}(\tau) \quad (2.36)$$

mit dem Korrekturterm $Z_{C1} = \text{Sp}\hat{K}_1$.

Im Hinblick auf das eben diskutierte Verhalten des Beitrags der Korrektur zur Energie ist es interessant, zu betrachten, dass für hohe Temperaturen, bei denen die Korrektur für die Energie keine Rolle spielt, auch der Beitrag von Z_{C1} zur Zustandssumme verschwindet, aus der die Energie mit Gleichung (2.8) gewonnen wird. Aber für sehr niedrige Temperaturen ist der Beitrag der Korrektur zur Zustandssumme deutlich größer als der Beitrag der nullten Ordnung Z_0 und trotzdem kann die Korrektur keinen Beitrag zur Energie leisten. Um dieses Verhalten zu untersuchen haben Cartarius und Pollak die Differenz D der ersten Ableitungen der Logarithmen der Zustandssumme nullter Ordnung Z_0 und erster Ordnung Z_1 betrachtet:

$$D = \frac{\partial \ln Z_0}{\partial T} - \frac{\partial \ln Z_1}{\partial T} \quad (2.37)$$

Diese Größe ist nach Gleichung (2.8) also ein Maß für den Beitrag der Korrektur Z_{C1} zur Energie, wobei der Vorfaktor $k_B T^2$ nicht berücksichtigt wird. In Abbildung 2.2 ist zu sehen, dass D für $T \rightarrow 0$ wie erwartet divergiert, da auch Z_1/Z_0 für diesen Grenzwert gegen unendlich geht. Allerdings geschieht das für niedrige Temperaturen nur mit einer Rate der Ordnung $T^{-0,91}$, was nicht ausreicht, um den Faktor T^2 zu kompensieren.

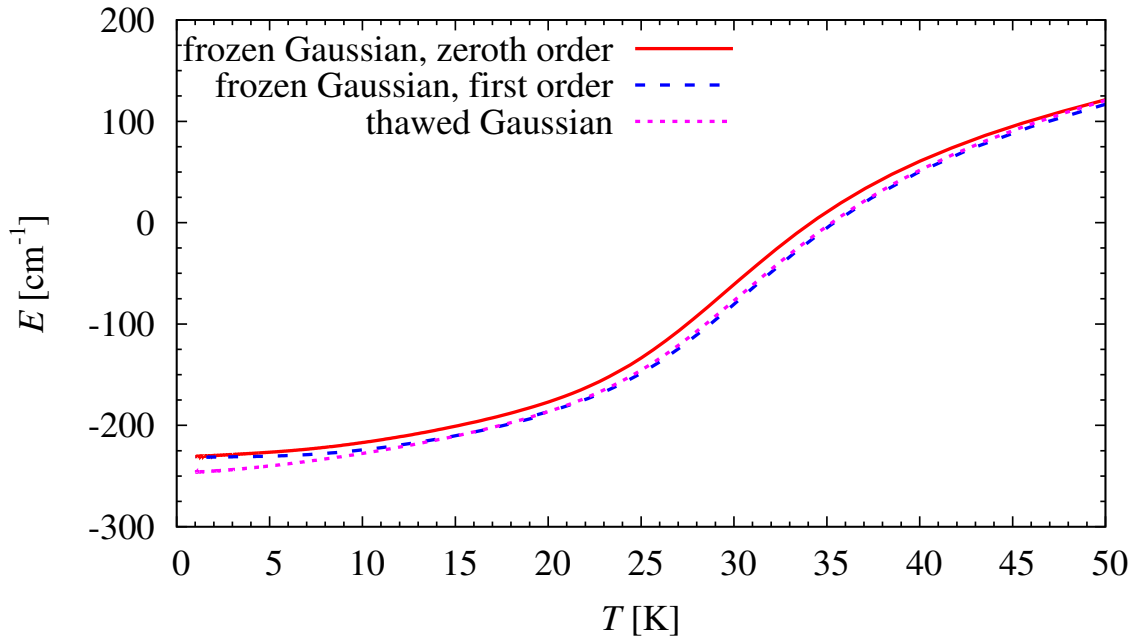


Abbildung 2.1.: Vergleich der mittleren Energie der nullten und ersten Ordnung der „frozen Gaussian approximation“ sowie der nullten Ordnung der „thawed Gaussian approximation“. Obwohl die Korrektur in der ersten Ordnung für hohe Temperaturen die Schwächen der „frozen“-Methode ausgleichen kann, stellt sie für tiefe Temperaturen keine Verbesserung zur nullten Ordnung dar. Abbildung aus [6] entnommen.

Durch diese Ergebnisse werden die Fragen aufgeworfen, ob andere Systeme das gleiche Verhalten zeigen, es sich bei diesem Zusammenbruch des Energiebeitrags der Korrektur für niedrige Temperaturen um eine generelle Eigenschaft der „frozen Gaussian approximation“ handelt und was mögliche Erklärungen für dieses Verhalten sein könnten. Der Ar_3 -Cluster ist ein numerisch schwer zu handhabendes System und es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Ergebnisse von Cartarius und Pollak dadurch beeinträchtigt sind. Deshalb ist es von Interesse, die Eigenschaften der Korrektur an einfachen eindimensionalen Systemen zu untersuchen, deren Numerik einfacher zu handhaben ist.

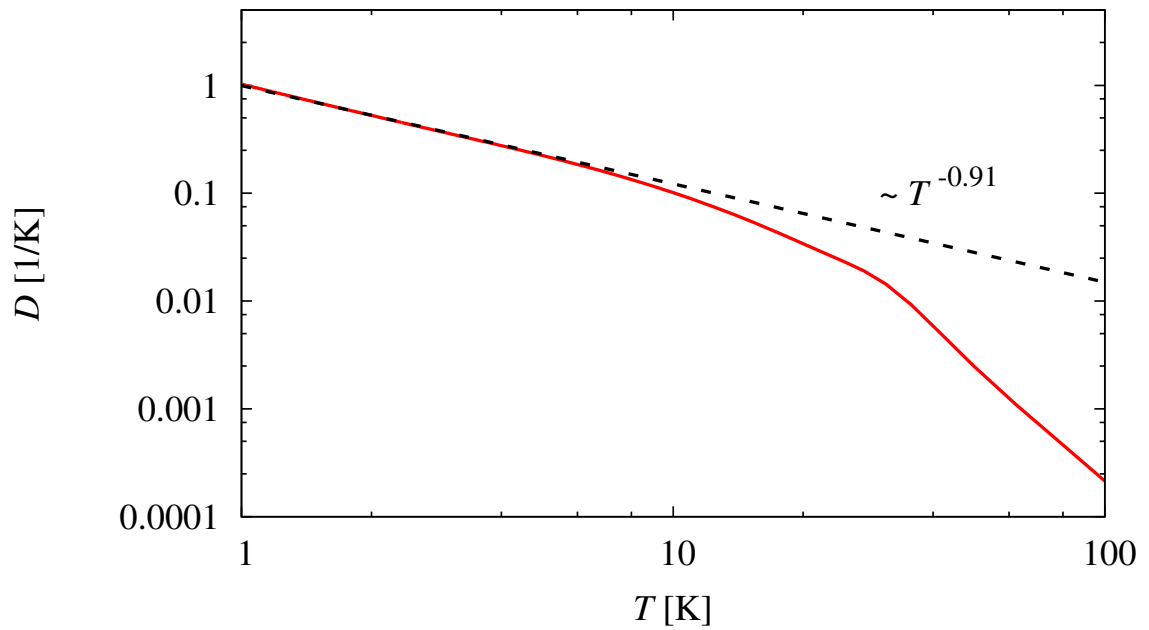


Abbildung 2.2.: Differenz der ersten Ableitungen der Logarithmen der Zustandssumme nullter und erster Ordnung $D = \partial_T \ln Z_0 - \partial_T \ln Z_1$. Der Beitrag der Korrektur zur Zustandssumme erster Ordnung ist für niedrige Temperaturen deutlich größer als der Beitrag der nullten Ordnung, aber die Größe D divergiert mit der Ordnung $T^{-0,91}$ trotzdem nicht schnell genug, dass die Korrektur den Faktor T^2 in Gleichung (2.8) kompensieren und einen Beitrag zur Energie leisten könnte. Abbildung aus [6] entnommen.

3. Einfache eindimensionale Systeme

In diesem Kapitel sollen mit dem harmonischen Oszillator und der Doppelmulde zwei einfache eindimensionale Systeme vorgestellt werden, anhand derer die grundlegenden Eigenschaften der „frozen Gaussian approximation“ untersucht werden können. Der harmonische Oszillator eignet sich deshalb sehr gut, weil seine thermodynamischen Eigenschaften mit einfachen analytischen Ausdrücken erhalten werden können und die „frozen Gaussian approximation“ für eine bestimmte Wahl des Parameters Γ exakt ist. Die Doppelmulde ist das einfachste quantenmechanische System, für das Tunneleffekte relevant sind und wurde genau aus diesem Grund schon von Zhang und Mitarbeitern [4] untersucht.

3.1. Der harmonische Oszillator

3.1.1. Exakte Behandlung der thermodynamischen Eigenschaften

In massenskalierten Einheiten hat der eindimensionale harmonische Oszillator das Potential

$$V(x) = \frac{1}{2}\omega^2 x^2 . \quad (3.1)$$

Die Zustandssumme kann relativ einfach über die Energieeigenwerte der Besetzungszustände $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$ berechnet werden:

$$\begin{aligned} Z(\beta) &= \text{Sp} \exp(-\beta\hat{H}) = \sum_{n=0}^{\infty} \langle n | \exp(-\beta\hat{H}) | n \rangle \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta\hbar\omega(n + 1/2)) = \frac{\exp(-\beta\hbar\omega/2)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} = \frac{1}{2} \sinh^{-1}(\beta\hbar\omega/2) \end{aligned} \quad (3.2)$$

Daraus lässt sich die mittlere Energie, d.h. ihr thermodynamischer Erwartungswert, nach Gleichung (2.8) berechnen:

$$E(\beta) = -\frac{\partial \ln Z(\beta)}{\partial \beta} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \quad (3.3)$$

Es ist direkt ersichtlich, dass die Energie für $T \rightarrow 0$, also $\beta \rightarrow \infty$, gegen die Grundzustandsenergie $\hbar\omega/2$ geht, wie es für ein Quantensystem erwartet wird. Für hohe Temperaturen ($\beta \rightarrow 0$) erwartet man eine Konvergenz gegen das klassische Verhalten. Dies

wird auch gefunden, da die Energie in diesem Fall gegen $k_B T$ strebt:

$$E(\beta) = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \stackrel{\beta \rightarrow 0}{\approx} \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{1 + \beta\hbar\omega} \approx k_B T \quad (3.4)$$

Mit $\beta = 1/k_B T$ ergibt sich aus der mittleren Energie die spezifische Wärmekapazität zu

$$C(T) = \frac{\partial E(T)}{\partial T} = \frac{\hbar^2 \omega^2 k_B}{2T^2 \sinh^2\left(\frac{\hbar\omega k_B}{2T}\right)}. \quad (3.5)$$

Für niedrige Temperaturen findet man das Verhalten

$$C(T) \stackrel{T \rightarrow 0}{\rightarrow} 0, \quad (3.6)$$

das den Erwartungen entspricht, da sich das Quantensystem dann im Grundzustand befindet und eine Änderung der Energie erst möglich ist, wenn die thermische Energie ausreicht, den ersten angeregten Zustand zu erreichen. Für hohe Temperaturen erhält man das klassische Ergebnis

$$C(T) \stackrel{T \rightarrow \infty}{\rightarrow} k_B. \quad (3.7)$$

3.1.2. Gaußsche Näherung

Es ist möglich, einen analytischen Ausdruck für die nullte Ordnung der Gauß-Näherung der Zustandssumme zu finden. Zunächst muss das gaußsche Mittel des Potentials mit Gleichung (2.15) berechnet werden:

$$\begin{aligned} \langle V(q) \rangle &= \sqrt{\frac{\Gamma}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(\Gamma(x - q(\tau))^2) V(x) \\ &= \frac{1}{2} \omega^2 \sqrt{\frac{\Gamma}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(\Gamma(x - q(\tau))^2) x^2 = \frac{\omega^2}{4\Gamma} (1 + 2\Gamma q(\tau)^2) \end{aligned} \quad (3.8)$$

Die Ableitung des gemittelten Potentials nach $q(\tau)$ ist

$$\langle \nabla V(q) \rangle \equiv \frac{\partial \langle V(q) \rangle}{\partial q} = \omega^2 q(\tau). \quad (3.9)$$

Die Bewegungsgleichung für $q(\tau)$ ist damit nach (2.20)

$$\frac{\partial q(\tau)}{\partial \tau} = -\frac{\omega^2 q(\tau)}{\Gamma} \quad (3.10)$$

und hat die allgemeine Lösung

$$q(\tau) = q_0 \exp(-\omega^2 \tau / \Gamma). \quad (3.11)$$

Berechnet man mit diesen Ergebnissen das Integral

$$\int_0^{\tau/2} d\tau' \langle V(q(\tau')) \rangle = \frac{\omega^2 \tau}{8\Gamma} + \frac{q_0^2 \Gamma}{4} (1 - \exp(\omega^2 \tau / \Gamma)) , \quad (3.12)$$

muss man in Gleichung (2.26) noch über die möglichen Startwerte q_0 integrieren, um die nullte Ordnung der Zustandssumme zu erhalten:

$$\begin{aligned} Z_0(\tau) &= \frac{\sqrt{\Gamma}}{\sqrt{2\pi(1 - \exp(-\hbar^2 \Gamma \tau))}} \exp\left(-\frac{\hbar^2}{4} \Gamma \tau\right) \int_{-\infty}^{\infty} dq_0 \exp\left(-2 \int_0^{\tau/2} d\tau' \langle V(q(\tau')) \rangle\right) \\ &= \frac{\exp\left(-\frac{\tau}{4}(\omega^2 / \Gamma + \hbar^2 \Gamma)\right)}{\sqrt{(1 + \exp(-\tau \omega^2 / \Gamma))(1 - \exp(-\tau \hbar^2 \Gamma)) \tanh(\tau \omega^2 / 2\Gamma)}} \end{aligned} \quad (3.13)$$

Setzt man in diesem Ergebnis die Breite

$$\Gamma = \frac{\omega}{\hbar} \quad (3.14)$$

der Grundzustandswellenfunktion des harmonischen Oszillators (2.6) an, ergibt sich daraus

$$Z_0(\tau) = \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{\hbar \omega}{2} \tau\right)} , \quad (3.15)$$

also genau das exakte Ergebnis (3.2). Der harmonische Oszillator kann also mit der richtigen Wahl des Breitenparameters Γ durch die „frozen Gaussian approximation“ korrekt beschrieben werden.

Deutlich aufwendiger ist es, die erste Ordnung der Zustandssumme zu berechnen. Mit der Reihenentwicklung (2.30) gilt für die erste Ordnung

$$Z_1 = \text{Sp}\left(\hat{K}_0 + \hat{K}_1\right) = Z_0 + \text{Sp}\hat{K}_1 \equiv Z_0 + Z_{C1} , \quad (3.16)$$

wobei sich der Korrekturterm Z_{C1} mit den Ortsdarstellungen des Korrekturoperators (2.33) und der nullten Ordnung des Boltzmann-Operators (2.25) und mit Gleichung (2.31) berechnen lässt:

$$Z_{C1}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \langle x | \hat{K}_1(\tau) | x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_0^{\tau} d\tau' \langle x | \hat{K}_0(\tau - \tau') | x' \rangle \langle x' | \hat{C}(\tau') | x \rangle \quad (3.17)$$

Sowohl das Integral über die Imaginärzeit τ' als auch die beiden Integrale über die Startwerte q_0 in den zwei Operatoren müssen numerisch gelöst werden. Allerdings können die

beiden Ortsintegrale über x und x' durch einige Substitutionen in einfache Gaußintegrale umgeformt werden, die analytisch ausgeführt werden können. Im Folgenden wird die Funktion q im Term $\langle x|\hat{K}_0(\tau - \tau')|x'\rangle$ als $q_1(\tau - \tau')$ und das q im Term $\langle x'|\hat{C}(\tau'|x)\rangle$ als $q_2(\tau')$ bezeichnet. Die Anfangswerte lauten $q_{0,1}$ und $q_{0,2}$. Nach den Integrationen über x und x' hat der Korrekturterm die Form

$$\begin{aligned}
 Z_{C1}(\tau) = & \int_{-\infty}^{\infty} dq_{0,1} \int_{-\infty}^{\infty} dq_{0,2} \int_0^{\tau} d\tau' \frac{\Gamma^2}{4\pi\sqrt{2\Gamma B(\tau, \tau')}} \\
 & \exp\left(-\frac{\hbar^2}{4}\Gamma\tau - \frac{\Gamma}{2}\Delta q^2(\tau, \tau') - \frac{\omega^2\tau}{2\Gamma}\right. \\
 & \left. - \frac{q_{0,1}^2\Gamma}{2}(1 - \exp(\omega^2(\tau - \tau')/\Gamma)) - \frac{q_{0,2}^2\Gamma}{2}(1 - \exp(\omega^2(\tau')/\Gamma))\right) \\
 & \left[\frac{\hbar^2\Gamma}{8} \left(\frac{\Gamma}{2B(\tau, \tau')} + \Gamma\Delta q^2(\tau, \tau') - 1 \right) + \langle V(q_2(\tau')) \rangle \right. \\
 & \left. + \frac{\Delta q(\tau, \tau')}{2} \langle \nabla V(q_2(\tau')) \rangle - \frac{\omega^2}{2} \left(\frac{1}{8B(\tau, \tau')} + \frac{1}{4\Gamma} + \bar{q}(\tau, \tau') \right) \right] , \quad (3.18)
 \end{aligned}$$

mit den Abkürzungen

$$\Delta q(\tau, \tau') = q_1(\tau - \tau') - q_2(\tau') , \quad (3.19)$$

$$\bar{q}(\tau, \tau') = \frac{1}{2}(q_1(\tau - \tau') + q_2(\tau')) , \quad (3.20)$$

$$B(\tau, \tau') = \frac{\Gamma}{4}(\cot(\hbar^2\Gamma(\tau - \tau')) + \cot(\hbar^2\Gamma\tau')) . \quad (3.21)$$

Wie man nachrechnen kann, verschwindet diese Korrektur im Fall $\Gamma = \omega/\hbar$, in dem die „frozen Gaussian approximation“ exakt ist. Für den harmonischen Oszillator können wir also im Folgenden über Γ sehr gut steuern, wie groß die benötigte Korrektur ist und sie gegebenenfalls komplett abschalten.

3.2. Die Doppelmulde

Die Doppelmulde (auch „double well potential“ genannt) hat in massenskalierten Einheiten die Form

$$V(x) = -\frac{\omega^2}{2}x^2 \left(1 - \frac{x^2}{2x_0^2}\right) + \frac{\omega^2 x_0^2}{4} . \quad (3.22)$$

Das Potential ist in Abbildung 3.1 skizziert. Die beiden „Mulden“ sind dabei die Minima des Potentials bei $\pm x_0$. Wie schon für den harmonischen Oszillator werden das gaußsche Mittel des Potentials und dessen Ableitung berechnet. Analog zu den Gleichungen (3.8)

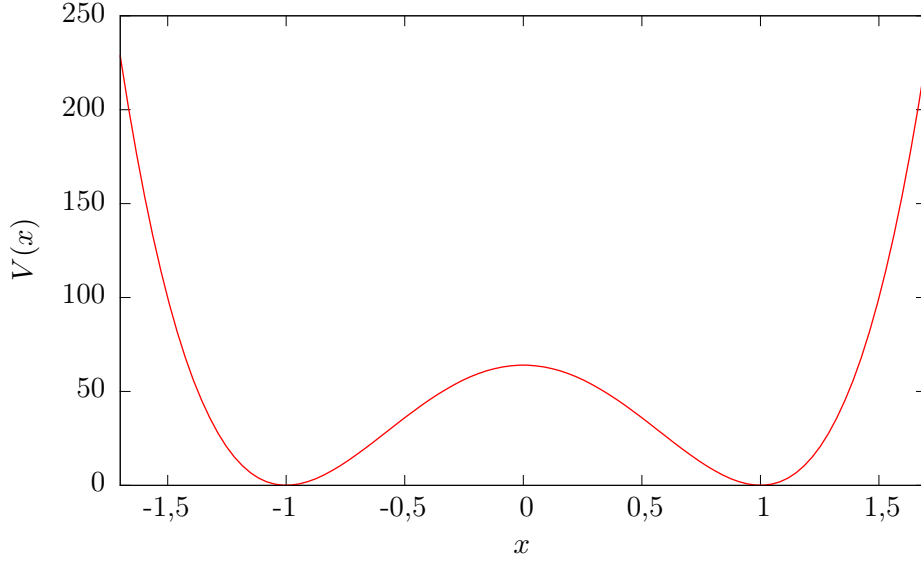


Abbildung 3.1.: Darstellung der Doppelmulde nach (3.22). Wie für die numerischen Berechnungen im nächsten Kapitel wurden $\omega = 16$ und $x_0 = 1$ gesetzt. Durch die Potentialbarriere zwischen den beiden Mulden wird der Tunneleffekt relevant.

und (3.9) ergibt sich für die Doppelmulde:

$$\langle V(q) \rangle = \frac{\omega^2}{16x_0^2\Gamma^2} (3 + 4x_0^4\Gamma^2 - 4x_0^2\Gamma + 4\Gamma q^2(\tau)(3 - 2x_0^2\Gamma + \Gamma q^2(\tau))) \quad (3.23)$$

$$\langle \nabla V(q) \rangle = \frac{\omega^2}{2x_0^2\Gamma} q(\tau) (3 - 2x_0^2\Gamma + 2\Gamma q^2(\tau)) \quad (3.24)$$

Die Bewegungsgleichung für $q(\tau)$ ist also nach (2.20)

$$\frac{\partial q(\tau)}{\partial \tau} = \frac{\omega^2 q(\tau)}{\Gamma} \left(1 - \frac{3}{2\Gamma x_0^2} \right) - \frac{\omega}{\Gamma x_0^2} q^3(\tau). \quad (3.25)$$

Diese Gleichung ist deutlich aufwendiger zu lösen als die Bewegungsgleichung des harmonischen Oszillators. Zhang und Mitarbeiter [4] haben einen analytischen Weg gefunden, dem ich teilweise folgen will. Mit $A \equiv 2\Gamma/(2\Gamma x_0^2 - 3)$ kann man die Gleichung auf eine Form bringen, die partiell integriert werden kann:

$$d\tau' = \frac{\Gamma}{\omega^2(1 - 3/(2\Gamma x_0^2))} \frac{dq'}{q' - Aq'^3} \quad (3.26)$$

3. Einfache eindimensionale Systeme

Integriert man die linke Seite der Gleichung über τ' mit den Grenzen 0 und τ und die rechte Seite über q' mit den Grenzen q_0 und $q(\tau)$, erhält man

$$\tau = \frac{\Gamma}{\omega^2(1 - 3/(2\Gamma x_0^2))} \ln \left(\frac{q(\tau)\sqrt{|Aq_0^2 - 1|}}{q_0\sqrt{|Aq^2(\tau) - 1|}} \right). \quad (3.27)$$

Indem man diese Gleichung umformt und eine neue Größe $B(q_0, \tau)$ definiert,

$$\frac{q(\tau)}{\sqrt{|Aq^2(\tau) - 1|}} = \frac{q_0}{\sqrt{|Aq_0^2 - 1|}} \exp \left(\frac{\omega^2(1 - 3/(2\Gamma x_0^2))}{\Gamma} \tau \right) \equiv B(q_0, \tau), \quad (3.28)$$

findet man schließlich als Lösung der Bewegungsgleichung

$$q(\tau) = \frac{B(q_0, \tau)}{\sqrt{B^2(q_0, \tau)A \pm 1}}, \quad (3.29)$$

wobei die „Plus-Lösung“ für $Aq_0^2 < 1$ und die „Minus-Lösung“ für $Aq_0^2 \geq 1$ gilt.

Anders als für den harmonischen Oszillator kann mit der eben gewonnenen Bewegungsgleichung das Integral $\int d\tau \langle V(q(\tau)) \rangle$ nicht mehr analytisch gelöst werden. Deshalb muss auch die nullte Ordnung der Zustandssumme (2.26) numerisch ausgewertet werden. Die beiden Ortsintegrationen in Gleichung (3.17) können aber für die Doppelmulde immer noch analytisch durchgeführt werden und liefern ein Ergebnis, das dem des harmonischen Oszillators in (3.18) ähnlich ist:

$$\begin{aligned} Z_{C1}(\tau) = & \int_{-\infty}^{\infty} dq_{0,1} \int_{-\infty}^{\infty} dq_{0,2} \int_0^{\tau} d\tau' \frac{\Gamma^2}{4\pi\sqrt{2\Gamma B(\tau, \tau')}} \exp \left(-\frac{\hbar^2}{4}\Gamma\tau - \frac{\Gamma}{2}\Delta q^2(\tau, \tau') \right. \\ & \left. - 2 \int_0^{(\tau-\tau')/2} d\tau'' \langle V(q_1(\tau'')) \rangle - 2 \int_0^{\tau'/2} d\tau'' \langle V(q_2(\tau'')) \rangle \right) \\ & \left[\frac{\hbar^2\Gamma}{8} \left(\frac{\Gamma}{2B(\tau, \tau')} + \Gamma\Delta q^2(\tau, \tau') - 1 \right) + \langle V(q_2(\tau')) \rangle + \frac{\Delta q(\tau, \tau')}{2} \langle \nabla V(q_2(\tau')) \rangle \right. \\ & - \frac{\omega^2}{2} \left(\frac{x_0^2}{2} + \frac{3}{128x_0^2B^2(\tau, \tau')} + \frac{3}{32x_0^2\Gamma^2} + \frac{3\bar{q}^2(\tau, \tau')}{4x_0^2\Gamma} + \frac{3}{32B(\tau, \tau')\Gamma x_0^2} \right. \\ & \left. \left. + \frac{\bar{q}^4(\tau, \tau')}{2x_0^2} + \frac{3\bar{q}^2(\tau, \tau')}{8B(\tau, \tau')x_0^2} - \frac{1}{8B(\tau, \tau')} - \frac{1}{4\Gamma} - \bar{q}(\tau, \tau') \right) \right] \quad (3.30) \end{aligned}$$

Da bereits die führende Ordnung der Zustandssumme, wie oben erwähnt wurde, nicht mehr analytisch zugänglich ist, eignet sich das Doppelmuldenpotential nicht, um wie beim harmonischen Oszillator einfache Ausdrücke für Grenzfälle angeben zu können. Insbesondere soll aber festgehalten werden, dass die „frozen Gaussian approximation“ die Thermodynamik der Doppelmulde nicht exakt behandeln kann. Die Korrektur (3.30) verschwindet für kein Γ . Das System wird uns daher im Folgenden als wichtiges Beispiel für den Fall dienen, dass die „frozen Gaussian approximation“ keine exakte Lösung ist, sondern nur eine bestmögliche Annäherung liefern kann.

4. Nützlichkeit des Korrekturoperators

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der numerischen Berechnung der Zustandssumme nullter und erster Ordnung und der daraus abgeleiteten Größen für die beiden eindimensionalen Systeme vorgestellt. Dafür wird kurz auf den Aufbau der beiden Programme zur Berechnung der physikalischen Werte eingegangen. Da nur der qualitative Verlauf der berechneten Größen betrachtet werden muss, um Aussagen über die fundamentalen Eigenschaften und die Nützlichkeit des Korrekturoperators treffen zu können, wurden für beide Systeme alle Größen als dimensionslos behandelt, wobei $\hbar = 1$ und $k_B = 1$ gesetzt wurden. Dies folgt dem Vorgehen vorausgegangener Arbeiten [4, 5].

4.1. Der harmonische Oszillator

4.1.1. Aufbau des Programms

Die numerischen Berechnungen für den harmonischen Oszillator wurden mit einem relativ einfachen C-Programm durchgeführt. Dafür wurde in Gleichung (3.1) $\omega = 10$ gesetzt und die Daten wurden für verschiedene Breitenparameter Γ produziert. Nachdem die nullte Ordnung der Zustandssumme direkt mit Gleichung (3.13) berechnet werden kann, muss das Programm nur die drei numerischen Integrationen in Gleichung (3.18) ausführen, um den Korrekturterm Z_{C1} und damit auch die Zustandssumme erster Ordnung Z_1 zu erhalten. Die Integrationen sind mit der Trapezregel

$$\int_a^b f(x)dx \approx h \left(\frac{1}{2}f(a) + \frac{1}{2}f(b) + \sum_{i=1}^{N-1} f(a + ih) \right) \quad (4.1)$$

implementiert, wobei sich die Schrittweite h aus der Anzahl der Stützstellen N und den Intervallgrenzen a und b zusammensetzt zu $h = (b - a)/N$.

Für diesen Algorithmus müssen die Integrationen ineinander geschachtelt werden. Die innerste Funktion f_1 führt im hier verwendeten Programm die τ' -Integration über noch unveränderten Integranden aus Gleichung (3.18) für zwei feste Werte von $q_{0,1}$ und $q_{0,2}$ aus, die ihr von der Funktion der nächsthöheren Ebene übergeben werden. Diese Funktion f_2 führt die Integration über $q_{0,2}$ durch, indem sie für einen festen Wert von $q_{0,1}$ Gleichung (4.1) auf f_1 anwendet. Den Wert von $q_{0,1}$ erhält f_2 von der Funktion der dritten Ebene f_3 , die f_2 mit Gleichung (4.1) über $q_{0,1}$ integriert. Die Reihenfolge der Integrationen ist für den harmonischen Oszillator noch willkürlich, wurde aber so gewählt, dass das

Programm die gleiche Struktur wie das Programm der Doppelmulde hat, bei der diese Reihenfolge gewisse Vorteile bietet, wie bei Betrachtung dieses Programms klar werden wird. Die beiden q -Integrationen haben je 200 Stützstellen im Integrationsintervall von -4 bis 4 . Dass der Integrand nur für betragsmäßig kleine q -Werte groß genug ist, um zum Integral beizutragen, wurde in Kapitel 2 für die nullte Ordnung Z_0 in Gleichung (2.26) erläutert und gilt analog auch für den Korrekturterm Z_{C1} . Für die Integration über τ' werden im Intervall von 0 bis τ 800 Stützstellen verwendet, da das Integral für weniger Stützstellen bei größeren Werten für τ nur schlecht konvergiert.

Die Zustandssumme nullter Ordnung Z_0 und ihr erster Korrekturterm Z_{C1} werden für 500 Werte der inversen Temperatur τ berechnet, angefangen bei $\tau = 0,01$ bis $\tau = 5$ in Schritten von $0,01$. Das Programm berechnet numerisch auch die Ableitungen, die für die Energie, die spezifische Wärmekapazität und die Größe D aus Gleichung (2.37) benötigt werden, indem es die nötigen Differenzenquotienten für die einzelnen Werte von τ bildet.

4.1.2. Numerische Ergebnisse

Die Qualität der Ergebnisse hängt vor allem von der Wahl des Breitenparameters Γ ab. Nach Gleichung (2.6) entspricht ein großer Wert von Γ dabei einer schmalen und ein kleiner Wert einer breiten Gauß-Funktion. Für die hier verwendeten Konstanten ($\hbar = 1$, $k_B = 1$, $\omega = 10$) ist die nullte Ordnung der Zustandssumme (3.13) für $\Gamma = 10$ die exakten Lösung (3.2). In den Abbildungen dieses Abschnitts wird die exakte Lösung mit den Ergebnissen für $\Gamma = 3$ und $\Gamma = 20$ verglichen. Dabei werden die nullte Ordnung der Zustandssumme und die daraus abgeleiteten Größen mit durchgezogenen Linien und die erste Ordnung mit gestrichelten Linien dargestellt.

Abbildung 4.1 zeigt die Zustandssumme des harmonischen Oszillators. Es ist zu sehen, dass die nullten Ordnungen der beiden Näherungen für $\Gamma = 20$ und $\Gamma = 3$ zwar nie mit der exakten Lösung für $\Gamma = 10$ übereinstimmen, aber die ersten Ordnungen für hohe Temperaturen die exakten Werte liefern. Bei niedrigeren Temperaturen kann auch der Korrekturterm erster Ordnung Z_{C1} vor allem für $\Gamma = 3$ die Abweichungen nicht mehr ausgleichen, bis alle Funktionen auf null abgefallen sind. Es ist direkt erkennbar, wie stark die Qualität der „frozen Gaussian approximation“ von der Wahl des Breitenparameters abhängt und dass $\Gamma = 3$ eine deutlich schlechtere Wahl als $\Gamma = 20$ ist.

Ein Maß für den relativen Beitrag des Korrekturterms Z_{C1} zur ersten Ordnung der Zustandssumme Z_1 liefert der Quotient Z_{C1}/Z_0 aus dem Korrekturterm und der nullten Ordnung, der in Abbildung 4.2 dargestellt ist. Für hohe Temperaturen spielt die Korrektur noch keine große Rolle und der Quotient ist ungefähr null. Wie erwartet, steigt der Beitrag der Korrektur mit sinkender Temperatur, da dabei quantenmechanische Effekte wichtiger werden, die durch die nullte Ordnung der semiklassischen Näherung nicht gut behandelt werden können. Allerdings scheint die Steigung des Quotienten trotzdem kurz vor dem absoluten Nullpunkt der Temperatur gegen null zu gehen. Damit verhält sich der harmonische Oszillator anders als der von Cartarius und Pollak [6] untersuchte Clus-

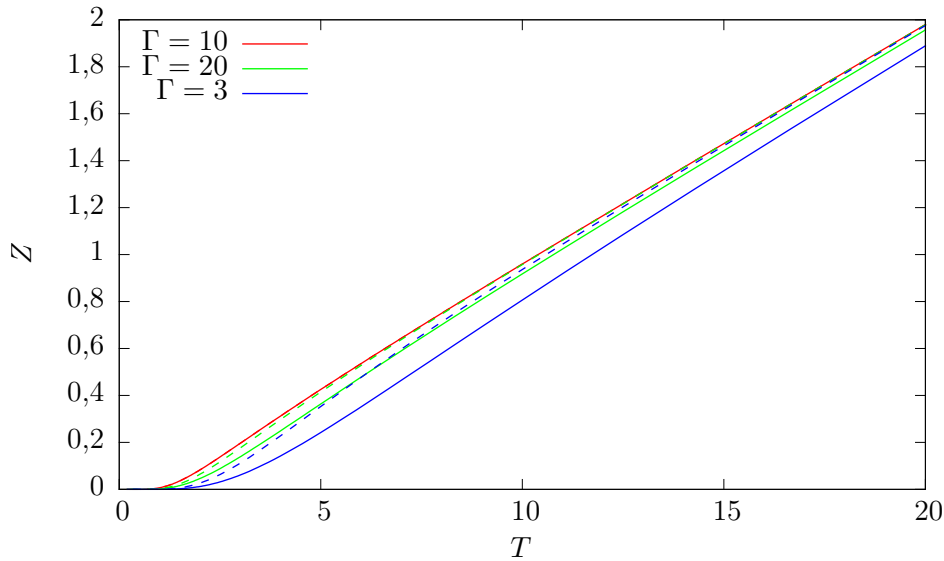


Abbildung 4.1.: Zustandssumme Z des harmonischen Oszillators in nullter Ordnung (durchgezogene Linien) und mit Berücksichtigung der Korrektur erster Ordnung (gestrichelte Linien). Für hohe Temperaturen stimmt die erste Ordnung gut mit der exakten Lösung ($\Gamma = 10$) überein, die Korrektur kann also die Ungenauigkeit der nullten Ordnung ausgleichen. Für kleinere Temperaturen weicht aber vor allem die erste Ordnung für $\Gamma = 3$ stark von der exakten Lösung ab. Für den exakten Fall $\Gamma = 10$ wird naturgemäß keine Korrektur benötigt.

ter aus Argonatomen, auf den ich am Ende von Kapitel 2 eingegangen bin. Für dieses System divergiert der Quotient Z_{C1}/Z_0 , wenn auch nicht schnell genug, dass der Korrekturterm einen Beitrag zur Energie in Gleichung (2.8) leisten könnte. Dadurch, dass der Beitrag der Korrektur beim harmonischen Oszillator für $T \rightarrow 0$ überhaupt nicht divergiert, sondern gegen einen festen Wert geht, kann die Korrektur also nach Gleichung (2.8) keinen Beitrag zur Nullpunktsenergie leisten.

Abbildung 4.3 zeigt den Temperaturverlauf der mittleren Energie des harmonischen Oszillators. Für hohe Temperaturen kann die Korrektur die Schwächen der nullten Ordnung der semiklassischen Näherung gut ausgleichen und die erste Ordnung der Energie stimmt gut mit der exakten Lösung überein. Für $T \rightarrow 0$ nähern sich die Werte der ersten Ordnung aber den Werten der nullten Ordnung an und liefern dadurch wie schon erwähnt eine falsche Nullpunktsenergie. Damit verhält sich die Energie des harmonischen Oszillators qualitativ so wie die Energie des Argon-Clusters in Abbildung 2.1. Außerdem erreicht die erste Ordnung schon vor $T = 0$ ein Minimum bei ungefähr $T = 3$ und steigt dann wieder mit fallender Temperatur leicht an, was ein eindeutig unphysikalisches Verhalten ist.

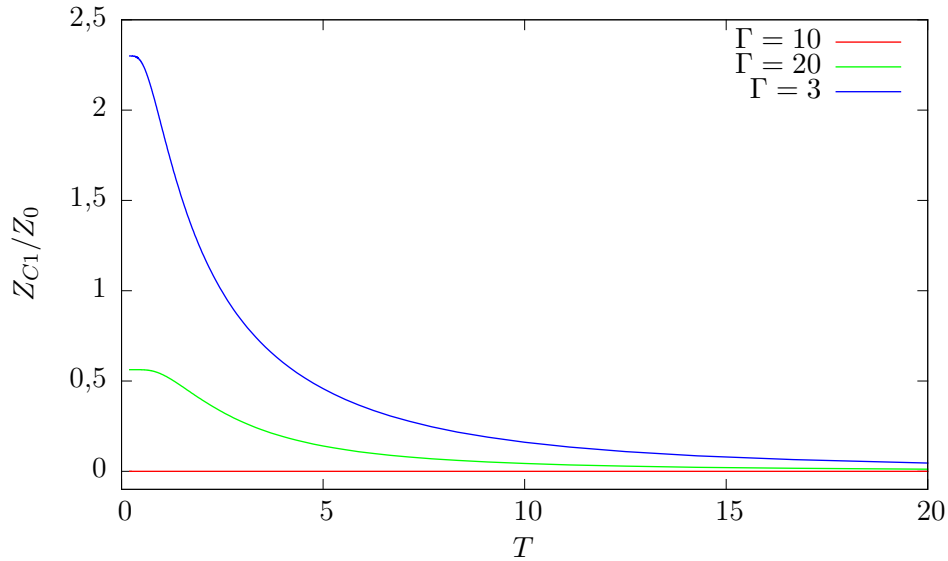


Abbildung 4.2.: Stärke des Korrekturterms Z_{C1} der Zustandssumme des harmonischen Oszillators im Verhältnis zur nullten Ordnung Z_0 . Wie erwartet, wird mit sinkender Temperatur der Beitrag des Korrekturterms größer, allerdings divergiert er für $T \rightarrow 0$ nicht wie für den Ar_3 -Cluster [6]. In dem Bereich, in dem die Korrektur nur um einen konstanten Faktor größer als die nullte Ordnung ist, kann sie durch die Bildung des Logarithmus und die anschließende Ableitung in Gleichung (2.8) keinen Beitrag zur Energie erster Ordnung mehr leisten. Im exakten Fall $\Gamma = 10$ verschwindet die Korrektur erwartungsgemäß.

Die Probleme, die dieses unphysikalische Verhalten verursacht, sieht man gut am Verlauf der spezifische Wärmekapazität $C = \partial_T E$ in Abbildung 4.4. Obwohl durch die Korrektur die Werte der ersten Ordnung für große Temperaturen näher an der exakten Lösung liegen als die der nullten Ordnung, ist das ungefähr ab $T = 8$ für $\Gamma = 20$ und ab $T = 5$ für $\Gamma = 3$ nicht mehr der Fall. Die erste Ordnung der Wärmekapazität ist für kleine Temperaturen nicht nur weiter von der exakten Lösung entfernt als die nullte Ordnung, sondern sie wird sogar negativ und damit unphysikalisch ab ungefähr $T = 2,5$ für $\Gamma = 20$ und $T = 3,5$ für $\Gamma = 3$. Das eigentliche physikalische Verhalten der Energie und der Wärmekapazität des Systems wird für niedrige Temperaturen also durch die nullte Ordnung der „frozen Gaussian approximation“ besser beschrieben als durch die erste Ordnung.

Dieses fundamentale Versagen des Korrekturoperators bei niedrigen Temperaturen kann weiter untersucht werden, indem man die Größe D betrachtet, die in Gleichung (2.37) eingeführt wurde und Abbildung 4.5 dargestellt ist. Sie ist ein Maß für den Beitrag des Korrekturterms zur Energie erster Ordnung. Es wird erwartet, dass dieser Bei-

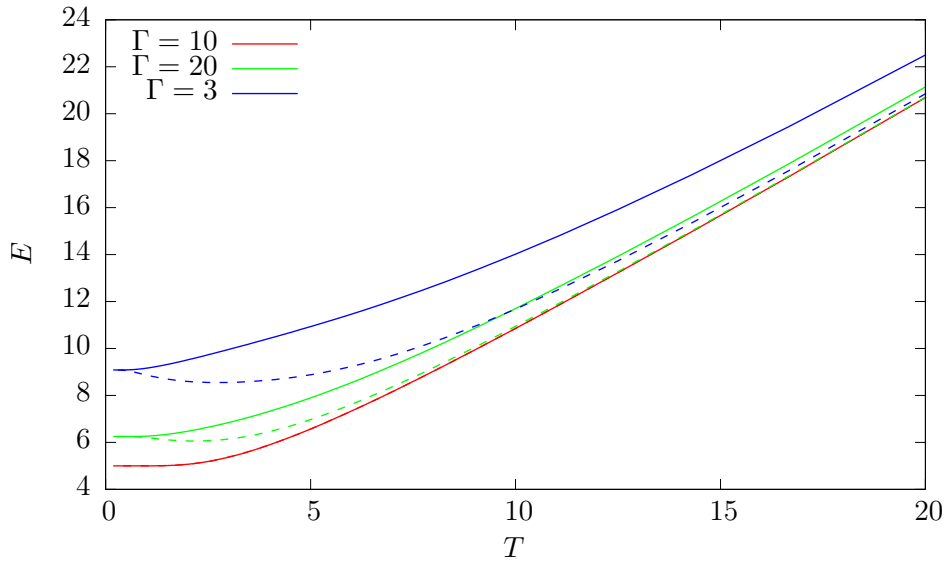


Abbildung 4.3.: Temperaturabhängigkeit der mittleren Energie des harmonischen Oszillators. Obwohl die erste Ordnung (gestrichelte Linien) für hohe Temperaturen ungefähr die gleichen Werte wie die exakte Lösung ($\Gamma = 10$) liefert, nähert sie sich für niedrige Temperaturen wieder der nullten Ordnung (durchgezogene Linien) an und liefert wie die nullte Ordnung die falsche Nullpunktsenergie. Dieses Verhalten entspricht qualitativ dem des Ar_3 -Clusters in Abbildung 2.1.

trag mit fallender Temperatur ansteigt, da die nullte Ordnung der „frozen Gaussian approximation“ für kleine Temperaturen eine immer schlechtere Näherung an die quantenmechanische Realität darstellt. Die erste Ordnung der Energie kann nur dann einen anderen Wert als die nullte Ordnung liefern, wenn D für $T \rightarrow 0$ mit $D \sim T^{-2}$ divergiert, um den Faktor T^2 in der Gleichung der Energie (2.8) auszugleichen. Beim Ar_3 -Cluster in Abbildung 2.2 divergiert D zwar, aber nicht ausreichend schnell um damit die Energie für $T = 0$ beeinflussen zu können. Für den harmonischen Oszillator steigt die Differenz D mit fallender Temperatur zwar an, aber nur bis zu einem Maximum bei ungefähr $T = 2$, nach dem D für $T \rightarrow 0$ gegen null geht. Vor allem für $\Gamma = 3$ scheint D für $T \rightarrow 0$ sogar kleiner als 0 zu werden. Das ist allerdings nur ein numerischer Effekt, denn für große Imaginärzeiten (kleine Temperaturen) konvergiert die τ' -Integration mit der Trapezregel im verwendeten Programm nur für sehr viele Stützstellen gut gegen das eigentliche Ergebnis des Integrals. Dieser Effekt tritt noch deutlich stärker bei der Doppelmulde auf und wird deshalb im nächsten Abschnitt genauer diskutiert.

Für den harmonischen Oszillator ist es also nicht so, dass D für $T \rightarrow 0$ nur zu langsam divergiert, um einen Beitrag zur Nullpunktsenergie zu leisten, sondern D geht selbst gegen null für Temperaturen kleiner als ungefähr $T = 2$. Dieses unerwartete, steile Ab-

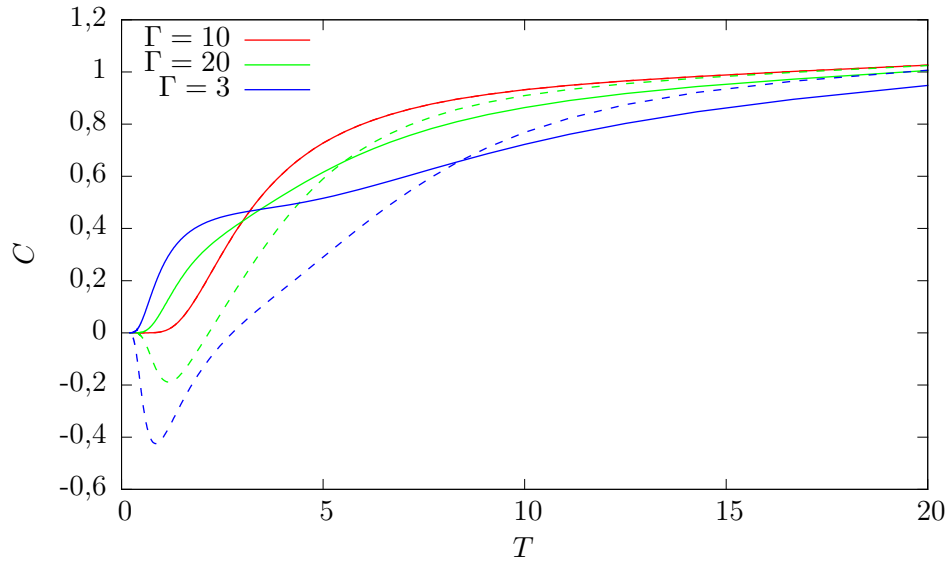


Abbildung 4.4.: Spezifische Wärmekapazität C des harmonischen Oszillators. Für hohe Temperaturen ist die erste Ordnung (gestrichelte Linien) noch näher an der exakten Lösung ($\Gamma = 10$) als die nullte Ordnung (durchgezogene Linien). Das ändert sich aber für Temperaturen kleiner als $T = 8$ für $\Gamma = 20$ und $T = 5$ für $\Gamma = 3$. Für noch kleinere Temperaturen sind die Werte der ersten Ordnung sogar negativ und damit unphysikalisch.

fallen von D deutet drauf hin, dass die in Gleichung (2.30) eingeführte Störungsreihe der „frozen Gaussian approximation“ für $T \rightarrow 0$ (d.h. $\tau \rightarrow \infty$) nicht mehr gegen den exakten Boltzmann-Operator konvergiert. Um sicherzugehen, dass es sich hierbei nicht um eine Eigenschaft des recht speziellen, exakt lösbaren Systems des harmonischen Oszillators handelt, sollen erst die Ergebnisse der Doppelmulde im nächsten Abschnitt betrachtet werden, bevor endgültige Schlüsse aus diesem Verhalten gezogen werden.

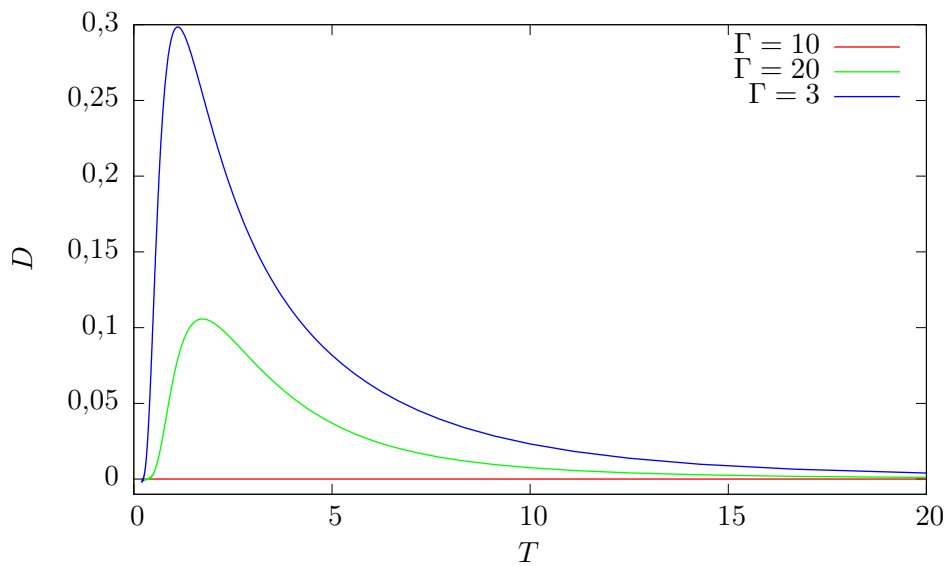


Abbildung 4.5.: Temperaturverlauf der Differenz D aus Gleichung (2.37) für den harmonischen Oszillator, die ein Maß für den Beitrag der Korrektur zur Energie erster Ordnung ist. Wie erwartet steigt sie mit sinkender Temperatur an, fällt dann aber abrupt für $T \rightarrow 0$ auf null ab. Damit verhält sich der harmonische Oszillator anders als der Argon-Cluster in Abbildung 2.2, bei dem D für $T \rightarrow 0$ divergiert. Im exakten Fall $\Gamma = 10$ verschwindet D erwartungsgemäß.

4.2. Die Doppelmulde

4.2.1. Aufbau des Programms

Auch das Programm für die Doppelmulde wurde in C geschrieben, allerdings musste die CUDA-Technik von Nvidia verwendet werden, die es erlaubt, viele Rechenschritte parallel auf einen Grafikprozessor auszuführen, damit die Rechenzeit des numerisch aufwendigen Programms in einem angemessenen Rahmen bleibt. Die grundlegende Struktur des Programms ist analog zu der des Programms des harmonischen Oszillators. Für die Berechnung des Korrekturterms Z_{C1} aus Gleichung (3.30) werden wieder drei ineinander geschachtelte Integrale mit der Trapezregel (4.1) berechnet, von denen das Innerste das Integral über τ' ist.

Für den harmonischen Oszillator war es möglich das Integral über das gemittelte Potential $\int d\tau \langle V(q(\tau)) \rangle$ analytisch zu lösen (Gleichung (3.12)), für die Doppelmulde muss es allerdings numerisch berechnet werden und zwar für jeden Zeitschritt der τ' -Integration. Darüber hinaus muss beachtet werden, dass dieses Integral aufgrund des Faltungsintegrals (3.17) sowohl im Propagator zur Zeit $\tau - \tau'$ als auch im Korrekturoperator zur Zeit τ' ausgewertet werden muss. Damit nicht für jeden dieser Zeitschritte zwei weitere zeitaufwendige Integrationen nach der Trapezregel durchgeführt werden müssen, wird das Integral über das gemittelte Potential direkt vor der τ' -Integration mit einem Runge-Kutta-Algorithmus ausgewertet, der mit wenig Aufwand für jeden benötigten τ' -Zeitschritt einen Wert liefert. Auf diese abgespeicherten Werte wird dann bei der τ' -Integration zurückgegriffen. Dieses Vorgehen ist nur möglich, da die τ' -Integration das Innerste der drei ineinander geschachtelten Integrale ist und damit für den Runge-Kutta-Algorithmus von den beiden äußeren Integrationen feste Startwerte für $q_{0,1}$ und $q_{0,2}$ gegeben sind. Diese Reihenfolge der Integrationen bietet den zusätzlichen Vorteil, dass sich das Programm dadurch leicht für CUDA optimieren lässt. Dazu wird das τ' -Integral auf dem Grafikprozessor für alle benötigten Kombinationen aus $q_{0,1}$ und $q_{0,2}$ parallel berechnet und erst danach werden diese Werte mit der Trapezregel zum eigentlichen Ergebnis zusammensetzt.

Die numerische Berechnung der nullten Ordnung der Zustandssumme (2.26) ist weniger aufwendig, da nur das q_0 -Integral und das Integral über das gemittelte Potential ausgewertet werden müssen. Beide Integrationen werden mit der Trapezregel durchgeführt, wobei das Programm wie für die Korrektur auf der Ebene der q -Integration parallelisiert ist. Der Hauptgrund dafür, den zeitlichen Aufwand durch die Anwendung von CUDA zu reduzieren, ist, dass das Programm für hohe Imaginärzeiten τ (also niedrige Temperaturen T) nur dann auskonvergierte Ergebnisse für die Korrektur der Zustandssumme liefert, wenn die τ' -Integration mit sehr vielen Stützstellen durchgeführt wird. Für diese Integration werden hier 8000 Stützstellen verwendet, also zehnmal mehr als für den harmonischen Oszillator. Für alle Berechnungen der Doppelmulde in Gleichung (3.22) wurden analog zum Vorgehen von Zhang und Mitarbeitern [4] $\omega = 16$ und $x_0 = 1$ gesetzt.

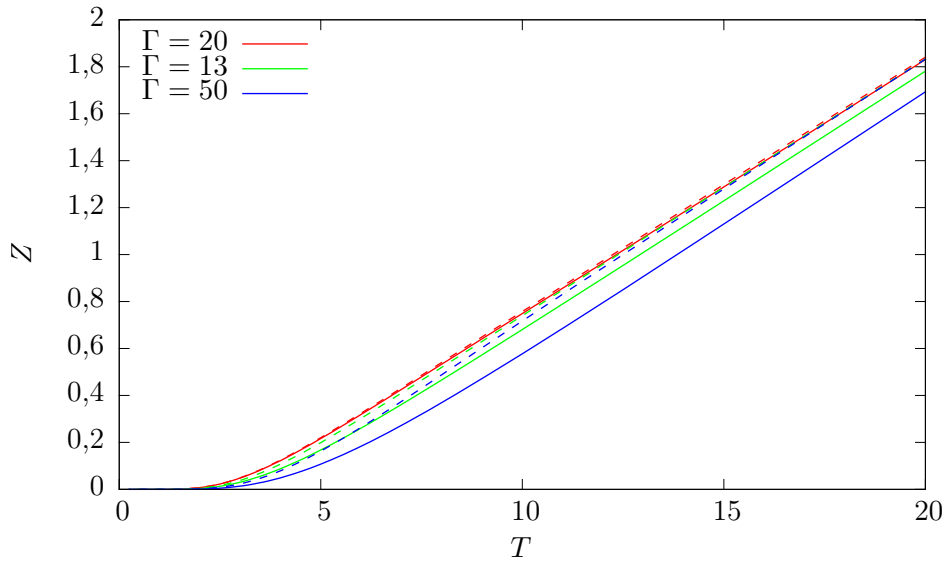


Abbildung 4.6.: Zustandssumme Z der Doppelmulde in nullter (durchgezogene Linien) und erster Ordnung (gestrichelte Linien). Ihr Temperaturverlauf ist dem des harmonischen Oszillators aus Abbildung 4.1 sehr ähnlich. Für hohe Temperaturen liefern die ersten Ordnungen der verschiedenen Parameter Γ noch fast die selben Werte, mit sinkender Temperatur entfernen sie sich allerdings voneinander.

4.2.2. Numerische Ergebnisse

Alle in diesem Abschnitt dargestellten Berechnungen wurden für drei verschiedene Parameter $\Gamma = 20$, $\Gamma = 13$ und $\Gamma = 50$ durchgeführt. Dabei ist für $\Gamma = 20$ der Korrekturterm Z_{C1} sehr klein. Zhang und Mitarbeiter [4] haben bereits nachgewiesen, dass mit dem Gaußansatz (2.6) für dieses Γ die bestmögliche Approximation erhalten wird. Wir können davon ausgehen, dass $\Gamma = 20$ eine sehr gute Näherung des tatsächlichen quantenmechanischen Ergebnisses darstellt. Die Qualität der Ergebnisse für $\Gamma = 13$ und $\Gamma = 50$ kann also durch den Vergleich mit den Werten für $\Gamma = 20$ abgeschätzt werden. Wie für den harmonischen Oszillator werden im Folgenden die nullte Ordnung der Zustandssumme und die daraus abgeleiteten Größen mit durchgezogenen Linien und die erste Ordnung mit gestrichelten Linien dargestellt.

Abbildung 4.6 zeigt die Zustandssumme der Doppelmulde. Ihr Verlauf ist dem der Zustandssumme des harmonischen Oszillators aus Abbildung 4.1 sehr ähnlich. Für hohe Temperaturen stimmen die Werte für die ersten Ordnungen der beiden schlecht gewählten Parameter $\Gamma = 13$ und $\Gamma = 50$ gut mit den Werten des deutlich besser gewählten Parameters $\Gamma = 20$ überein. Für niedrige Temperaturen liegen die Werte der ersten Ordnungen für die verschiedenen Parameter wieder weiter auseinander, bis sie alle auf null abfallen.

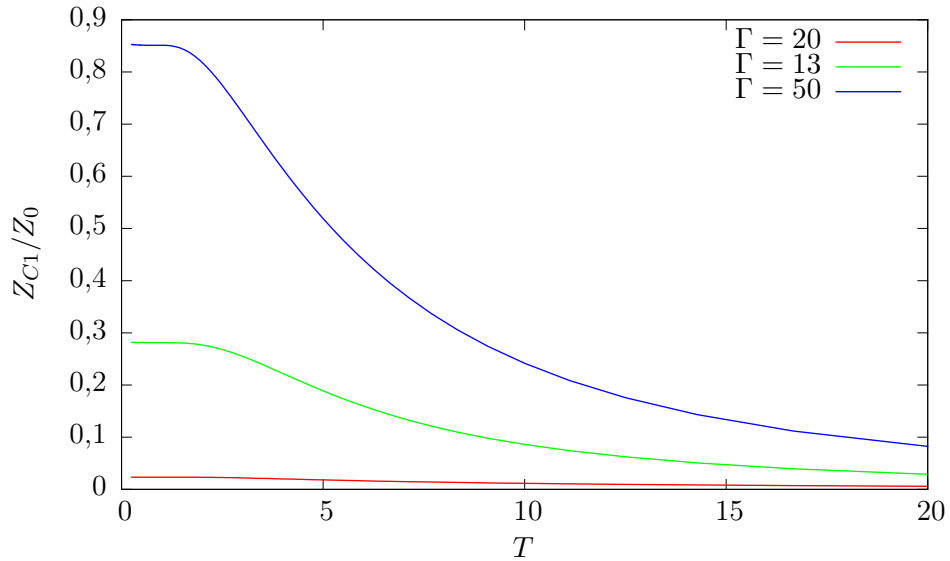


Abbildung 4.7.: Stärke des Korrekturterms Z_{C1} der Zustandssumme der Doppelmulde im Verhältnis zur nullten Ordnung Z_0 . Sie zeigt das gleiche Verhalten wie die es harmonischen Oszillators aus Abbildung 4.2. Die relative Stärke der Korrektur wird mit sinkender Temperatur erwartungsgemäß größer, divergiert aber für $T \rightarrow 0$ nicht wie für den Ar_3 -Cluster [6], sondern geht gegen einen konstanten Wert und kann deshalb nach Gleichung (2.8) auch keinen Beitrag zur Nullpunktsenergie leisten.

Abbildung 4.7 zeigt die relative Stärke des Korrekturterms Z_{C1}/Z_0 für die Doppelmulde und hat erneut eine ähnliche Form wie für den harmonischen Oszillator aus Abbildung 4.2. Der relative Beitrag der Korrektur zur ersten Ordnung ist für hohe Temperaturen noch klein und steigt mit sinkender Temperatur an, bis er für sehr niedrige Temperaturen konstant wird. Dieser konstante Wert ist für die hier gewählten Werte von Γ für die Doppelmulde kleiner als für den harmonischen Oszillator und der konstante Bereich wird für die Doppelmulde schon bei einer etwas höheren Temperatur erreicht. Da auch für die Doppelmulde die relative Stärke des Korrekturterms nicht divergiert, kann die Korrektur wie für den harmonischen Oszillator keinen Beitrag zu Nullpunktsenergie leisten.

Schon durch die beiden eben vorgestellten Ergebnisse der Zustandssumme und des relativen Betrags der Korrektur ist ersichtlich, dass die Doppelmulde als nicht exakt lösbares System trotzdem das qualitativ gleiche Verhalten wie der harmonische Oszillator zeigt. Es ist deshalb wenig verwunderlich, dass der Temperaturverlauf der Energie der Doppelmulde in Abbildung 4.8 die gleiche Form wie der des harmonischen Oszillators in Abbildung 4.3 hat. Für große Temperaturen liegen die ersten Ordnungen der Energie für die verschiedenen Breitenparameter noch deutlich näher beieinander als die nullten Ordnungen, was bedeutet, dass die Korrektur ihren Zweck erfüllen kann. Doch wieder

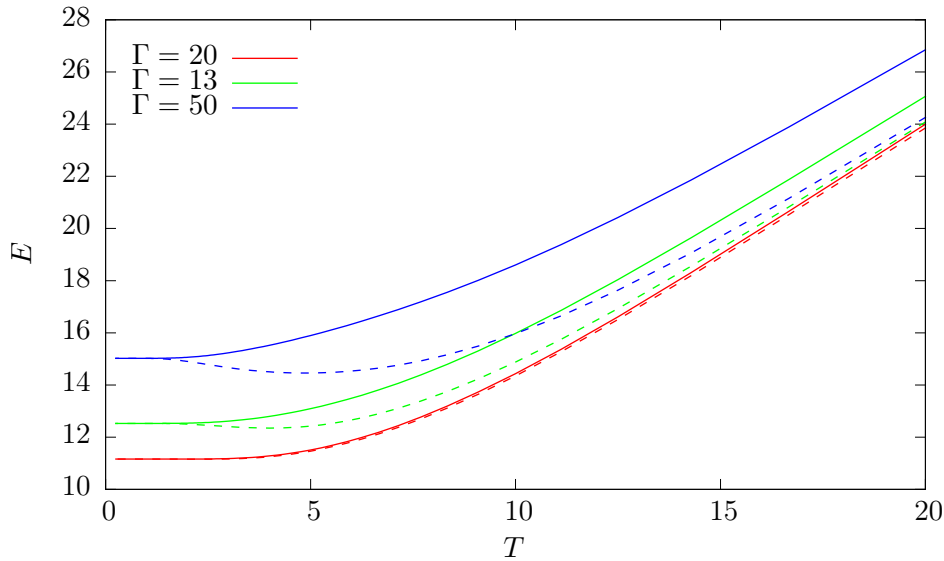


Abbildung 4.8.: Mittlere Energie E der Doppelmulde. Für hohe Temperaturen kann die Korrektur die Ungenauigkeit der nullten Ordnung (durchgezogene Linien) ausgleichen und die ersten Ordnungen (gestrichelte Linien) für die verschiedenen Parameter Γ liefern alle ähnliche Werte. Doch mit fallender Temperatur nähern sich die ersten Ordnungen für die drei Werte von Γ jeweils ihrer nullten Ordnung an und führen zu unterschiedlichen Nullpunktenergien. Dieses Verhalten entspricht dem des harmonischen Oszillators aus Abbildung 4.3 und des Ar_3 -Clusters aus Abbildung 2.1.

nähert sich die erste Ordnung für kleine Temperaturen der nullten Ordnung für den gleichen Wert Γ an und hat sogar ein Minimum bei ungefähr $T = 4$ für $\Gamma = 13$ und bei $T = 5$ für $\Gamma = 50$, nach dem die Energie wieder ansteigt. Also führt die Korrektur erster Ordnung auch für die Doppelmulde zu einem unphysikalischen Verlauf der Energie bei kleinen Temperaturen.

Vor allem durch den Temperaturverlauf der spezifischen Wärmekapazität der Doppelmulde in Abbildung 4.9 zeigen sich die Probleme des unphysikalischen Verlaufs der ersten Ordnung der Energie wie schon für den harmonischen Oszillator in Abbildung 4.4. Bereits für Temperaturen kleiner als ungefähr $T = 12$ für $\Gamma = 13$ und $T = 14$ für $\Gamma = 50$ sind die Werte der ersten Ordnungen schlechter als die der nullten Ordnungen und wieder liefern die ersten Ordnungen unphysikalische negative Werte für die Wärmekapazität bei noch kleineren Temperaturen.

Dass das Versagen der Korrektur für die Energie bei kleinen Temperaturen für die Doppelmulde die gleiche Ursache wie für den harmonischen Oszillator hat, ist sehr gut am Temperaturverlauf der Größe D in Abbildung 4.10 zu sehen, die wieder dem Beitrag des Korrekturterms Z_{C1} zur mittleren Energie (2.8) entspricht. Wie für den harmonischen

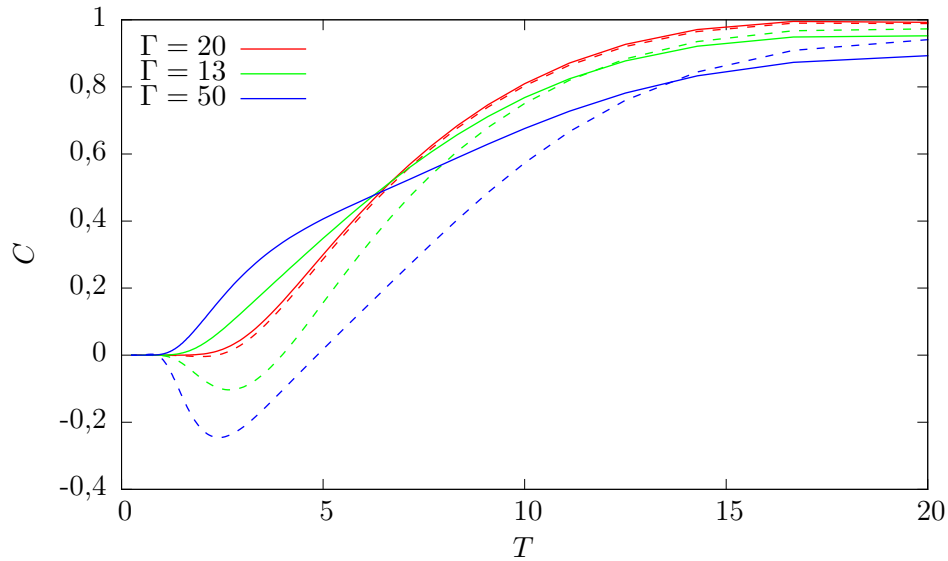


Abbildung 4.9.: Spezifische Wärmekapazität C der Doppelmulde. Für sehr hohe Temperaturen liegen die Werte der ersten Ordnungen (gestrichelte Linien) noch nah beieinander, aber schon für Temperaturen kleiner als $T = 12$ für $\Gamma = 13$ und $T = 14$ für $\Gamma = 50$ liegen die nullten Ordnungen (durchgezogene Linien) näher an der guten Näherung $\Gamma = 20$. Wie schon für den harmonischen Oszillator aus Abbildung 4.4 zeigt sich an der Wärmekapazität das Scheitern der Korrektur, insbesondere da die erste Ordnung für sehr kleine Temperaturen unphysikalische negative Werte liefert.

Oszillator in Abbildung 4.5 steigt D mit sinkender Temperatur erst an und fällt für kleine Temperaturen steil auf null ab, wobei das Maximum von D , wie das Minimum der ersten Ordnung der Energie, für die Doppelmulde bei etwas höheren Temperaturen auftreten als beim harmonischen Oszillator.

Dass D für $\Gamma = 13$ und $\Gamma = 50$ im Fall $T \rightarrow 0$ wieder ansteigt, ist ein numerischer Effekt. Die τ' -Integration, die das Programm numerisch ausführt, konvergiert, wie schon für den harmonischen Oszillator, bei kleinen Temperaturen nur mit sehr vielen Stützstellen gegen das eigentliche Ergebnis dieser Integration. Dieses Verhalten der Integration wird in Abbildung 4.11 ersichtlich, in der der Verlauf von D bei kleinen Temperaturen für verschiedene Werte der Anzahl der Stützstellen N in der τ' -Integration dargestellt ist. Wie man in der Abbildung sieht, wird der Verlauf von D bei Temperaturen kleiner $T = 1$ immer flacher, je mehr Stützstellen verwendet werden. Die in dieser Arbeit verwendeten 8000 Stützstellen entsprechen einer Programmlaufzeit von ungefähr zwei Stunden. Die damit erhaltenen Ergebnisse sind hinreichend genau, um alle in dieser Arbeit angestrebten Aussagen treffen zu können. Mit höherem numerischen Aufwand ließen sich beliebige quantitative Genauigkeiten erzielen.

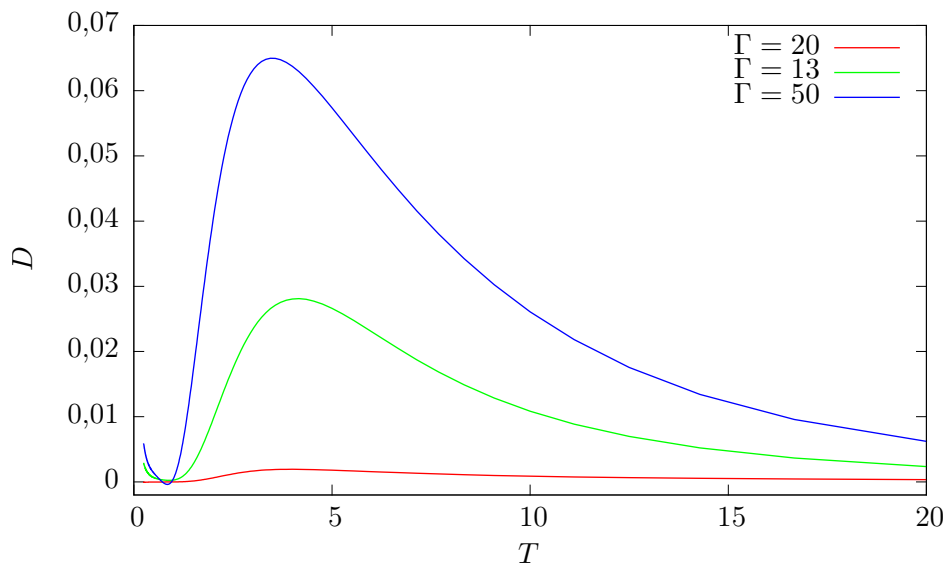


Abbildung 4.10.: Beitrag D der Korrektur zur ersten Ordnung der Energie nach Gleichung (2.37) für die Doppelmulde. Wie für den harmonischen Oszillator aus Abbildung 4.5 steigt D mit sinkender Temperatur erwartungsgemäß an und geht für $T \rightarrow 0$ ebenfalls gegen null, anstatt wie für den Argon-Cluster in Abbildung 2.2 zu divergieren. Für sehr kleine Temperaturen sind die numerischen Werte nicht auskonvergiert, wodurch der falsche Eindruck entsteht, D würde für $T \rightarrow 0$ wieder ansteigen (siehe Text).

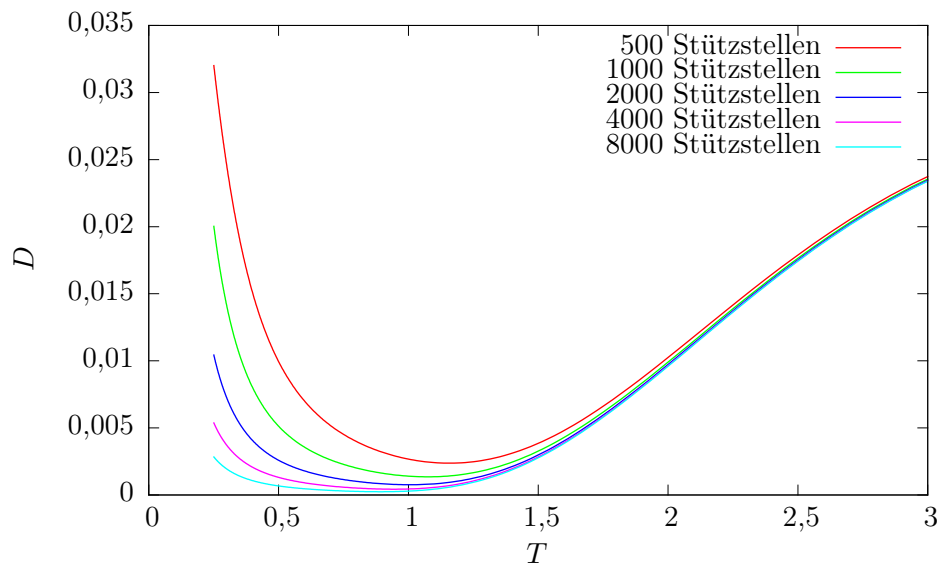


Abbildung 4.11.: Differenz D nach Gleichung (2.37) für die Doppelmulde ($\Gamma = 13$) bei kleinen Temperaturen für verschiedene Anzahlen an Stützstellen der τ' -Integration in Gleichung (3.30). Für Temperaturen kleiner $T = 1$ ist D stark von der Anzahl der Stützstellen abhängig, wobei mehr Stützstellen einen flacheren Verlauf zur Folge haben. Auch für 8000 Stützstellen ist D allerdings noch nicht auskonvergiert. Das Verhalten belegt jedoch eindeutig, dass das scheinbare Divergieren für $T \rightarrow 0$ allein auf numerische Effekte zurückzuführen ist.

4.3. Interpretation der Ergebnisse

Die beiden einfachen eindimensionalen Systeme zeigen eindeutig, dass die Ergebnisse der nullten Ordnung der „frozen Gaussian approximation“ für niedrige Temperaturen durch die Korrektur erster Ordnung nicht mehr verbessert werden können. Wie für die mittlere Energie des Ar₃-Clusters aus Abbildung 2.1 liefern die nullte und die erste Ordnung der „frozen Gaussian approximation“ auch jeweils für den harmonischen Oszillator in Abbildung 4.3 und die Doppelmulde in Abbildung 4.8 bei sehr niedrigen Temperaturen die selben (falschen) Energiewerte. Mit den Ergebnissen des Argon-Clusters allein konnte allerdings noch nicht eindeutig identifiziert werden, was dieses Verhalten hervorruft. Die Konvergenz des Clusters mit neun Freiheitsgraden ist eine extreme numerische Herausforderung und es konnte nicht geklärt werden, ob womöglich nur ein numerisches Problem die Ursache für das Scheitern der Korrektur in diesem System ist. Anhand der Ergebnisse des harmonischen Oszillators und der Doppelmulde zeigt sich allerdings, dass es sich beim Versagen der Korrektur für sehr kleine Temperaturen um eine fundamentale Eigenschaft der Reihendarstellung (2.30) des Boltzmann-Operators handeln muss: Vor allem, dass für $T \rightarrow 0$ der Beitrag der Korrektur zur Energie D in den Abbildungen 4.5 und 4.10 plötzlich gegen 0 geht, anstatt wie erwartet zu divergieren, ist ein klares Indiz dafür, dass die Störungsreihe des Boltzmann-Operators für große Imaginärzeiten grundsätzlich nicht mehr gegen den exakten Boltzmann-Operator konvergiert.

Auch wenn nur die nullte und erste Ordnung dieser Reihe betrachtet wurden, kann nicht davon ausgegangen werden, dass die höheren Ordnungen die Reihe für $T \rightarrow 0$ bzw. $\tau \rightarrow \infty$ zur Konvergenz bringen würden, da sie mit der Rekursionsformel (2.31) berechnet werden, in die nur die vorherige Ordnung und der Korrekturoperator multiplikativ eingehen. Wieso der relative Beitrag der Korrektur zur Zustandssumme Z_{C1}/Z_0 und die Größe D für den Argon-Cluster [6] für $T \rightarrow 0$ trotzdem zu divergieren scheinen, muss zwar noch näher untersucht werden, aber eine mögliche Erklärung wäre, dass diese beiden Größen erst konstant werden und das in dieser Arbeit gefundene Verhalten zeigen, wenn Temperaturen kleiner der niedrigsten von Cartarius und Pollak untersuchten Temperatur $T = 1$ K einbezogen werden. Es wäre auch möglich, dass die numerischen Ergebnisse des rechenaufwendigen Systems für niedrige Temperaturen das eigentliche Verhalten der „frozen Gaussian approximation“ nicht mehr gut wiedergeben.

Obwohl die Reihendarstellung des Boltzmann-Operators für sehr kleine Temperaturen nicht mehr konvergiert, kann sie trotzdem ein nützliches Werkzeug für die Beschreibung von Prozessen sein, die bei etwas höheren Temperaturen auftreten. Bei den beiden untersuchten Systemen war schon die erste Ordnung der Reihe sehr gut in der Lage für höhere Temperaturen die Abweichung der nullten Ordnung zum exakten Ergebnis auszugleichen. Außerdem kann an der Größe der Korrektur gesehen werden, wie gut oder schlecht der Breitenparameter Γ gewählt ist, um möglichst nah an der exakten Lösung zu sein.

Leider kann die Temperatur, ab der die Korrektur nicht mehr nützlich ist, für jedes System anders sein und es ist nicht möglich, im Voraus ein eindeutiges Kriterium zu

finden, wann die Reihe konvergiert. Ein gutes Maß ist das in den Abbildungen 4.2 und 4.7 dargestellte Verhältnis Z_{C1}/Z_0 . Wenn es den Wert 1 überschreitet, ist die Korrektur erster Ordnung größer als die nullte Ordnung. Spätestens dann ist die Aussage der semiklassischen Näherung in Zweifel zu ziehen. Dieses Maß für die Qualität des Ansatzes erhält man jedoch erst nach der Berechnung der Korrektur. Die Ergebnisse des harmonischen Oszillators deuten allerdings an, dass die Reihe erst dann nicht mehr konvergiert, wenn sich das System mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit im Grundzustand befindet, also insbesondere keine physikalisch interessanten Effekte wie strukturelle Transformationen oder Phasenübergänge zu erwarten sind.

Für den harmonischen Oszillator kann man den Quotienten Q aus der Summe der Besetzungswahrscheinlichkeiten der angeregten Zustände $W(n)$, $n \neq 0$ und des Grundzustands $W(0)$ analytisch berechnen (Rechnung in Anhang A):

$$Q \equiv \sum_{n=1}^{\infty} \frac{W(n)}{W(0)} = \frac{\exp(-\hbar\omega\beta)}{1 - \exp(-\hbar\omega\beta)} \quad (4.2)$$

Dieses Verhältnis ist in Abbildung 4.12 für die Werte der numerischen Berechnung dargestellt. Durch den direkten Vergleich mit dem Beitrag der Korrektur zur Energie D in Abbildung 4.5 sieht man, dass D mit fallender Temperatur erst dann gegen null geht, wenn das Verhältnis der Besetzungswahrscheinlichkeiten Q verschwindend klein ist, also wenn sich das System mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit ausschließlich im Grundzustand befindet. Könnte ein solcher Zusammenhang zwischen der Besetzungswahrscheinlichkeit und dem Versagen der Korrektur auch für andere Systeme nachgewiesen werden, würde das bedeuten, dass die Störungsreihe erst für so tiefe Temperaturen nicht mehr konvergiert, bei denen keine wichtigen thermodynamischen Prozesse mehr ablaufen.

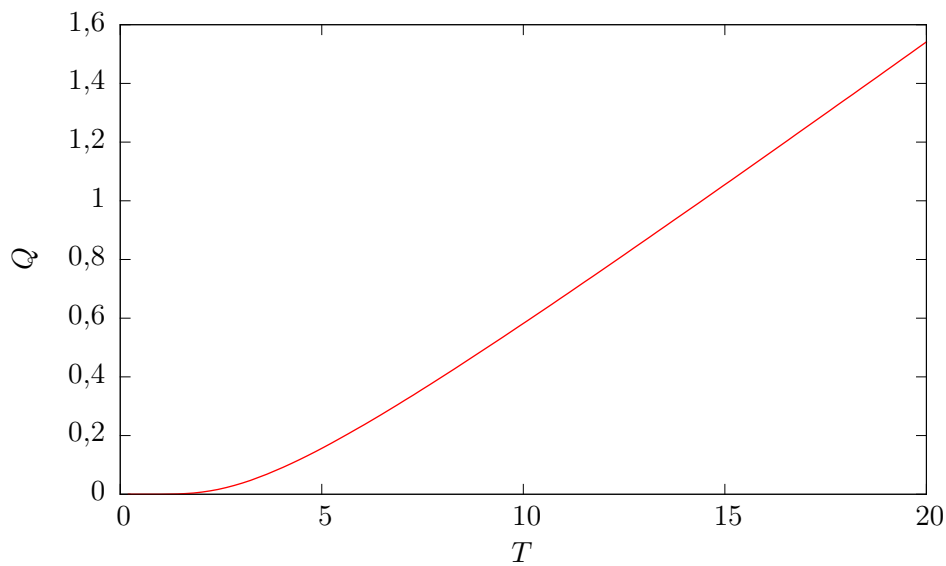


Abbildung 4.12.: Verhältnis Q der Besetzungswahrscheinlichkeiten der angeregten Zustände zur Besetzungswahrscheinlichkeit des Grundzustands. Für Temperaturen kleiner als ungefähr $T = 2$, bei denen die Größe D in Abbildung 4.5 gegen null geht und damit die Reihendarstellung des Boltzmannoperators nicht mehr konvergiert, ist Q verschwindend klein, also das System mit hoher Wahrscheinlichkeit ausschließlich im Grundzustand.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Bachelorarbeit war die Untersuchung des Konvergenzverhaltens einer semiklassischen Näherung des Boltzmann-Operators, der „frozen Gaussian approximation“, für tiefe Temperaturen. Bei diesen werden quantenmechanische Effekte wichtig und die Qualität einer semiklassischen Näherung nimmt üblicherweise ab. Dies kann durch eine von Pollak und Mitarbeitern entwickelte Störungsreihe abgefangen werden [3, 4]. Allerdings konnte deren Konvergenzverhalten auch durch eine erste Untersuchung von Cartarius und Pollak [6] noch nicht endgültig geklärt werden.

Zu Beginn der Arbeit wurde die Reihendarstellung der „frozen Gaussian approximation“ des Boltzmann-Operators eingeführt. Durch die Herleitung expliziter Ausdrücke für die Ortsdarstellungen der nullten Ordnung dieser Reihe und des Korrekturoperators wurde die Basis geschaffen, diese Näherung anhand des harmonischen Oszillators und der Doppelmulde zu untersuchen. Diese Untersuchung einfacher eindimensionaler Systeme wurde durch die Ergebnisse von Cartarius und Pollak [6] motiviert, die die „frozen Gaussian approximation“ auf einen Cluster aus drei Argonatomen angewandt haben. Für dieses System versagte die Korrektur erster Ordnung für niedrigen Temperaturen, sodass die nullte und erste Ordnung der Reihe für $T \rightarrow 0$ die selben Werte für die mittlere Energie lieferten, wie in Abbildung 2.1 zu sehen ist. Da am numerisch aufwendigen mehrdimensionalen Ar_3 -Cluster die Ursachen dieses Verhaltens nicht abschließend geklärt werden konnten, sollte an den in dieser Arbeit betrachteten eindimensionalen Systemen der Frage nachgegangen werden, ob das Versagen der Korrektur eine grundlegende Eigenschaft der mit dem Korrekturoperator formulierten Reihendarstellung des Boltzmann-Operators ist, und erörtert werden, inwiefern die Nützlichkeit der Reihendarstellung dadurch beeinträchtigt wird.

Für den harmonischen Oszillator konnten zum Vergleich mit den Ergebnissen der „frozen Gaussian approximation“ analytische Ausdrücke für die betrachteten thermodynamischen Größen gefunden werden. Anschließend wurden sowohl für den harmonischen Oszillator als auch für die Doppelmulde Wege entwickelt, die „frozen Gaussian approximation“ numerisch effektiv auszuwerten. Dazu wurden die Bewegungsgleichungen (2.20) und die Ortsintegrationen in der nullten Ordnung der Zustandssumme (2.26) sowie im Korrekturterm (3.17) analytisch gelöst. Auf diesem Weg wurde der für die Numerik verbleibende Anteil so stark wie möglich reduziert. Trotzdem war es für die Auswertung der Korrektur erster Ordnung im Fall der Doppelmulde unerlässlich, das Numerikprogramm für eine Massiv-Parallelrechnung in der CUDA-Technologie zu implementieren. Dies ermöglichte eine verlässliche Konvergenz aller in dieser Arbeit benötigten Werte.

Die numerischen Ergebnisse zeigen, dass das bereits für den Argon-Cluster beob-

achtete Versagen der Korrektur erster Ordnung für $T \rightarrow 0$ auch für den harmonischen Oszillator (Abbildung 4.3) und die Doppelmulde (Abbildung 4.8) auftritt. Die erste Ordnung lieferte wieder die selbe, vom Breitenparameter Γ abhängige Nullpunktsenergie wie die nullte Ordnung. Besonders gut konnten die Probleme der ersten Ordnung der Reihe an der spezifischen Wärmekapazität in den Abbildungen 4.4 und 4.9 gesehen werden. Für sehr kleine Temperaturen lieferte die erste Ordnung sogar unphysikalische negative Werte.

Zentral für die Beantwortung der Frage, warum die Korrektur erster Ordnung für kleine Temperaturen versagt, war der Temperaturverlauf der Differenz D nach Gleichung (2.37) in den Abbildungen 4.5 und 4.10, mit der der Beitrag des Korrekturterms Z_{C1} zur Energie erster Ordnung bemessen wird. Obwohl die Korrektur mit fallender Temperatur einen immer größeren Beitrag zur Energie leisten sollte, da die semiklassische Näherung für kleine Temperaturen die quantenmechanische Realität immer schlechter repräsentiert, fällt D im Fall $T \rightarrow 0$ für beide untersuchten Systeme auf null ab. Daraus konnte geschlossen werden, dass die Reihendarstellung der „frozen Gaussian approximation“ für kleine Temperaturen (also für große Imaginärzeiten τ) grundsätzlich nicht mehr gegen den exakten Boltzmann-Operator konvergiert und die Korrektur deshalb keine Verbesserung der nullten Ordnung mehr darstellt. Im Gegensatz zum Ar_3 -Cluster konnten bei den in dieser Arbeit betrachteten Systemen numerische Fehler oder eine fehlende Konvergenz ausgeschlossen werden. Beim Argon-Cluster fällt auf, dass der Wert von D nicht wie bei den hier beobachteten eindimensionalen Systemen auf null abfällt, wenn sich die Temperatur dem Nullpunkt nähert. Möglicherweise handelt es sich dabei um ein numerisches Problem oder es wurden nicht ausreichend tiefe Temperaturen betrachtet, um das in dieser Arbeit gefundene Verhalten beobachten zu können.

Die numerischen Ergebnisse des harmonischen Oszillators und der Doppelmulde zeigten allerdings auch, dass die Korrektur für höhere Temperaturen zu sehr guten Werten für die mittlere Energie führt. Durch eine Untersuchung des Verhältnisses der Besetzungswahrscheinlichkeit der angeregten Zustände des harmonischen Oszillators zum Grundzustand in Abbildung 4.12 konnte gezeigt werden, dass sich zumindest der harmonische Oszillator für Temperaturen, bei denen die Korrektur zusammenbricht, mit hoher Wahrscheinlichkeit ausschließlich im Grundzustand befindet und damit bei diesen Temperaturen keine interessanten Phänomene wie Phasenübergänge mehr zu beobachten sind.

Ob die Reihendarstellung des Boltzmann-Operators für jedes System erst dann nicht mehr konvergiert, wenn sie sich vor allem im Grundzustand befinden, muss allerdings noch untersucht werden. Die Ergebnisse des harmonischen Oszillators motivieren aber dazu, weitere Systeme unter diesem Aspekt zu betrachten. Für die Doppelmulde wäre es möglich, das mit angemessenem numerischen Aufwand zu realisieren und auch für das numerisch aufwendigere System des Argon-Clusters könnte es sich lohnen, eine solche Untersuchung durchzuführen.

A. Verhältnis der Besetzungswahrscheinlichkeiten

Die Besetzungswahrscheinlichkeit $W(n)$ eines Zustands der Energie E_n bei der Temperatur T ist proportional zum Boltzmann-Faktor:

$$W(n) \sim \exp(-\beta E_n), \quad \beta = k_B T \quad (\text{A.1})$$

Um ein Maß dafür zu erhalten, wie wahrscheinlich es ist, dass sich das System in einem angeregten Zustand und nicht im Grundzustand befindet, kann man das Verhältnis Q der Summe der Besetzungswahrscheinlichkeiten aller angeregten Zustände Besetzungswahrscheinlichkeit des Grundzustands definieren, wobei sich Q für die Energieniveaus des harmonischen Oszillators $\hbar\omega(n + 1/2)$ einfach berechnen lässt:

$$\begin{aligned} Q &\equiv \frac{\sum_{n=1}^{\infty} W(n)}{W(0)} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} \exp(-\beta E_n)}{\exp(-\beta E_0)} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \exp(\hbar\omega\beta n) - 1 = \frac{1}{1 - \exp(\hbar\omega\beta)} - 1 = \frac{\exp(\hbar\omega\beta)}{1 - \exp(\hbar\omega\beta)} \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Aus diesem einfachen analytischen Ausdruck lässt sich direkt ablesen, ob sich das System bei einer bestimmten Temperatur wahrscheinlich im Grundzustand befindet oder nicht.

Literaturverzeichnis

- [1] Eric J. Heller. Frozen Gaussians: A very simple semiclassical approximation. *The Journal of Chemical Physics* 75, 2923–2931 (1981).
- [2] 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).
- [3] Eli Pollak. The semiclassical initial value series representation of the quantum propagator. In: *Quantum Dynamics of Complex Molecular Systems*, herausgegeben von D. A. Micha und I. Burghardt, Nummer 83 in Springer Series in Chemical Physics, Seite 259. Springer, Berlin (2007).
- [4] Dong H. Zhang, Jiushu Shao und Eli Pollak. Frozen Gaussian series representation of the imaginary time propagator theory and numerical tests. *The Journal of Chemical Physics* 131, 044116 (2009).
- [5] Riccardo Conte und Eli Pollak. Comparison between different Gaussian series representations of the imaginary time propagator. *Physical Review E* 81, 036704 (2010).
- [6] 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.
- [7] J. H. Van Vleck. The Correspondence Principle in the Statistical Interpretation of Quantum Mechanics. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 14, 178–188 (1928).
- [8] William H. Miller. Classical S Matrix: Numerical Application to Inelastic Collisions. *The Journal of Chemical Physics* 53, 3578–3587 (1970).
- [9] Pavel Frantsuzov, Arnold Neumaier und Vladimir A. Mandelshtam. Gaussian resolutions for equilibrium density matrices. *Chemical Physics Letters* 381, 117 – 122 (2003).
- [10] 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).

Danksagung

Ich möchte mich beim gesamten ersten physikalischen Institut für die angenehme und offene Atmosphäre bedanken, die ich hier während der letzten vier Monate genießen durfte. Ich danke meinem Prüfer Herrn Professor Günter Wunner für die Chance, meine Bachelorarbeit an diesem Institut schreiben zu dürfen. Besonders herzlich möchte ich mich bei Herrn Dr. Holger Cartarius bedanken, der durch sein großes Engagement und zahlreiche motivierende Anregungen maßgeblich am Erfolg dieser Arbeit beteiligt war. Weiter möchte ich mich bei meinen Eltern Kornelia Stysch und Albrecht Bühler und meiner Großmutter Barbara Stysch für ihr Vertrauen und ihre finanzielle Unterstützung während der letzten drei Jahre bedanken.

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 2014

Jonathan Stysch