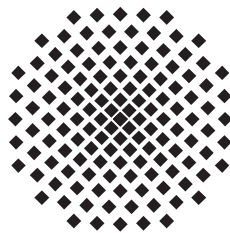


Quantenmechanische und semiklassische Rechnungen für den Boltzmann-Operator bei niedrigen Temperaturen

Bachelorarbeit von
Patrik Zielinski

02. April 2015

Prüfer: Priv.-Doz. Dr. Holger Cartarius



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

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Motivation und Einführung in das Thema	1
1.2. Aufbau der Arbeit	2
2. Grundlagen	3
2.1. Quantenmechanische Zeitentwicklung	3
2.2. Statistische Quantenmechanik	4
2.3. Semiklassische Näherung über die frozen Gaussian approximation	5
2.4. Der quantenmechanische harmonische Oszillator	8
2.4.1. Quantenmechanische Berechnung des harmonischen Oszillators	8
2.4.2. Semiklassische Berechnung des harmonischen Oszillators	10
2.5. Das Doppelmuldenpotential	13
2.5.1. Eigenschaften des Doppelmuldenpotentials	13
2.5.2. Semiklassische Berechnung des Doppelmuldenpotentials	14
3. Numerische Berechnung der Doppelmulde	17
3.1. Struktur des Programms	17
3.2. Resultate der numerischen Rechnungen	20
3.2.1. Wellenfunktionen der Doppelmulde	20
3.2.2. Thermodynamische Eigenschaften der Doppelmulde bei tiefen Temperaturen	21
4. Ergebnisdiskussion	27
5. Zusammenfassung und Ausblick	31
A. Das Runge-Kutta-Verfahren	33
B. Das Newton-Verfahren	35
Literaturverzeichnis	37
Danksagung	39

1. Einleitung

1.1. Motivation und Einführung in das Thema

In der statistischen Quantenmechanik wird das Verhalten eines sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Systems über den Boltzmann-Operator $\exp(-\beta\hat{H})$ untersucht. Durch Bilden der Spur erhält man aus dem Boltzmann-Operator die kanonische Zustandssumme, aus dieser lassen sich alle thermodynamischen Potentiale und einfache Größen herleiten. In dieser Arbeit werden insbesondere die mittlere Energie und die Wärmekapazität untersucht.

Um Systeme mit vielen Freiheitsgraden analysieren zu können, werden semiklassische Näherungen [1–3] benötigt. Heller [4] fand mit der „frozen Gaussian approximation“ eine semiklassische Näherung des quantenmechanischen Propagators (Zeitentwicklungsoperator) $\exp(-i\hat{H}t/\hbar)$. Durch Einführen einer Imaginärzeit $t = -i\hbar\beta$ lässt sich der Propagator in den Boltzmann-Operator überführen, wodurch dieser mit der „frozen Gaussian approximation“ genähert werden kann. Pollak und Mitarbeiter [5, 6] fanden heraus, dass die „frozen Gaussian approximation“ die nullte Ordnung der Reihendarstellung des Propagators ist. Um die Näherung zu verbessern, führten sie einen Korrekturoperator ein, mit dessen Hilfe sich die höheren Ordnungen der Reihe berechnen lassen.

Bei der Untersuchung eines Cluster, das aus drei Argonatomen bestand, wurde von Cartarius und Pollak [7] diese Näherung verwendet. Sie fanden heraus, dass die erste Ordnung der Reihendarstellung bei hohen Temperaturen die besseren Werte lieferte als die nullte Ordnung. Die erste Ordnung näherte sich aber bei tiefen Temperaturen unerwartet der nullten Ordnung zu. Wodurch die erste Ordnung keine Verbesserung der Reihe darstellt. Da unter anderem bei diesem rechenaufwendigen System numerische Probleme nicht ausgeschlossen werden können, konnte keine Erklärung für dieses Verhalten gefunden werden.

Um numerische Probleme auszuschließen und um zu zeigen, dass die Reihendarstellung für niedrige Temperaturen nicht mehr gegen den ungenäherten Boltzmann-Operator konvergiert, hat Stysch in seiner Bachelorarbeit [8] die einfachen eindimensionalen Systeme des harmonische Oszillators und der Doppelmulde untersucht. Der harmonische Oszillator eignet sich hierfür besonders gut, da die „frozen Gaussian approximation“ für einen bestimmten Breitenparameter Γ die exakte quantenmechanische Lösung ergibt, was es erlaubt, die Stärke der Korrektur beliebig einzustellen. Damit Besonderheiten in der Konvergenz des harmonischen Oszillators ausgeschlossen werden können, wurde das Doppelmuldenpotential untersucht. Stysch konnte durch Berechnen der mittleren Ener-

gie und der Wärmekapazität zeigen, dass das Versagen der Korrektur erster Ordnung bei tiefen Temperaturen eine Eigenschaft der „frozen Gaussian approximation“ ist. Es offenbarte sich jedoch die Frage, ob die „frozen Gaussian approximation“ erst dann nicht mehr konvergiert wenn sich das untersuchte System im Grundzustand befindet.

In dieser Arbeit soll deshalb gezeigt werden, dass sich die Doppelmulde bei den Temperaturen, in denen die „frozen Gaussian approximation“ versagt, im Grundzustand befindet. Dazu wird die Schrödingergleichung des Doppelmuldenpotentials für die ersten 16 Zustände numerisch gelöst. Anschließend wird mit diesen Energieeigenwerten die exakte Zustandssumme aufgestellt und daraus die mittlere Energie bestimmt. Diese wird mit den Ergebnissen der semiklassischen Näherung, welche mit einem Breitenparameter $\Gamma = 20$ berechnet wurden, verglichen. Ferner wird die quantenmechanische Wärmekapazität der Doppelmulde bestimmt und mit der „frozen Gaussian approximation“ verglichen.

1.2. Aufbau der Arbeit

Im zweiten Kapitel werden zuerst die benötigten Grundlagen der Quantenmechanik und der statistischen Quantenmechanik erklärt. Anschließend werden die semiklassische „frozen Gaussian approximation“ und der Korrekturoperator erster Ordnung hergeleitet. Als nächstes werden die thermodynamischen Eigenschaften des harmonischen Oszillators einmal quantenmechanisch und einmal semiklassisch berechnet. Wobei die Ergebnisse der semiklassischen Rechnung von Stysch zusammengefasst werden. Danach werden die Eigenschaften der Doppelmulde erörtert und die Ergebnisse der semiklassischen Berechnung beschrieben.

Das dritte Kapitel befasst sich mit dem Aufbau des Numerikprogramms zum lösen des quantenmechanischen Doppelmuldenpotentials. Ein besonderes Augenmerk wird auf die dabei auftretenden Herausforderungen gelegt und es wird eine größtmögliche Automatisierung der Suche nach den korrekten Wellenfunktionen diskutiert. Zusätzlich werden die Ergebnisse der numerischen Berechnung mit denen der semiklassischen verglichen.

Im vierten Kapitel werden die Ergebnisse diskutiert.

2. Grundlagen

2.1. Quantenmechanische Zeitentwicklung

In der (nichtrelativistischen) Quantenmechanik werden Systeme mithilfe der Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (2.1)$$

untersucht. Dabei ist \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum, \hat{H} der Hamiltonoperator und $|\psi(t)\rangle$ der Zustandsvektor im Hilbertraum. In der Ortsdarstellung lautet die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \psi(\vec{r}, t) \quad (2.2)$$

mit der Wellenfunktion $\psi(\vec{r}, t)$. Der Hamiltonoperator lautet dann für ein Teilchen mit der Masse m

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}, t) \quad (2.3)$$

wobei Δ der Laplace-Operator und $V(\vec{r}, t)$ ein skalares Potential ist. Die durch Lösen der Schrödinger-Gleichung erhaltene Wellenfunktion muss normierbar sein, d.h. die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen im gesamten Raum zu finden, ist eins,

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r = 1. \quad (2.4)$$

Ein weiterer wichtiger Operator ist der Zeitentwicklungsoperator (Propagator). Dieser wird verwendet, um zu untersuchen, wie sich ein quantenmechanischer Zustand mit der Zeit ändert. Für einen zeitunabhängigen Hamiltonoperator besitzt er die Form

$$\hat{U}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t-t_0)}. \quad (2.5)$$

Für Systeme mit vielen Freiheitsgraden lässt sich dieser Operator nur mit erheblichem numerischen Aufwand lösen. Durch semiklassische Näherungen kann dieser Aufwand erheblich reduziert werden. Heller [4] fand die „frozen Gaussian approximation“, welche auf Feynmans Pfadintegraldarstellung des Zeitentwicklungsoperators beruht. Diese Näherung lautet

$$\hat{K}(t) = \int \frac{d\vec{p}d\vec{q}}{(2\pi\hbar)^N} \exp\left(\frac{i}{\hbar} S(\vec{p}, \vec{q}, t)\right) |g(\vec{p}, \vec{q}, t)\rangle \langle g(\vec{p}, \vec{q}, t)|. \quad (2.6)$$

Das Integral geht dabei über den gesamten Phasenraum und definiert in diesem die Startpunkte der Dynamik des kohärenten Zustands $|g(\vec{p}, \vec{q}, t)\rangle$. Die Funktion $S(\vec{p}, \vec{q}, t)$ beschreibt die klassische Wirkung entlang eines Pfades und berücksichtigt die Endlichkeit der Gauß-Funktion. Die Ortsdarstellungen der kohärenten Zustände $|g(\vec{p}, \vec{q}, t)\rangle$ sind durch

$$\langle x|g(\vec{p}, \vec{q}, t)\rangle = \left(\frac{\det(\mathbf{\Gamma})}{\pi^N}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{1}{2}(\vec{x} - \vec{q}(t))^T \mathbf{\Gamma}(\vec{x} - \vec{q}(t)) + \frac{i}{\hbar}\vec{p}(t)^T(\vec{x} - \vec{q}(t))\right) \quad (2.7)$$

gegeben. Die Breite der Gauß-Funktionen wird über die zeitunabhängige $N \times N$ -Matrix $\mathbf{\Gamma}$ festgelegt. Dabei ist N die Anzahl der Freiheitsgrade.

2.2. Statistische Quantenmechanik

In der statistischen Quantenmechanik wird die Zustandssumme eines thermodynamischen kanonischen Ensembles über die Spur des Boltzmann-Operators,

$$Z(\beta) = \text{Sp}\left(e^{-\beta\hat{H}}\right), \quad (2.8)$$

berechnet. Dabei ist β der Kehrwert aus der Temperatur und der Boltzmann-Konstanten, also $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Das kanonische Ensemble zeichnet sich durch ein konstantes Volumen und eine konstante Teilchenzahl aus. Zudem befindet sich das Ensemble in einem makroskopischen Wärmebad, mit dem es Wärmeenergie so austauscht, so dass es sich im thermischen Gleichgewicht mit diesem befindet. Mit Hilfe die Zustandssumme aus Gl. (2.8) können alle thermodynamischen Größen und Potentiale des Systems ermittelt werden. Der Erwartungswert der Energie ergibt sich aus

$$E(\beta) = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln(Z(\beta)). \quad (2.9)$$

Leitet man diesen nach der Temperatur ab, erhält man die Wärmekapazität

$$C(T) = \frac{\partial}{\partial T} E(T). \quad (2.10)$$

Eine weitere wichtige thermodynamische Größe ist die Besetzungswahrscheinlichkeit,

$$P_n(T) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n}. \quad (2.11)$$

Dabei ist Z die Zustandssumme und E_n der Energieeigenwert des n -ten Zustands. Zusätzlich lässt sich der Boltzmann-Operator durch Einführen der imaginären Zeit $t = -i\hbar\beta$ auf die Form des Zeitentwicklungsoperators transformieren

$$\hat{K}(\beta) = e^{-\beta\hat{H}} \hat{=} e^{-\frac{it}{\hbar}\hat{H}}, \quad (2.12)$$

wodurch dieser über die „frozen Gaussian approximation“ genähert werden kann. Diese Näherung bietet sich besonders für tiefe Temperaturen an, da hier sehr hohe Imaginärzeiten herrschen und der Operator Gl. (2.12) sehr schnell auf Null abfällt.

2.3. Semiklassische Näherung über die frozen Gaussian approximation

Die Herleitung der „frozen Gaussian approximation“ folgt der Darstellung aus [9]. Um eine explizite Form der „frozen Gaussian approximation“ für die Imaginärzeit zu finden, wird zunächst der Korrekturoperator

$$\hat{C} |g(\vec{p}, \vec{q}, 0)\rangle := -\frac{\partial}{\partial \tau} \hat{K}_0 |g(\vec{p}, \vec{q}, 0)\rangle - \hat{H} |g(\vec{p}, \vec{q}, 0)\rangle \quad (2.13)$$

definiert. Dabei ist $\hat{K}_0 |g(\vec{p}, \vec{q}, 0)\rangle$ die Anwendung des genäherten, semiklassischen Propagators \hat{K}_0 auf einen kohärenten Zustand $|g(\vec{p}, \vec{q}, 0)\rangle$. Über die Ordnungen des Korrekturoperators ist es möglich, den Boltzmann-Operator als Reihe darzustellen. Dabei soll die „frozen Gaussian approximation“ die Nullte Ordnung dieser Reihe sein. Um die höheren Ordnungen berechnen zu können, wird nach einer Rekursionsformel gesucht.

Zu diesem Zweck betrachtet man den genäherten Boltzmann-Operator, der die Gleichung

$$-\frac{\partial}{\partial \tau} \hat{K}_0(\tau) = \hat{H} \hat{K}_0(\tau) + \hat{C}(\tau), \quad \hat{K}_0(0) = \mathbf{1}, \quad \hat{C}(0) = 0. \quad (2.14)$$

erfüllt. Mithilfe des ungenäherten Boltzmann-Operators lautet die Lösung von Gl. (2.14)

$$\hat{K}_0(\tau) = \hat{K}(\tau) - \int_0^\tau d\tau' \hat{K}(\tau - \tau') \hat{C}(\tau'). \quad (2.15)$$

Setzt man die Reihendarstellung des Boltzmann-Operators

$$\hat{K}(\tau) = \sum_{i=0}^{\infty} \hat{K}_i(\tau), \quad \hat{K}_i(\tau) \sim \hat{C}^i \quad (2.16)$$

in Gl. (2.15) ein, ergibt sich die gesuchte Rekursionsformel,

$$\hat{K}_{i+1}(\tau) = \int_0^\tau d\tau' \hat{K}_i(\tau - \tau') \hat{C}(\tau'). \quad (2.17)$$

Als nächstes wird, um die Darstellung der Nullten Ordnung zu finden, die relative Abweichung in Ortsdarstellung über

$$\frac{\langle \vec{x} | \hat{C} |g(\vec{p}, \vec{q}, 0)\rangle}{\langle \vec{x} | \hat{K}_0 |g(\vec{p}, \vec{q}, 0)\rangle} = \frac{-\partial_\tau f(\vec{p}, \vec{q}, \tau) \langle \vec{x} | g(\vec{p}, \vec{q}, \tau) \rangle - \hat{H} f(\vec{p}, \vec{q}, \tau) \langle \vec{x} | g(\vec{p}, \vec{q}, \tau) \rangle}{f(\vec{p}, \vec{q}, \tau) \langle \vec{x} | g(\vec{p}, \vec{q}, \tau) \rangle} \quad (2.18)$$

berechnet. Hierbei ist die Funktion $f(\vec{x}, \vec{q}, \tau)$ ein Maß für die Anwendung des semiklassischen Operators. Sie fließt über die Gleichung

$$\hat{K}_0 |g(\vec{p}, \vec{q}, 0)\rangle := f(\vec{p}, \vec{q}, \tau) |g(\vec{p}, \vec{q}, \tau)\rangle \quad (2.19)$$

2. Grundlagen

in Gl. (2.14) ein. Unter Verwendung des Hamiltonoperators Gl. (2.3) und der Ortsdarstellung der kohärenten Zustände Gl. (2.7) ist die relative Abweichung durch

$$\begin{aligned}
\frac{\langle \vec{x} | \hat{C} | g(\vec{p}, \vec{q}, 0) \rangle}{\langle \vec{x} | \hat{K}_0 | g(\vec{p}, \vec{q}, 0) \rangle} &= -\frac{\partial \ln(f(\tau))}{\partial \tau} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \vec{q}(\tau)^T}{\partial \tau} \mathbf{\Gamma} [\vec{x} - \vec{q}(\tau)] + [\vec{x} - \vec{q}(\tau)]^T \mathbf{\Gamma} \frac{\partial \vec{q}(\tau)}{\partial \tau} \right) \\
&\quad - \frac{1}{2} \vec{p}(\tau)^T \vec{p}(\tau) + \frac{i}{\hbar} \vec{p}(\tau) \frac{\partial \vec{q}(\tau)}{\partial \tau} - V(\vec{x}) - \frac{i}{\hbar} \frac{\partial \vec{p}(\tau)}{\partial \tau} [\vec{x} - \vec{q}(\tau)] \\
&\quad - \frac{\hbar^2}{2} (\text{Sp}(\mathbf{\Gamma}) - [\vec{x} - \vec{q}(\tau)]^T \mathbf{\Gamma}^2 [\vec{x} - \vec{q}(\tau)]) \\
&\quad - \frac{i\hbar}{2} (\vec{p}(\tau)^T \mathbf{\Gamma} [\vec{x} - \vec{q}(\tau)] + [\vec{x} - \vec{q}(\tau)]^T \mathbf{\Gamma} \vec{p}(\tau)) := g(\vec{x})
\end{aligned} \tag{2.20}$$

gegeben. Um einen Ausdruck für die noch unbekannte Funktion $f(\tau)$ und letztendlich eine gute Näherung des Propagators zu finden, bildet man das gaußsche Mittel

$$\langle g(\vec{q}) \rangle = \frac{|\det(\mathbf{\Gamma})|^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{N}{2}}} \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{x} \exp([\vec{x} - \vec{q}(\tau)]^T \mathbf{\Gamma} [\vec{x} - \vec{q}(\tau)]) g(\vec{x}) \stackrel{!}{=} 0 \tag{2.21}$$

und fordert, dass die relative Abweichung über einen kohärenten Zustand im Mittel verschwindet. Die Funktion $f(\tau)$ hat dann die Form

$$f(\tau) = \exp \left(- \int_0^\tau d\tau' \left[\frac{1}{2} \vec{p}(\tau')^T \vec{p}(\tau') + \langle V(\vec{q}) \rangle + \frac{\hbar^2}{4} \text{Sp}(\mathbf{\Gamma}) + \frac{i}{\hbar} \vec{p}(\tau') \frac{\partial \vec{q}(\tau')}{\partial \tau'} \right] \right). \tag{2.22}$$

Im Anschluss daran werden mithilfe der reellen und imaginären Terme, die linear in $(\vec{x} - \vec{q}(\tau))$ in Gl. (2.20) sind, die Bewegungsgleichungen für $\vec{p}(\tau)$ und $\vec{q}(\tau)$ aufgestellt. Das funktioniert, weil diese Terme im Gaußintegral verschwinden und dadurch auch nicht in Gl. (2.21) berücksichtigt werden. Zuvor wird das Potential $V(\vec{x})$ über das gaußsche Mittel genähert,

$$V(\vec{x}) = \langle V(\vec{q}) \rangle + \langle \nabla V(\vec{q}) \rangle [\vec{x} - \vec{q}(\tau)] + \mathcal{O}([\vec{x} - \vec{q}(\tau)]^2). \tag{2.23}$$

Die beiden Bewegungsgleichungen sind schließlich

$$\frac{\partial \vec{p}(\tau)}{\partial \tau} = -\hbar^2 \mathbf{\Gamma} \vec{p}(\tau) \tag{2.24}$$

und

$$\frac{\partial \vec{q}(\tau)}{\partial \tau} = -\mathbf{\Gamma}^{-1} \langle \nabla V(\vec{q}) \rangle. \tag{2.25}$$

Die Lösung der Impulsbewegungsgleichung ist

$$\vec{p}(\tau) = \exp(-\hbar^2 \mathbf{\Gamma} \tau) \vec{p}(0). \tag{2.26}$$

Um die Darstellung der „frozen Gaussian approximation“ zu bestimmen, definiert man eine hermitesche Form \hat{K} [10, 11] der Näherung K_0

$$\hat{K}(2\tau) = K_0(\tau)K_0^\dagger(\tau) \quad (2.27)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\vec{p}d\vec{q}}{(2\pi\hbar)^N} K_0(\tau) |g(\vec{p}, \vec{q}, 0)\rangle \langle g(\vec{p}, \vec{q}, 0)| K_0^\dagger(\tau) \quad (2.28)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\vec{p}d\vec{q}}{(2\pi\hbar)^N} \exp(-2\tilde{S}(\tau)) |g(\vec{p}, \vec{q}, 0)\rangle \langle g(\vec{p}, \vec{q}, 0)| \quad (2.29)$$

und integriert über den Phasenraum. Die Funktion \tilde{S} lautet mit den Gleichungen (2.19) und (2.22)

$$\tilde{S} = \int_0^\tau d\tau' \left[\frac{1}{2} \vec{p}(\tau')^T \vec{p}(\tau') + \langle V(\vec{q}(\tau')) \rangle + \frac{\hbar^2}{4} \text{Sp}(\mathbf{\Gamma}) \right], \quad (2.30)$$

sie entspricht dabei einer Wirkung, ähnlich wie $S(\vec{p}, \vec{q}, t)$ in Gl. (2.6). Mit der Lösung der Impulsbewegungsgleichung Gl. (2.26) und der Gl. (2.7) kann das Impulsintegral in Gl. (2.29) gelöst werden. Nach dem Integrieren über die Impulsstartwerte lautet die „frozen Gaussian approximation“, \hat{K}_{FG} in Ortsdarstellung:

$$\begin{aligned} \langle \vec{x}' | \hat{K}_{FG}(\tau) | \vec{x} \rangle &= \det(\mathbf{\Gamma}) \exp\left(-\frac{\hbar^2}{4} \text{Sp}(\mathbf{\Gamma})\tau\right) \sqrt{\det(2(\mathbf{1} - \exp(-\hbar^2\mathbf{\Gamma}\tau))^{-1})} \\ &\quad \cdot \exp\left(-\frac{1}{4}(\vec{x}' - \vec{x})^T \mathbf{\Gamma} (\tanh(\hbar^2\mathbf{\Gamma}\tau/2))^{-1} (\vec{x}' - \vec{x})\right) \quad (2.31) \\ &\cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\vec{q}}{(2\pi)^{N/2}} \exp\left(-2 \int_0^{\tau/2} d\tau' \langle V(\vec{q}(\tau')) \rangle - (\vec{x} - \vec{q}(\tau'/2))^T \mathbf{\Gamma} (\vec{x} - \vec{q}(\tau'/2))\right) \end{aligned}$$

mit $\vec{x} = (\vec{x} + \vec{x}')/2$. Benutzt man diese Gleichung als nullte Ordnung ($\hat{K}_{FG} \hat{=} \hat{K}_0$) der Reihendarstellung, dann lautet der Korrekturoperator in der Ortsdarstellung

$$\begin{aligned} \langle \vec{x}' | \hat{C}_{FG}(\tau) | \vec{x} \rangle &= \langle \vec{x}' | \left(-\frac{\partial}{\partial \tau} - \hat{H}\right) \hat{K}_{FG}(\tau) | \vec{x} \rangle = \det(\mathbf{\Gamma}) \exp\left(-\frac{\hbar^2}{4} \text{Sp}(\mathbf{\Gamma})\tau\right) \\ &\quad \cdot \sqrt{\det(2(\mathbf{1} - \exp(-\hbar^2\mathbf{\Gamma}\tau))^{-1})} \exp\left(-\frac{1}{4}(\vec{x}' - \vec{x})^T \mathbf{\Gamma} (\tanh(\hbar^2\mathbf{\Gamma}\tau/2))^{-1} (\vec{x}' - \vec{x})\right) \\ &\quad \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\vec{q}}{(2\pi)^{N/2}} \Delta V(\vec{x}', \vec{x}, \vec{q}(\tau/2)) \\ &\quad \cdot \exp\left(-2 \int_0^{\tau/2} d\tau' \langle V(\vec{q}(\tau')) \rangle - (\vec{x} - \vec{q}(\tau'/2))^T \mathbf{\Gamma} (\vec{x} - \vec{q}(\tau'/2))\right). \quad (2.32) \end{aligned}$$

Dabei ist

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

der Energiedifferenz-Operator. Eine ausführliche Herleitung findet man in [9]. Die erste Näherung der Zustandssumme erhält man durch das Berechnen der Spur nach Gl. (2.8),

$$\begin{aligned} Z_{FG}(\tau) &= \text{Sp}(\hat{K}_{FG}(\tau)) \\ &= \sqrt{\det(\mathbf{\Gamma})} \exp\left(-\frac{\hbar^2}{4} \text{Sp}(\mathbf{\Gamma}) \tau\right) \sqrt{\det(2(\mathbf{1} - \exp(-\hbar^2 \mathbf{\Gamma} \tau))^{-1})} \\ &\cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\vec{q}}{(2\pi)^{N/2}} \exp\left(-2 \int_0^{\tau/2} d\tau' \langle V(\vec{q}(\tau')) \rangle\right). \end{aligned} \quad (2.33)$$

Diese Gleichung lässt sich durch Integration über die Anfangsorte \vec{q} der klassischen Bahnen und durch die Zeitintegration τ lösen.

2.4. Der quantenmechanische harmonische Oszillator

Da der harmonische Oszillator ein einfaches und exakt lösbares Problem ist, bietet sich dieser als Vergleichsrechnung zwischen semiklassischer Näherung und bekannten exakten Resultaten an. In diesem Abschnitt werden die thermodynamischen Eigenschaften des harmonischen Oszillators einmal quantenmechanisch und einmal semiklassisch über die „frozen Gaussian approximation“ berechnet. Die semiklassische Auswertung orientiert sich an der Bachelorarbeit von Jonathan Stysch [8].

2.4.1. Quantenmechanische Berechnung des harmonischen Oszillators

Der eindimensionale harmonische Oszillator wird durch den Hamiltonoperator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad (2.34)$$

beschrieben, wobei $\frac{1}{2} m \omega^2 x^2$ das Potential des Oszillators ist. Die stationäre (zeitunabhängige) Schrödingergleichung lautet

$$E_n \psi_n(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_n(x) + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \psi_n(x) \quad (2.35)$$

und die Energieeigenwerte sind durch

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2) \quad (2.36)$$

gegeben. Durch Lösen der Schrödingergleichung erhält man die Wellenfunktionen

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n(x) e^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2} \quad (2.37)$$

mit den Hermite-Polynomen $H_n(x)$. Sie lauten:

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}. \quad (2.38)$$

Der Index n gibt die Zustandsniveaus des harmonischen Oszilators an. Die Wellenfunktion des Grundzustandes ($n = 0$) erhält man aus Gl. (2.37) mit Gl. (2.38),

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} H_0(x) e^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2} = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2}. \quad (2.39)$$

Man erkennt, dass sie die Form einer Gauß-Kurve besitzt.

Die thermodynamischen Eigenschaften lassen sich mithilfe der Zustandssumme aus Gl. (2.8) und der Energieeigenwerte nach Gl. (2.36) berechnen:

$$\begin{aligned} Z(\beta) &= \text{Sp} \left(e^{-\beta\hat{H}} \right) = \sum_{n=0}^{\infty} \langle n | \exp(-\beta\hat{H}) | n \rangle \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta\hbar\omega(n + 1/2)) = \frac{\exp(-\beta\hbar\omega/2)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} = \frac{1}{2\sinh(\beta\hbar\omega/2)} \end{aligned} \quad (2.40)$$

Der Erwartungswert der Energie lässt sich durch Gl. (2.9) bestimmen:

$$E(\beta) = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln(Z(\beta)) = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp(-\beta\hbar\omega) - 1}, \quad (2.41)$$

mit $\beta = \frac{1}{K_B T}$ wird der Erwartungswert zu

$$E(T) = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right) - 1}. \quad (2.42)$$

Nun lässt sich aus dem Erwartungswert der Energie, durch Ableiten nach der Temperatur, die Wärmekapazität angeben,

$$C(T) = \frac{\partial}{\partial T} E(T) = \frac{\hbar^2\omega^2}{2k_B T^2 \sinh^2\left(\frac{\hbar\omega k_B}{2T}\right)}. \quad (2.43)$$

Für tiefe Temperaturen $T \rightarrow 0$ ($\beta \rightarrow \infty$) ergeben sich folgende Grenzwerte:

$$\lim_{T \rightarrow 0} E(T) = \frac{\hbar\omega}{2}, \quad (2.44)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} C(T) = 0 \quad (2.45)$$

Der harmonische Oszillator befindet sich somit für $T \rightarrow 0$ im Grundzustand. Die Grenzwerte für hohe Temperaturen, $T \rightarrow \infty$ ($\beta \rightarrow 0$), lauten:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} E(T) = k_B T, \quad (2.46)$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} C(T) = k_B \quad (2.47)$$

Die Energie und die Wärmekapazität konvergieren also gegen ihren klassischen Wert, was zu erwarten ist, da bei hohen Temperaturen hochangeregte Zustände besetzt sind. Zuletzt wird die Besetzungswahrscheinlichkeit des Grundzustandes $P_0(T)$ berechnet. Mit Gl. (2.40) und Gl. (2.11) lautet diese

$$P_0(T) = 2 \sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) e^{-\frac{E_0}{k_B T}}. \quad (2.48)$$

In Abbildung 2.1 ist die Besetzungswahrscheinlichkeit aufgetragen, wobei die Boltzmann-Konstante, das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum auf eins und $\omega = 16$ gesetzt wurde. Man erkennt, dass sich der Oszillator bis zu einer Temperatur von etwa $T = 3$ im Grundzustand befindet. Mit zunehmender Temperatur fällt die Wahrscheinlichkeit sehr schnell und die höheren Zustände des harmonischen Oszillators werden angeregt.

2.4.2. Semiklassische Berechnung des harmonischen Oszillators

Um die nullte Ordnung der Zustandsumme mithilfe der „frozen Gaussian approximation“ berechnen zu können, muss zuerst das gaußsche Mittel des Potentials ermittelt werden. Anhand Gl. (2.21) ergibt sich in massenskalierten Einheiten das Potential

$$\langle V(\vec{q}) \rangle = \sqrt{\frac{\Gamma}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-\Gamma[x - q(\tau)]^2) V(x) \quad (2.49)$$

$$= \sqrt{\frac{\Gamma}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-\Gamma[x - q(\tau)]^2) \frac{1}{2} \omega^2 x^2 \quad (2.50)$$

$$= \frac{\omega^2}{4\Gamma} [1 + 2\Gamma q(\tau)^2]. \quad (2.51)$$

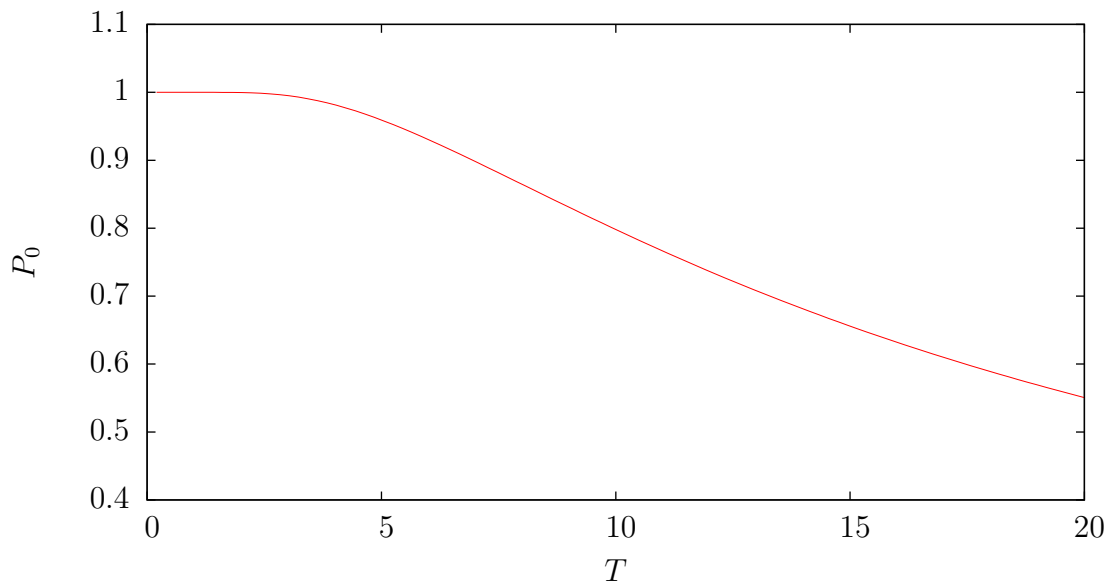


Abbildung 2.1.: Besetzungswahrscheinlichkeit des Grundzustandes in Abhängigkeit der Temperatur für den harmonischen Oszillator. Dabei wurden die Boltzmann-Konstante, das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum auf eins und $\omega = 16$ gesetzt. Mit steigender Temperatur sinkt die Wahrscheinlichkeit, dass sich der harmonische Oszillator im Grundzustand befindet.

Mit diesem Ergebnis lautet die Bewegungsgleichung für $q(\tau)$ (Gl. 2.25)

$$\frac{\partial \vec{q}(\tau)}{\partial \tau} = -\Gamma^{-1} \langle \nabla V(\vec{q}) \rangle \quad (2.52)$$

$$= -\frac{\omega^2}{4\Gamma^2} \frac{\partial}{\partial q} [1 + 2\Gamma q(\tau)^2] \quad (2.53)$$

$$= -\frac{\omega^2 q(\tau)}{\Gamma}. \quad (2.54)$$

Die allgemeine Lösung ist durch

$$q(\tau) = q_0 e^{-\frac{\omega^2}{\Gamma}\tau} \quad (2.55)$$

gegeben. Jetzt kann die nullte Ordnung der Zustandssumme berechnet werden

$$Z_0(\tau) = \frac{\sqrt{\Gamma} e^{(-\frac{\hbar^2}{4}\Gamma\tau)}}{\sqrt{2\pi(1 - \exp(-\hbar^2\Gamma\tau))^{-1}}} \int_{-\infty}^{\infty} dq_0 \exp\left(-2 \int_0^{\tau/2} d\tau' \langle V(\vec{q}(\tau')) \rangle\right). \quad (2.56)$$

Dazu wird zunächst die τ' Integration durchgeführt,

$$\int_0^{\tau/2} d\tau' \langle V(\vec{q}(\tau')) \rangle = \frac{\omega^2\tau}{8\Gamma} + \frac{q_0^2\Gamma}{4} \left(1 - \exp\left(\frac{\omega^2\tau}{\Gamma}\right)\right). \quad (2.57)$$

Im Anschluss daran wird über die Anfangswerte q_0 integriert,

$$Z_0(\tau) = \frac{\sqrt{\Gamma} e^{(-\frac{\hbar^2}{4}\Gamma\tau)}}{\sqrt{2\pi(1 - \exp(-\hbar^2\Gamma\tau))^{-1}}} \int_{-\infty}^{\infty} dq_0 \exp\left[\frac{\omega^2\tau}{8\Gamma} + \frac{q_0^2\Gamma}{4} \left(1 - \exp\left(\frac{\omega^2\tau}{\Gamma}\right)\right)\right] \quad (2.58)$$

und ergibt die nullte Ordnung der Zustandssumme,

$$Z_0(\tau) = \frac{\exp\left(-\frac{\tau}{4}(\omega^2/\Gamma + \hbar^2\Gamma)\right)}{\sqrt{(1 - \exp(-\tau\hbar^2/\Gamma))(1 + \exp(-\tau\omega^2/\Gamma)) \tanh(\tau\omega^2/2\Gamma)}}. \quad (2.59)$$

Mithilfe der Reihendarstellung des Boltzmann-Operators Gl. (2.16) und der Rekursionsbeziehung Gl. (2.17) lässt sich die erste Ordnung der Zustandssumme durch

$$Z_1 = \text{Sp}(\hat{K}_0 + \hat{K}_1) = Z_0 + \text{Sp}(\hat{K}_1) \hat{=} Z_0 + Z_{C1}, \quad (2.60)$$

mit

$$Z_{C1} = \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{x} \langle x | \hat{K}_1(\tau) | x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{x} \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{x}' \int_0^{\tau} d\tau' \langle x' | \hat{K}_0(\tau - \tau') | x \rangle \langle x' | \hat{C}(\tau') | x \rangle \quad (2.61)$$

berechnen. Die Integrale in Z_{C1} können nur numerisch gelöst werden [8].

Setzt man für die Breite der Gaußfunktion die Breite der Grundzustandswellenfunktion des harmonischen Oszillators, $\Gamma = \frac{\omega}{\hbar}$ in die Gl. (2.59) und (2.60) ein, dann verschwindet der Korrekturterm Gl. (2.60) und die nullte Ordnung der Zustandssumme ergibt

$$Z_0(\beta) = \frac{1}{2\sinh(\beta\hbar\omega/2)}, \quad (2.62)$$

was der exakten Zustandssumme Gl. (2.40) des harmonischen Oszillators entspricht. Die Stärke der Korrektur lässt sich somit über den Parameter Γ gut kontrollieren. Stysch hat in seiner Bachelorarbeit [8] mithilfe eines C-Programms die Integrale in Gl. (2.60) für drei verschiedene Breitenparameter $\Gamma = 3$, $\Gamma = 10$ und $\Gamma = 20$ berechnet und miteinander verglichen. Dabei entsprach $\Gamma = 10$ der exakten Lösung.

Der Vergleich zeigte, dass für hohe Temperaturen die ersten Ordnungen für $\Gamma = 3$ und $\Gamma = 20$ die exakte Lösung der Zustandssumme, der mittleren Energie und der Wärmekapazität liefern. Bei niedrigen Temperaturen ($T < 20$) stimmten die Werte der ersten Ordnung nie mit der exakten Lösung der Zustandssumme überein, wobei die Werte von $\Gamma = 3$ mehr von der exakten Lösung abwichen als die Werte von $\Gamma = 20$. Die aus den jeweiligen Zustandssummen ermittelten mittleren Energien lieferten bei $T = 0$ verschiedene Nullpunktsenergien. Die mittlere Energie der ersten Ordnung von $\Gamma = 3$ und $\Gamma = 20$ besaßen bei $T = 3$ jeweils ein Minimum, was unphysikalisch ist. Die Wärmekapazitäten der ersten Ordnungen weisen bei einer Temperatur von ca. $T = 1$ sogar negative Werte auf. Bei niedrigen Temperaturen liefert die nullte Ordnung bessere Ergebnisse als die erste Ordnung.

Das Versagen der Reihendarstellung des Boltzmann-Operators passiert glücklicherweise in einem Temperaturbereich in dem sich der harmonische Oszillator, nach Abbildung 2.1 im Grundzustand befindet. Da dort keine interessanten physikalischen Phänomene wie Phasenübergänge entstehen, ist das Scheitern der Näherung nicht weiter von Bedeutung.

2.5. Das Doppelmuldenpotential

Im vorigen Abschnitt wurden die thermodynamischen Eigenschaften des harmonischen Oszillators untersucht. Nun werden die Eigenschaften des Doppelmuldenpotentials betrachtet. Dieses Potential ist deshalb interessant, da es das einfachste Potential ist, bei dem es zu einem Tunneleffekt kommt.

2.5.1. Eigenschaften des Doppelmuldenpotentials

Das Potential der Doppelmulde ist durch

$$V(x) = -\frac{m\omega^2 x^2}{2} \left(1 - \frac{x^2}{2x_0^2}\right) + \frac{m\omega^2 x_0^2}{4} \quad (2.63)$$

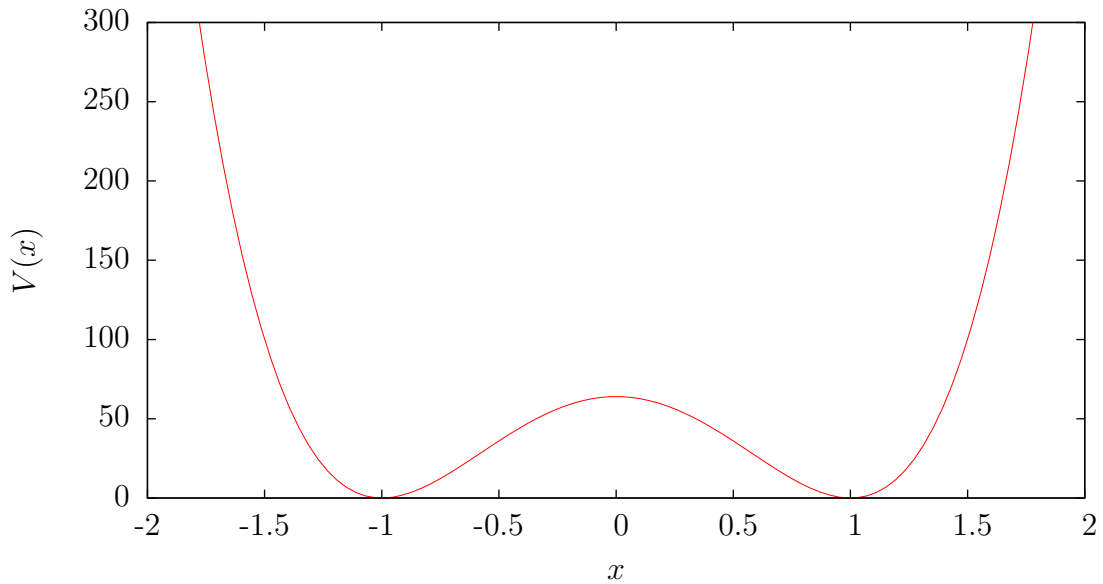


Abbildung 2.2.: Potentialkurve der Doppelmulde nach (2.63) mit $m = 1$, $\omega = 16$ und $x_0 = 1$. Diese entsprechen den verwendeten Werten bei der numerischen Rechnung.

gegeben. Die Positionen der beiden Minima wird über $\pm x_0$ festgelegt. Der Potentialverlauf ist in Abbildung 2.1 für $m = 1$, $\omega = 16$ und $x_0 = 1$ aufgetragen. Durch das lokale Potentialmaximum zwischen den beiden Mulden gibt es, für ausreichend tiefliegende quantenmechanische Zustände, einen Tunneleffekt. Der Einfluss dieser Potentialbarriere nimmt mit steigenden Energiewerten ab und nähert sich den Werten des entsprechenden quartischen Potentials. Für ein Teilchen mit der Masse m , dass sich in dem Doppelmuldenpotential bewegt, lautet die stationäre Schrödingergleichung

$$E_n \psi_n(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_n(x) + \left(-\frac{m\omega^2 x^2}{2} \left(1 - \frac{x^2}{2x_0^2} \right) + \frac{m\omega^2 x_0^2}{4} \right) \psi_n(x) \quad (2.64)$$

mit den gesuchten Wellenfunktionen $\psi_n(x)$ und den Energieeigenwerten E_n . Diese werden numerisch ermittelt.

2.5.2. Semiklassische Berechnung des Doppelmuldenpotentials

Wie zuvor beim harmonischen Oszillator wird zuerst das gaußsche Mittel des massenskalierten Potentials berechnet. Für das gemittelte Doppelmuldenpotential ergibt sich nach

Gl. (2.23)

$$\langle V(\vec{q}) \rangle = \sqrt{\frac{\Gamma}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-\Gamma[x - q(\tau)]^2) V(x) \quad (2.65)$$

$$= \frac{\omega^2}{16x_0^2\Gamma^2} (3 + 4x_0^4\Gamma^2 - 4x_0^2\Gamma + 4\Gamma q^2(\tau)(3 - 2x_0^2\Gamma + \Gamma q^2(\tau))). \quad (2.66)$$

Nach Gl. (2.25) lautet die Bewegungsgleichung für $q(\tau)$

$$\frac{\partial \vec{q}(\tau)}{\partial \tau} = -\Gamma^{-1} \langle \nabla V(\vec{q}) \rangle \quad (2.67)$$

$$= -\frac{\omega^2}{16\Gamma^3} \frac{\partial}{\partial q} (3 + 4x_0^4\Gamma^2 - 4x_0^2\Gamma + 4\Gamma q^2(\tau)(3 - 2x_0^2\Gamma + \Gamma q^2(\tau))) \quad (2.68)$$

$$= \frac{\omega^2 q(\tau)}{\Gamma} \left(1 - \frac{3}{2\Gamma x_0^2} \right) - \frac{\omega}{\Gamma x_0^2} q^3(\tau). \quad (2.69)$$

Die analytische Lösung dieser Bewegungsgleichung wurde von Zhang und Mitarbeiter [9] gefunden und lautet

$$q(\tau) = \frac{B(q_0, \tau)}{\sqrt{B^2(q_0, \tau)A \pm 1}}, \quad (2.70)$$

mit den Konstanten $A = \frac{2\Gamma}{2\Gamma x_0^2 - 3}$ und $B(q_0, \tau) = \frac{q_0}{\sqrt{|Aq_0^2 - 1|}} \exp\left(\frac{\omega^2(1-3/(2\Gamma x_0^2))}{\Gamma} \tau\right)$. Das Pluszeichen gilt für $Aq_0^2 < 1$ und das Minuszeichen entsprechend für $Aq_0^2 \geq 1$. Die nullte und die erste Ordnung müssen bei der Doppelmulde numerisch berechnet werden. Stysch [8] hat die auftretenden Integrale der nullten und ersten Ordnung für die Breitenparameter $\Gamma = 13$, $\Gamma = 20$ und $\Gamma = 50$ numerisch berechnet. Für den Breitenparameter $\Gamma = 20$ haben Zhang und Mitarbeiter [9] nachgewiesen, dass mit diesem Wert für Γ die bestmögliche Näherung an die quantenmechanischen Ergebnisse erreicht wird.

Für hohe Temperaturen konvergieren alle Kurven gegen einen gemeinsamen Verlauf. Das gilt bei der Zustandssumme, der mittleren Energie und der Wärmekapazität. Betrachtet man die Zustandssummen bei tiefen Temperaturen, erkennt man, dass die Kurven für jedes Γ erneut weit auseinander liegen. Die drei Parameter liefern, wie es beim harmonischen Oszillator schon der Fall war, abermals drei verschiedene Nullpunktsenergien. Bei niedrigen Temperaturen liefern alle ersten Ordnungen einen unphysikalischen Verlauf. In Abbildung 2.3 ist dieser für $\Gamma = 20$ aufgetragen. Man erkennt, dass die mittlere Energie bei etwa $T = 2.6$ ein Minimum besitzt. Dieses unphysikalische Verhalten beobachtet man auch im Temperaturverlauf der Wärmekapazität, welche bei tiefen Temperaturen negative Werte besitzt. Der Korrekturoperator versagt für alle gewählten Breitenparameter, wie im Fall des harmonischen Oszillators, bei tiefen Temperaturen.

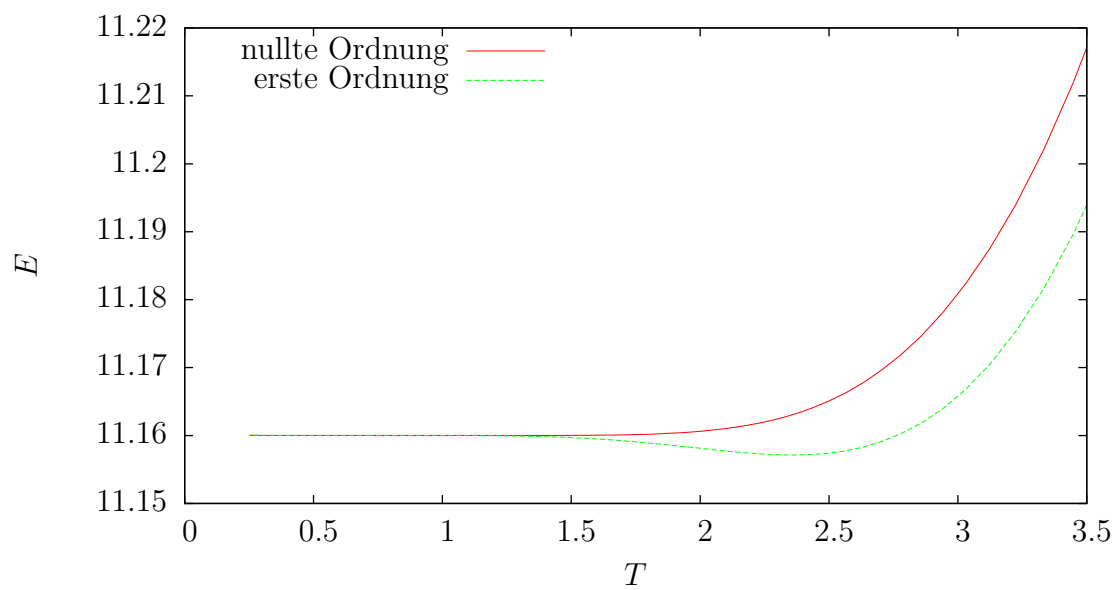


Abbildung 2.3.: Temperaturverlauf der mittleren Energie E im Doppelmuldenpotential berechnet mit dem Breitenparameter $\Gamma = 20$. Die erste Ordnung der semiklassischen Näherung besitzt im Vergleich zur nullten Ordnung einen unphysikalischen Verlauf.

3. Numerische Berechnung der Doppelmulde

3.1. Struktur des Programms

Mit einem Fortran-Programm wurde mithilfe des Runge-Kutta-Verfahrens (siehe Anhang A) die Energieeigenwerte und die Wellenfunktionen der Doppelmulde bestimmt. Zu diesem Zweck wurden das Plancksche Wirkungsquantum \hbar , die Masse m , die Position der Mulden x_0 auf den Wert 1 und ω auf 16 gesetzt. Damit das Runge-Kutta-Verfahren auf die Doppelmulde angewandt werden kann, muss die Gleichung (2.64) in ein Differentialgleichungssystem 1. Ordnung umgeschrieben werden. Es besitzt die folgende Form:

$$\frac{d}{dx}\psi(x) = \Psi(x), \quad (3.1)$$

$$\frac{d}{dx}\Psi(x) = \frac{2m}{\hbar^2} \left(E_n - \frac{m\omega^2 x^2}{2} \left(1 - \frac{x^2}{2x_0^2} \right) + \frac{m\omega^2 x_0^2}{4} \right) \psi(x). \quad (3.2)$$

Damit die exakten Energiewerte bestimmt werden können, benötigt man für das Runge-Kutta-Verfahren die richtigen Anfangswerte. Es bietet sich an, das Runge-Kutta-Verfahren bei $x = 0$ zu beginnen. Daher benötigt man den Wert der Wellenfunktion bei $\psi(x = 0)$, ihre Ableitung an dieser Stelle $\psi'(x = 0)$ und den entsprechenden Energiewert E_n . Diese Werte sind aber nicht bekannt, weswegen man mithilfe des Newtonverfahrens (siehe Anhang B) eine Nullstellensuche durchführt. Um physikalisch sinnvolle Lösungen aus Gl. (3.1) und Gl. (3.2) zu finden, d.h. solche die, wie für gebundene Zustände zu erwarten sind, im Unendlichen auf Null abfallen und normiert sind, schließt man in die Nullstellensuche die Norm der Wellenfunktion mit ein.

Damit die Anfangswerte über die Nullstellensuche gefunden werden können, wird das Differentialgleichungssystem (Gl. (3.1) und (3.2)) zunächst mit beliebigen Anfangswerten über das Runge-Kutta-Verfahren gelöst. Anschließend wird die bestimmte Wellenfunktion mit den gesuchten Randbedingungen abgeglichen, d.h. es wird untersucht ob die Wellenfunktion bei großen Werten von $|x|$ auf Null abfällt und ob sie normiert ist. In der Nullstellensuche werden die Startwerte so lange verändert, bis das gewünschte Ergebnis erhalten wird. Die Wahl der großen Werte $\pm x_{\max}$, bis zu welchen integriert werden soll, stellte sich als kritisch heraus, weil für zu große Werte die Wellenfunktion so nah an Null liegt, dass das Verfahren divergiert. Wie groß $\pm x_{\max}$ letztendlich sein muss, muss aus der Erfahrung gewonnen werden. Den drei unbekanntenen Werten E_n , $\psi(0)$ und $\Psi'(0)$ die in

3. Numerische Berechnung der Doppelmulde

der Nullstellensuche bestimmt werden sollen, stehen die drei Bedingungen $\psi(x_{\max}) = 0$, $\psi(-x_{\max}) = 0$ und $\int_{-x_{\max}}^{x_{\max}} |\psi|^2 = 1$ gegenüber.

Die so erhaltenen Anfangswerte werden jetzt für die richtige Berechnung der exakten Wellenfunktion (auch wieder über das Runge-Kutta-Verfahren) benutzt. Divergiert die Nullstellensuche, liegen die beliebig gewählten Anfangswerte zu weit von einer richtigen Wellenfunktion entfernt, ist die Nullstellensuche erfolgreich gewesen erhält man eine exakte Wellenfunktion, hat aber meist nicht genau den gesuchten Zustand getroffen. Um dieses Problem zu lösen, wird der harmonische Oszillator benutzt.

Zunächst wird die Gleichung (3.2), mit dem Potential des harmonischen Oszillators zu

$$\frac{d}{dx}\Psi(x) = 2E_n + s \left(-\omega^2 x^2 \left(1 - \frac{x^2}{2x_0^2} \right) + \frac{\omega^2 x_0^2}{2} \right) \psi(x) + 2(1-s) \left(\frac{1}{2} \omega^2 x^2 \right) \psi(x) \quad (3.3)$$

modifiziert. Dabei werden die Masse m und die Planck-Konstante \hbar auf 1 gesetzt. Über den Parameter s wird das jeweilige Potential ein- bzw. ausgeschaltet. Als nächstes benötigt man die Startwerte der Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators. Zu diesem Zweck betrachtet man die Hermite-Polynome Gl. (2.38) an der Stelle $x = 0$. Dort gilt

$$H_n(0) = \begin{cases} (-1)^{\frac{n}{2}} \frac{n!}{(n/2)!}, & \text{für gerade } n, \\ 0, & \text{für ungerade } n. \end{cases} \quad (3.4)$$

Zusätzlich besitzt die Ableitung der Hermite-Polynome die Eigenschaft

$$H'_n(x) = 2nH_{n-1}(x). \quad (3.5)$$

Mit dieser Eigenschaft, Gl. (3.4) und Gl. (2.37) lassen sich die Startwerte der Wellenfunktion berechnen. Für gerade n lauten sie

$$\psi_n(0) = \left(\frac{\omega}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} \sqrt{\frac{n!}{2^n}} \left(\frac{1}{(n/2)!} \right) (-1)^{\frac{3}{2}n}, \quad (3.6)$$

$$\frac{d}{dx}\psi_n(x)|_{x=0} = 0, \quad (3.7)$$

und für ungerade n ergibt sich

$$\psi_n(0) = 0, \quad (3.8)$$

$$\frac{d}{dx}\psi_n(x)|_{x=0} = \left(\frac{\omega^3}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \frac{2n(n-1)!}{((n-1)/2)!} (-1)^{\frac{n-1}{2}}. \quad (3.9)$$

Die Energiestartwerte ergeben sich aus Gl. (2.36). Als Nächstes werden die vorher beliebigen Anfangswerte durch die korrekten Werte des harmonischen Oszillators ersetzt.

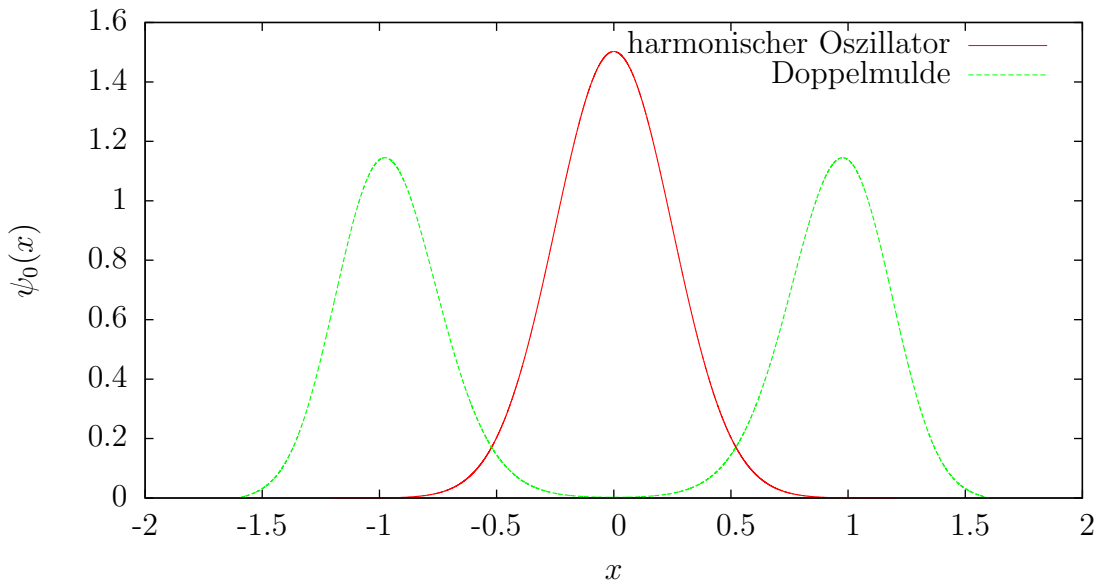


Abbildung 3.1.: Die Grundzustandswellenfunktion des harmonischen Oszillators (durchgezogene Linie) und der Doppelmulde (gestrichelte Linie). Da die Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators schneller auf Null abfallen als die der Doppelmulde, müssen die Integrationsgrenzen $\pm x_{\max}$ bei jedem Schleifendurchlauf angepasst werden. Das gewährleistet, dass die Nullstellensuche konvergiert.

Der Parameter s wird nun über eine Schleife leicht erhöht, d.h. bei jedem Durchlauf wird der Einfluss des Doppelmuldenpotentials in Gl. (3.3) sukzessive stärker, wobei für jeden Schleifendurchlauf die exakte Lösung des Potentials für das gegebene s durch eine Nullstellensuche bestimmt wird. Durch die kleine Änderung in der Gl. (3.3) konvergiert die Nullstellensuche immer gegen die neuen Anfangswerte, welche dann im nächsten Durchlauf als grobe Anfangswerte dienen. Bei ausreichend kleinen Schritten in der Schleife geht der Zustand des harmonischen Oszillators in sein Äquivalent der Doppelmulde mit derselben Quantenzahl über. Im letzten Durchlauf ist $s = 1$ und aus Gl. (3.3) wird Gl. (3.2). Da jetzt die angenommenen Anfangswerte nahe bei den genauen Werten sind, wird nun die richtige Wellenfunktion und der richtige Energieeigenwert ausgegeben. Die Wellenfunktion und der Energieeigenwert entsprechen dem Zustand, welcher die zuvor berechneten Startwerte des harmonischen Oszillators hatte.

Die Werte für $\pm x_{\max}$ können nicht bis zum letzten Schleifendurchlauf übernommen werden. Ein Vergleich zwischen der Grundzustandswellenfunktion des harmonischen Oszillators und der des Doppelmuldenpotential zeigt, warum das nicht funktioniert. In Abbildung 3.1 wurden die Grundzustandswellenfunktionen übereinander aufgetragen. Man stellt fest, dass die Wellenfunktion des harmonischen Oszillators bereits bei den

3. Numerische Berechnung der Doppelmulde

Werten von ca. $x = \pm 1$ auf Null abgefallen ist. Im Vergleich dazu besitzt an diesen Stellen die Wellenfunktion der Doppelmulde ihre Maxima und ist erst bei ca. $x = \pm 1.6$ auf Null abgefallen. Dadurch müssen sich die Werte für $\pm x_{\max}$ mit jedem Schleifendurchlauf ändern. Dazu wurde die Beziehung

$$\bar{x} \hat{=} x_{\max,ho} + (x_{\max,dm} - x_{\max,ho})s \quad (3.10)$$

benutzt. Dabei ist $x_{\max,ho}$ der große x -Wert des harmonischen Oszillators und $x_{\max,dm}$ der große x -Wert des Doppelmuldenpotentials. Für den ersten Schleifendurchlauf ($s = 0$) ist $\bar{x} = x_{\max,ho}$ und für den letzten Durchlauf ($s = 1$) ist $\bar{x} = x_{\max,dm}$. Die beiden Werte müssen aus der Erfahrung gefunden werden. Für energetisch hohe Zustände (ab ca. $n = 7$ müssen $x_{\max,ho}$ und $x_{\max,dm}$ erhöht werden.

3.2. Resultate der numerischen Rechnungen

3.2.1. Wellenfunktionen der Doppelmulde

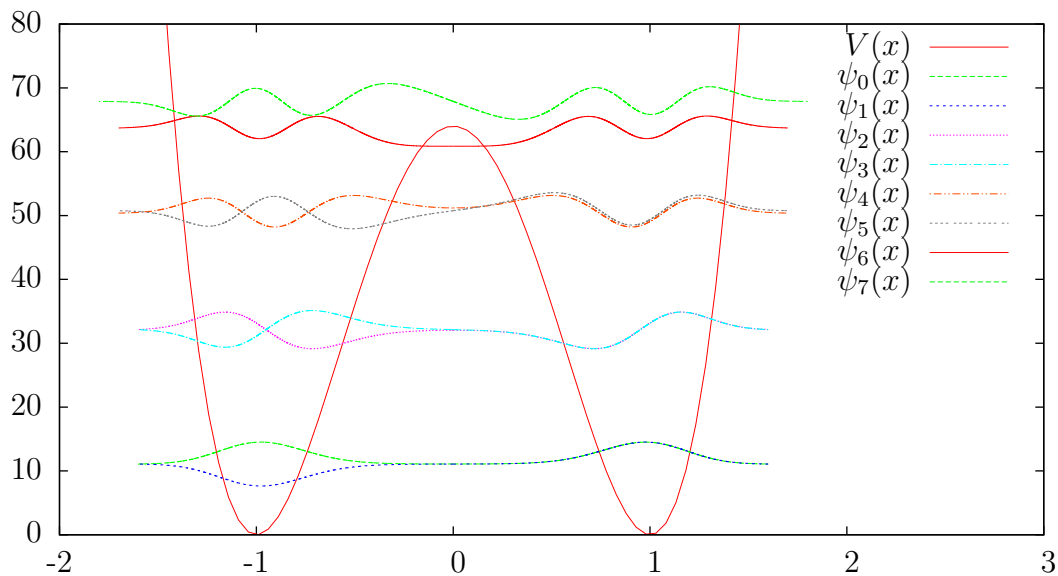


Abbildung 3.2.: Potentialkurve der Doppelmulde mit den ersten acht Wellenfunktionen. Die Energieniveaus einer geraden und ungeraden Wellenfunktion liegen auf Grund des Potentialwalls sehr nah beieinander. Der Tunneleffekt ist auch deutlich zu erkennen.

In Abbildung 3.2 wurden die ersten acht Wellenfunktionen auf ihren Energieniveaus im Doppelmuldenpotential eingezeichnet. Man stellt fest, dass immer eine gerade und

eine ungerade Wellenfunktion nah beieinander sind, z.B. die Wellenfunktion des Grundzustandes und die des ersten angeregten Zustandes. Der Abstand zwischen dem ersten und dem zweiten angeregten Zustand ist um einiges größer als der Abstand zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand. Der dritte angeregte Zustand ist wieder nah bei dem zweiten. Dieses Phänomen entsteht dadurch, dass die Wellenfunktionen der einzelnen Mulden in der Potentialbarriere nicht vollständig auf Null abfallen was einen Tunnelprozess ermöglicht. Dadurch sind die Wellenfunktionen der linken und der rechten Mulde über den Tunneleffekt miteinander gekoppelt, was zur Folge hat, dass immer eine symmetrische und antisymmetrische Lösung nah beinander liegen. Dieser Effekt tritt nur solange auf, bis die Energieniveaus über der Potentialbarriere sind (bei diesem Potential bis $n = 7$).

3.2.2. Thermodynamische Eigenschaften der Doppelmulde bei tiefen Temperaturen

In diesem Abschnitt werden mithilfe der numerisch berechneten Energiewerte der Verlauf der mittleren Energie, sowie die Wärmekapazität bei niedrigen Temperaturen untersucht und mit den Ergebnissen der semiklassischen Rechnung verglichen. Dazu wurden mithilfe des Numerik-Programms die Energieeigenwerte bis $n = 16$ berechnet.

Um die mittlere Energie berechnen zu können, muss zuerst die Zustandssumme mit Gl. (2.8) bestimmt werden. Sie lautet für die ersten 16 Energieeigenwerte

$$Z(\beta) = \text{Sp} \left(e^{-\beta \hat{H}} \right) \approx \sum_{n=0}^{16} e^{-\beta E_n}. \quad (3.11)$$

Mit der Zustandssumme Gl. (3.11) kann jetzt die mittlere Energie über Gl. (2.9) bestimmt werden. Es ergibt sich folgende Relation

$$E(\beta) \approx -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\sum_{n=0}^{16} e^{-\beta E_n} \right) = \frac{\sum_{n=0}^{16} E_n e^{-\beta E_n}}{\sum_{n=0}^{16} e^{-\beta E_n}}. \quad (3.12)$$

Abbildung 3.3 zeigt den Verlauf der mittleren Energie nach Gl. (3.12) und die mittlere Energie aus den semiklassischen Rechnungen. Dabei wurde die Boltzmann-Konstante auf $k_B = 1$ gesetzt und die Ergebnisse der semiklassischen Rechnung wurden mit dem Breitenparameter $\Gamma = 20$ verwendet, da dieser die beste Näherung liefert. Man erkennt, dass die nullte und die erste Ordnung der semiklassischen Näherungen über den quantenmechanischen Verlauf der mittleren Energie liegt. Dabei liegt die erste Ordnung näher an dem quantenmechanischen Verlauf. Mit steigender Temperatur steigt auch der Abstand zwischen den semiklassischen und quantenmechanischen Werten, das war aber zu erwarten, denn für die quantenmechanische mittlere Energie wurden nur die ersten sechzehn Energieniveaus berechnet. Dies ist also ein Effekt des Abschneidens der Energieniveaus und kein physikalisches Resultat. Für $T = 0$ besitzen alle mittleren Energien etwa dieselbe Nullpunktsenergie.

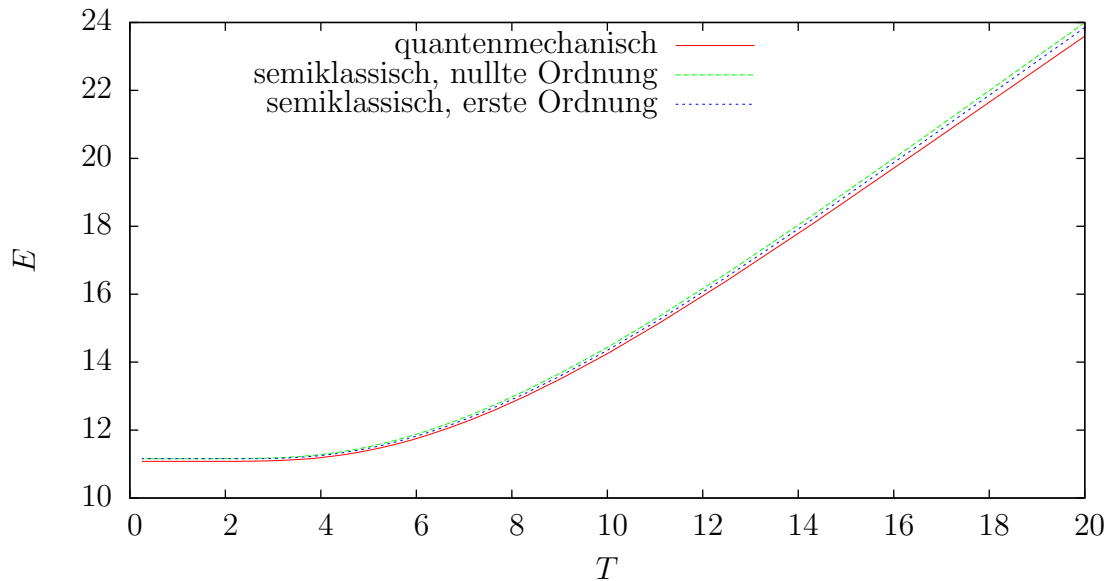


Abbildung 3.3.: Mittlere Energie E der Doppelmulde. Für die quantenmechanische und semiklassische Berechnung wurde die Boltzmann-Konstante k_B auf den Wert 1 gesetzt. Die semiklassische mittlere Energie wurde mit dem Breitenparameter $\Gamma = 20$ von Stysch [8] berechnet.

Um die geringen Abweichung zwischen den semiklassischen und den quantenmechanischen Werten zu verdeutlichen, wurden die relativen Abweichungen zwischen den semiklassischen und den quantenmechanischen Energiewerten über,

$$R = \frac{E_s(T) - E_q(T)}{E_q(T)} \quad (3.13)$$

berechnet und in Abbildung 3.4 über die Temperatur aufgetragen. Dabei sind $E_s(T)$ die semiklassische und $E_q(T)$ die quantenmechanische mittlere Energie. Für Temperaturen kleiner $T = 2$ sind die Abweichungen der nullten und ersten Ordnung zur quantenmechanischen gleich groß. Bei Temperaturen größer $T = 2$ steigt die Abweichung der nullten Ordnung an, wohingehend die der ersten Ordnung erst abfällt und bei einer Temperatur von etwa $T = 4$ ein Minimum besitzt, bevor sie ansteigt.

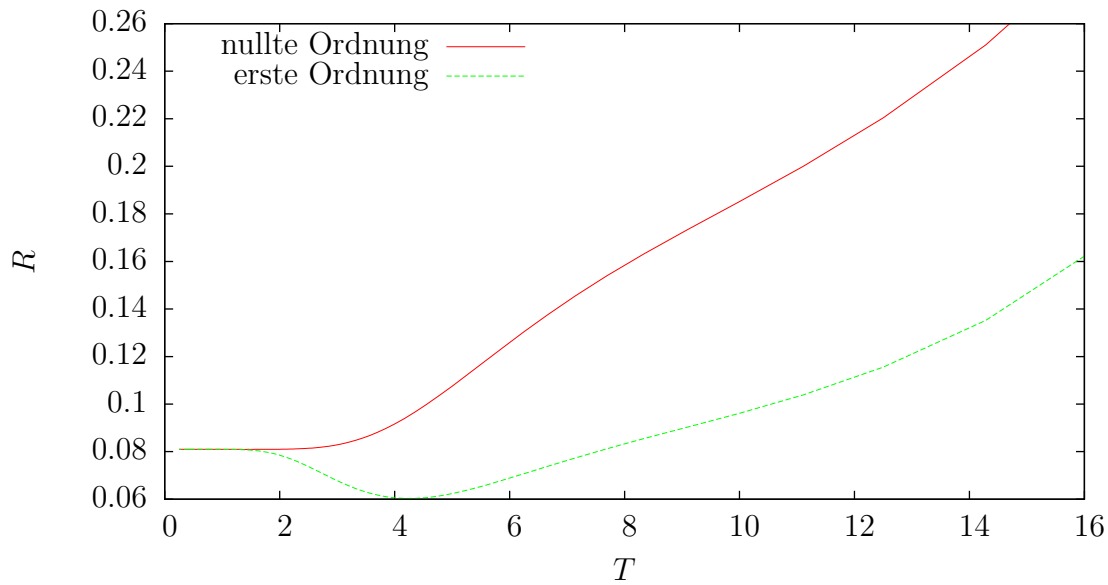


Abbildung 3.4.: Relative Abweichung R zwischen den quantenmechanischen mittleren Energien und den semiklassischen Energien nach Gl. (3.13). Bis zur Temperatur $T = 2$ sind die relativen Abweichungen beider semiklassischen Rechnungen gleich. Steigt die Temperatur an, ist die relative Abweichung der ersten Ordnung immer kleiner als die der nullten Ordnung.

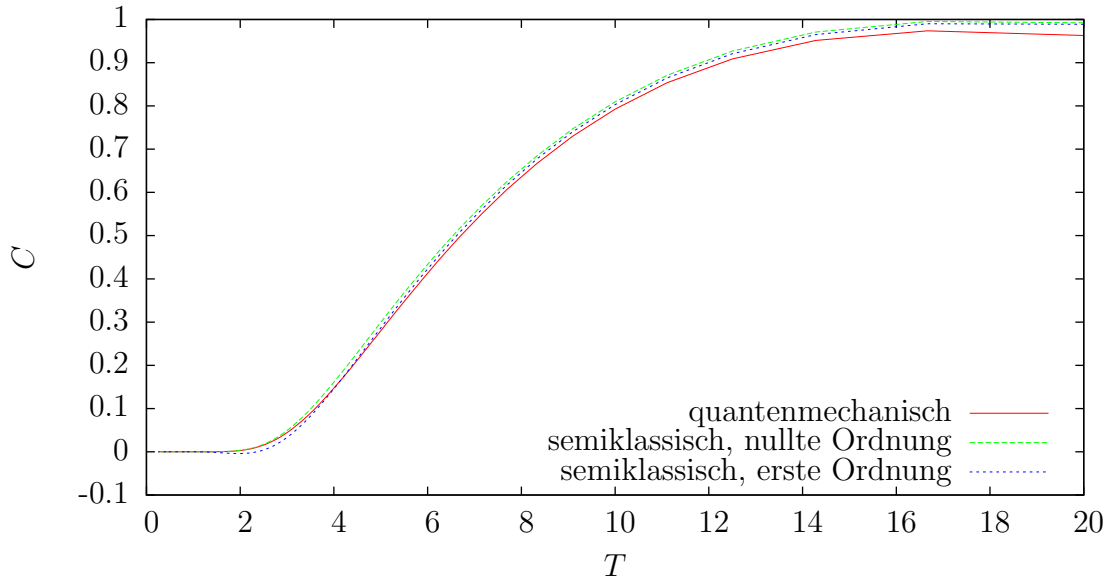


Abbildung 3.5.: Vergleich der aus der semiklassischen und der quantenmechanischen Rechnung erhaltenen Wärmekapazitäten. Für hohe Temperaturen liefert die erste Ordnung die besseren Ergebnisse, diese besitzt bei tiefen Temperaturen eine negative Wärmekapazität.

Abbildung 3.5 zeigen die verschiedenen Wärmekapazitäten. Die nullte und erste Ordnung liegen ab einer Temperatur von ca. $T = 4$ über der quantenmechanischen Wärmekapazität. Wobei die Wärmekapazität der ersten Ordnung näher an der quantenmechanischen liegt. Für Temperaturen kleiner $T = 4$ liegt die erste Ordnung unterhalb der exakten Wärmekapazität und besitzt ab $T = 2.5$ unphysikalische negative Werte bevor sie wieder ansteigt und für $T = 0$ Null wird. Die exakte Wärmekapazität liegt bei niedrigen Temperaturen näher an der nullten Ordnung, für hohe Temperaturen liegen die semiklassischen Kurven weiter von der exakten Kurve entfernt. Das liegt daran, dass die Wärmekapazität über die mittlere Energie und diese aus der Zustandssumme bestimmt wird. Die Zustandssumme besitzt aber nur 16 Energiewerte, was zu den beobachteten Abweichungen bei hohen Temperaturen führt.

Um auch die Abweichungen zwischen den semiklassischen und der quantenmechanischen Wärmekapazität genauer untersuchen zu können, wurden in Abbildung 3.6 die absoluten Abweichungen über der Temperatur aufgetragen. Die absolute Abweichung ist durch

$$A = C_s(T) - C_q(T) \quad (3.14)$$

definiert. Hierbei sind $C_s(T)$ die semiklassischen und $C_q(T)$ die quantenmechanische Wärmekapazität.

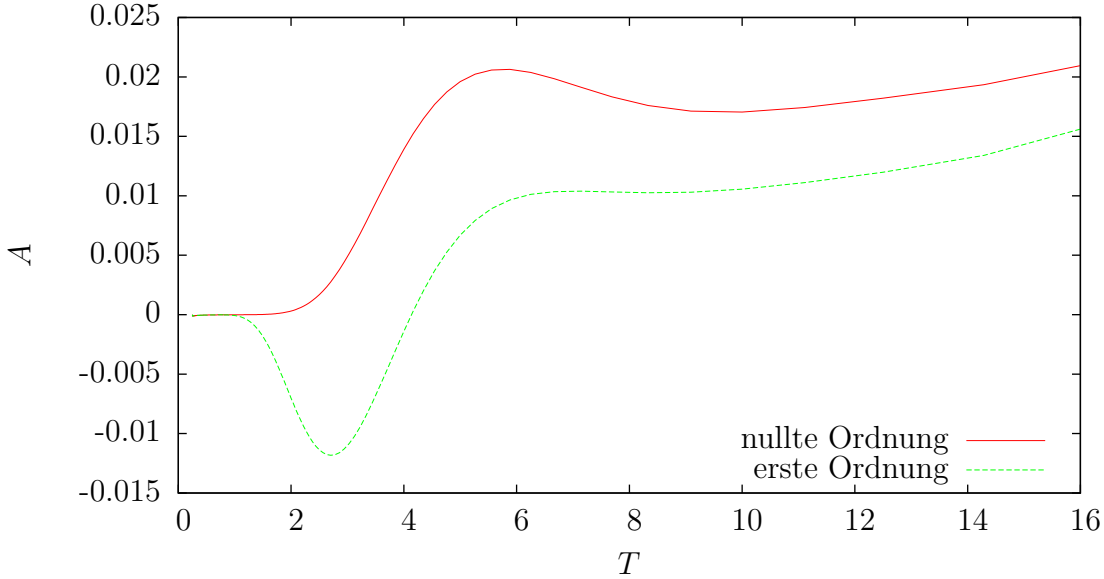


Abbildung 3.6.: Absolute Abweichungen der semiklassischen Wärmekapazitäten zur exakten quantenmechanischen Wärmekapazität. Man sieht deutlich, dass die nullte Ordnung bei tiefen Temperaturen die besseren Werte liefert als die erste Ordnung. Jedoch besitzt die erste Ordnung ab einer Temperatur von ca. $T = 4$ die besseren Ergebnisse.

In Abbildung 3.6 erkennt man deutlicher, dass für hohe Temperaturen ($T > 4$) die erste Ordnung näher an der exakten Lösung liegt. Sie liefert aber im Temperaturbereich von $T = 2$ bis $T = 4$ keine guten Ergebnisse. In diesem Bereich ist die nullte Ordnung die bessere. Unterhalb von $T = 1.6$ liefern beide die exakten Werte $C = 0$. Mithilfe von Gl. (3.7) lässt sich die Besetzungswahrscheinlichkeit des Grundzustands bzw. ersten angeregten Zustands in Abhängigkeit der Temperatur berechnen. Die Wahrscheinlichkeiten sind durch

$$P_{0/1}(T) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_{0/1}} \approx \frac{1}{\sum_{n=0}^{16} e^{-E_n/k_B T}} e^{-E_{0/1}/k_B T} \quad (3.15)$$

gegeben. Dabei ist 0 der Grundzustand und 1 der erste angeregte Zustand. In Abbildung 3.7 sind die Besetzungswahrscheinlichkeiten nach Gl. (3.15) mit $k_B = 1$ dargestellt. Man stellt fest, dass sich die Doppelmulde im Temperaturbereich von $T = 0$ bis etwa $T = 4$ mit $P = 0.5$ im Grundzustand und mit $P = 0.5$ im ersten angeregten Zustand befindet. Für höhere Temperaturen sinken, wie zu erwarten war, die Besetzungswahrscheinlichkeiten dieser beiden Zustände und die der höheren Zustände steigt. Die Korrektur bricht erst bei Temperaturen zusammen, in denen sich die Doppelmulde in einem der nahezu entarteten Zustände befindet.

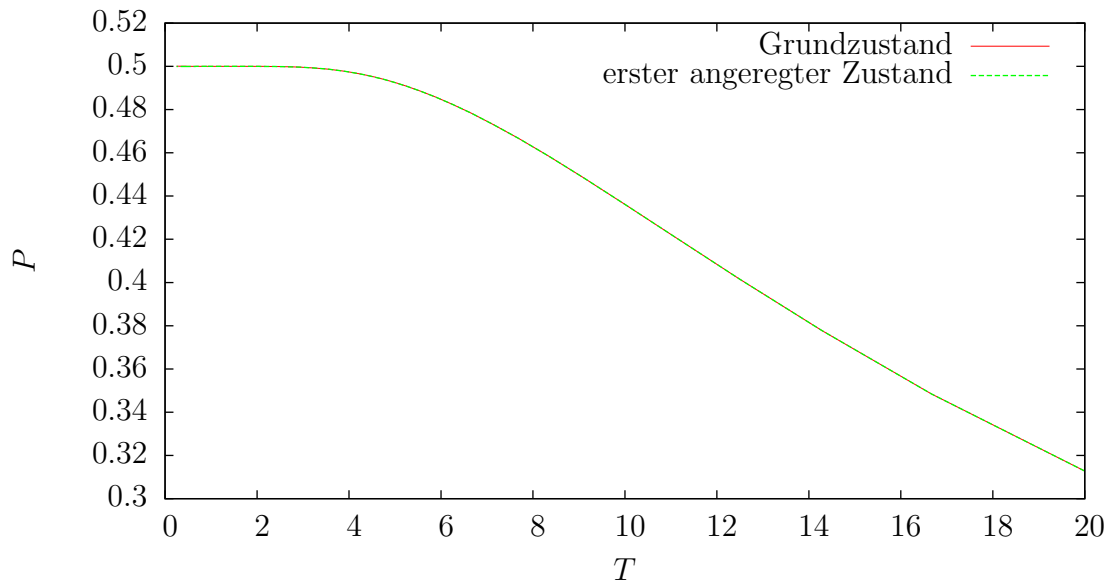


Abbildung 3.7.: Besetzungswahrscheinlichkeit des Grundzustandes und des ersten angeregten Zustandes der Doppelmulde in Abhängigkeit der Temperatur nach Gl. (3.15). Dabei wurde $k_B = 1$ gesetzt. Die Doppelmulde befindet sich in dem Temperaturbereich, bei dem die Reihendarstellung des Boltzmann-Operators versagt, sowohl im Grundzustand als auch im ersten angeregten Zustand, d.h. die Besetzungswahrscheinlichkeit ist bei niedrigen Temperaturen entartet.

4. Ergebnisdiskussion

Die semiklassischen Rechnungen der eindimensionalen Systeme von Jonathan Stysch zeigten, dass die nullte Ordnung der „frozen Gaussian approximation“ bei niedrigen Temperaturen nicht durch die Korrektur erster Ordnung verbessert werden kann. Die exakten thermodynamischen Eigenschaften der Doppelmulde bei tiefen Temperaturen wurden in dieser Arbeit bestimmt und mit den semiklassischen verglichen. Es zeigte sich, dass die semiklassischen Werte, welche mit einem Breitenparameter von $\Gamma = 20$ berechnet wurden, immer etwas über den Werten der quantenmechanischen Rechnung lagen. Nachdem die Temperaturen, bei denen die erste Ordnung die falschen Ergebnisse lieferte, überschritten wurden, trägt die Korrektur erster Ordnung zur Verbesserung der „frozen Gaussian approximation“ bei. Dies zeigt sich anhand der Abbildung 3.4, in der die relative Abweichung der mittleren Energien über die Temperatur aufgetragen ist. Zusätzlich lässt sich die Verbesserung durch den Korrekturterm auch bei der Wärmekapazität zeigen, Abbildung 3.14.

Die semiklassische mittlere Energie und die Wärmekapazität, besitzen trotz des optimal gewählten Breitenparameters $\Gamma = 20$ bei niedrigen Temperaturen unphysikalische Werte. Mithilfe der Gl. (2.11) konnte die Besetzungswahrscheinlichkeit der Grundzustände bestimmt werden.

Für den harmonischen Oszillator konnte diese analytisch über Gl. (2.48) berechnet werden. Es zeigte sich, dass der harmonische Oszillator bis zu einer Temperatur von ca. $T = 3$ im Grundzustand ist. Da dort keine nennenswerte Phänomene auftreten, ist es nicht nachteilig, dass dort die erste Ordnung versagt.

Die Frage, ob sich die Doppelmulde in dem Temperaturbereich, in dem die Näherung nicht konvergiert, im Grundzustand befindet, lässt sich mit Abbildung 3.7 beantworten. Aus der Abbildung geht hervor, dass sich die Doppelmulde bis zu einer Temperatur von etwa $T = 4$ in einem nahezu entartetem Zustand befindet. Somit liegt der Temperaturbereich, in dem die erste Korrektur falsche Ergebnisse liefert, innerhalb des Bereichs der nahezu ausschließlichen Besetzung des Grundzustandes und des ersten angeregten Zustandes. Hier liegt also eine Überlagerung vor, die prinzipiell strukturelle Übergänge ermöglicht. Die Ursache ist der geringe energetische Abstand des ersten angeregten Zustandes zum Grundzustand. Die möglichen Effekte sind zwar nicht vielfältig, jedoch vorhanden.

Eine Aussage darüber, dass die Reihendarstellung des Boltzmann-Operators generell erst in Temperaturbereichen versagt, in denen Systeme sich im Grundzustand befinden, kann somit nicht bestätigt werden, da der Temperaturbereich, in dem die Reihe nicht mehr konvergiert, in jedem System anders ist und sich gegebenenfalls in einem

entarteten Zustand befinden. Aus diesem Grund sind in Abbildung 4.1 die beiden Besetzungswahrscheinlichkeiten aufgetragen. Dabei wurde die Besetzungswahrscheinlichkeit des Grundzustandes und des ersten angeregten Zustandes der Doppelmulde zu einem nahezu entarteten Zustand,

$$P_e(T) = P_0(T) + P_1(T) \quad (4.1)$$

zusammengefasst. Aus Abbildung 4.1 erkennt man, dass die Doppelmulde bei steigender Temperatur sich länger im Zustand P_e befindet als der harmonische Oszillator. Ferner sieht man, dass die Grundzustandsbesetzungswahrscheinlichkeit des harmonischen Oszillators mit steigender Temperatur schneller abfällt als die entartete der Doppelmulde. Die Ursache dafür ist, dass die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand beim Oszillator viel höher ist als bei der Doppelmulde. Abbildung 3.2 zeigt die ersten sieben Wellenfunktionen. Dabei erkennt man deutlich den oben erwähnten geringen Abstand der Energieniveaus. Für Zustände unterhalb der Potentialbarriere liegen immer ein symmetrischer und antisymmetrischen Zustand nah beieinander. Das liegt daran, dass die beiden Wellenfunktionen der jeweiligen Mulde über den Tunneleffekt miteinander gekoppelt sind.

Letztendlich muss bei der Verwendung der Reihendarstellung des Boltzmann-Operators bei niedrigen Temperaturen darauf geachtet werden, dass der Temperaturbereich in dem die Reihe nicht mehr konvergiert, im Temperaturbereich liegt in dem das System sich im Grundzustand oder sich in einem mit diesem entarteten Zustand befindet.

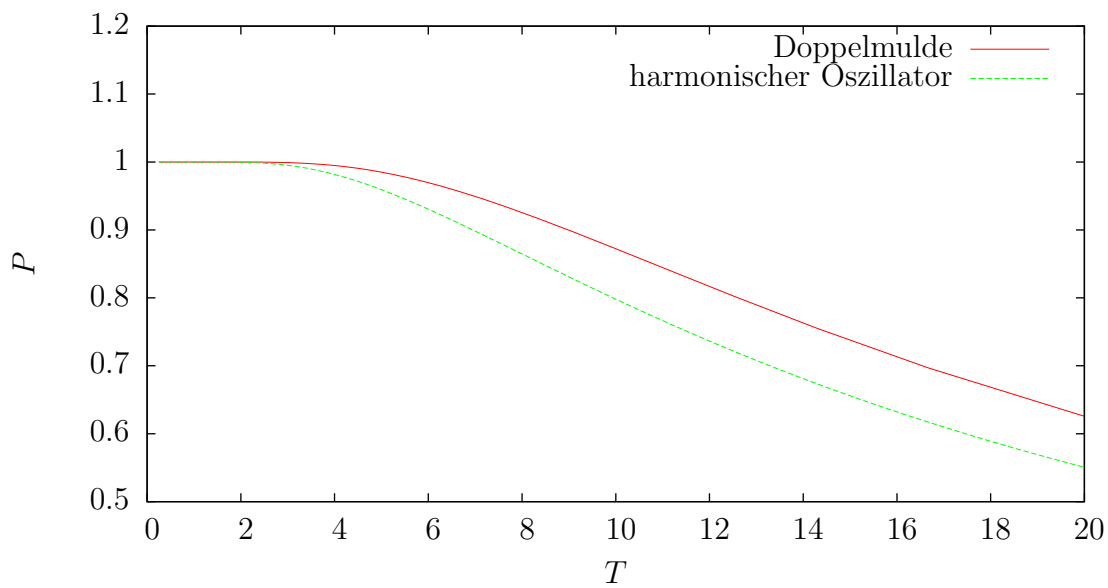


Abbildung 4.1.: Besetzungswahrscheinlichkeit des entarteten Zustands der Doppelmulde und des harmonischen Oszillators in Abhängigkeit der Temperatur nach Gl. (4.1) bzw Gl. (2.48). Dabei wurde $k_B = 1$ gesetzt. Der harmonische Oszillator befindet sich in dem Temperaturbereich bei dem die Reihendarstellung des Boltzmann-Operators versagt im Grundzustand, wohingehend sich die Doppelmulde in einem entarteten Zustand befindet, welcher aus Grund- und ersten angeregten Zustand besteht.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Der Boltzmann-Operator lässt sich nach Zhang und Mitarbeiter [9] mithilfe der „frozen Gaussian approximation“ als nullte Ordnung als Reihe darstellen. Mit dieser Näherung haben Cartarius und Pollak [7] Argoncluster aus drei Argonatomen untersucht. Dabei stellten sie fest, dass die erste Ordnung der Reihendarstellung für hohe Temperaturen bessere Ergebnisse lieferte als die nullte Ordnung. Für tiefe Temperaturen näherte sich die erste Ordnung der nullten Ordnung an. Um die Ursache für dieses unerwartete Verhalten zu finden, berechnete Jonathan Stysch in seiner Bachelorarbeit [8] mithilfe der Reihendarstellung des Boltzmann-Operators die mittlere Energie und die Wärmekapazität des harmonischen Oszillators und der Doppelmulde. Der harmonische Oszillator wurde untersucht, da dieser für einen bestimmten Wert des Breitenparameters Γ die exakte quantenmechanische Lösungen liefert. Die Doppelmulde wurde einerseits zum Ausschließen besonderer Konvergenzen des Oszillators und andererseits, weil sie das einfachste Potential ist, bei dem es zu Tunneleffekten kommt, untersucht.

Das Ziel dieser Bachelorarbeit war es, zu untersuchen, ob die Doppelmulde in dem Temperaturbereich in dem die Reihendarstellung des Boltzmann-Operators schlechte Ergebnisse liefert, sich im Grundzustand befindet. Ferner wurde die mittlere Energie und die Wärmekapazität aus der quantenmechanischen Rechnung mit der semiklassischen verglichen. Dazu wurde zuerst die Ortsdarstellung der „frozen Gaussian approximation“ hergeleitet, welche als nullte Ordnung der Reihendarstellung dienen sollte. Im Anschluss daran wurde zunächst eine Rekursionsbeziehung zur Bestimmung der höheren Korrekturterme gefunden. Über diese konnte die Ortsdarstellung des Korrekturoperators bestimmt werden.

Als nächstes wurden die Zustandssumme, die mittlere Energie und die Wärmekapazität des harmonischen Oszillators einmal quantenmechanisch und einmal über die Reihendarstellung des Boltzmann-Operators berechnet. Um die Ergebnisse aus der exakten Rechnung mit der semiklassischen vergleichen zu können, wurden die Ergebnisse der semiklassischen Rechnung aus der Bachelorarbeit von Jonathan Stysch [8] benutzt. Es zeigte sich, dass die mittlere Energie und die Wärmekapazität der semiklassischen Rechnung für hohe Temperaturen gute Ergebnisse lieferten, es aber bei tiefen Temperaturen zu unphysikalischen Resultaten kommt, wie z.B. eine negative Wärmekapazität.

Ferner wurde das exakte Verhalten der mittleren Energie und der Wärmekapazität der Doppelmulde für niedrige Temperaturen untersucht. Dazu wurde die Schrödinger-Gleichung (2.64) numerisch über ein Fortran-Programm gelöst. Damit die gesuchte Wellenfunktion und der gesuchte Energieeigenwert von dem Programm ausgegeben wurden, musste die Differentialgleichung so modifiziert werden, dass über eine Schleife das

Potential des harmonischen Oszillators allmählich abgeschaltet und das Potential der Doppelmulde eingeschaltet werden konnten. Diese Schleife gewährleistete, dass mit den exakten Startwerten des harmonischen Oszillators die exakte Wellenfunktion der Doppelmulde bestimmt wurde. Ein großes Problem dabei waren die Werte des maximalen Integrationsintervalls, da die Wellenfunktion des harmonischen Oszillators schneller auf Null abfällt als die der Doppelmulde und somit die Numerik divergiert. Dieses Problem wurde dadurch behoben, dass sich die Randwerte in jedem Durchgang mit anpassten. Mithilfe des Programms wurden die ersten 16 Wellenfunktionen und Energieeigenwerte berechnet. Aus diesen wurden die Zustandssumme, die mittlere Energie und die Wärmekapazität berechnet und mit den semiklassischen Resultaten verglichen. Es stellte sich heraus, dass die semiklassischen Werte immer oberhalb der quantenmechanischen Werte waren. Ferner wurden die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Grundzustände beider Potentiale untersucht. Für den harmonischen Oszillator konnte ein analytischer Ausdruck gefunden werden. Es konnte gezeigt werden, dass der harmonische Oszillator sich im Grundzustand befindet, die Doppelmulde aber in einem entarteten Zustand ist, wenn die Reihendarstellung des Boltzmann-Operators versagt. Da es im Grundzustand oder in einem mit diesem nahezu entarteten Zustand kaum physikalisch interessante Phänomene gibt, ist ein Versagen der Näherung vermutlich nicht kritisch.

Um sicherzustellen, dass die Reihendarstellung generell erst bei Temperaturen versagt, wenn physikalisch keine interessanten Effekte zu beobachten sind, muss durch Berechnung weiterer Potentiale untersucht werden. Als weitere Potentiale würden sich das Morse- und Lennard-Jones-Potential anbieten, diese sind im Gegensatz zu den bisher untersuchten Potentiale nicht symmetrisch. Weiterhin kommen Potentiale in Betracht, bei denen die Energieeigenwerte nah beieinander sind, um eine Entartung der Besetzungswahrscheinlichkeit zu erreichen. Interessant wären vor allem Fälle, in denen die Abstände der Energieniveaus durch einen Parameter verändert werden können, so dass untersucht werden könnte, ob dabei die Temperatur, bei der die Reihendarstellung versagt, verschoben werden kann oder ob Fälle konstruiert werden können, in denen physikalisch relevante Effekte unterhalb der kritischen Temperatur auftreten.

A. Das Runge-Kutta-Verfahren

Das Runge-Kutta-Verfahren [12] ist eine numerische Methode, um gewöhnliche Differentialgleichungen zu lösen. Das Verfahren wird anhand der Differentialgleichung

$$\frac{d}{dx}\psi(x) = \Psi(x), \quad (\text{A.1})$$

erläutert. Die Anfangsbedingung lautet

$$\psi(0) = \psi_0. \quad (\text{A.2})$$

Als nächstes benötigt man die Schrittweite h . Für diese gilt $\psi(x_0 + h) = \psi(x_1)$. Das Runge-Kutta-Verfahren ist über,

$$\psi_{n+1} = \psi_n + \frac{h}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (\text{A.3})$$

definiert. Dabei sind

$$k_1 = \Psi(\psi_n), \quad (\text{A.4})$$

$$k_2 = \Psi\left(\psi_n + \frac{h}{2}k_1\right), \quad (\text{A.5})$$

$$k_3 = \Psi\left(\psi_n + \frac{h}{2}k_2\right), \quad (\text{A.6})$$

$$k_4 = \Psi(\psi_n + hk_3) \quad (\text{A.7})$$

die Stufen zwischen x_0 und x_1 .

B. Das Newton-Verfahren

Das Newton-Verfahren ist eine Methode zur Bestimmung von Nullstellen [12]. Sie ist über

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}, \quad (\text{B.1})$$

definiert. Anschaulich wird zunächst der Funktionswert an der Stelle x_0 bestimmt. Im Anschluss daran wird die Tangente an diesem Punkt berechnet. Jetzt wird der Schnittpunkt mit der x -Achse ermittelt. Mit diesem x -Wert wird nun der neue Funktionswert dieser Tangente berechnet und eine neue Tangente angelegt. Bei jedem Schritt nähert sich der Funktionswert der Nullstelle an. Je näher der Startwert x_0 an der gesuchten Nullstelle ist, desto schneller wird die Nullstelle gefunden.

Für mehrdimensionale Funktionen, wie sie auch in dieser Arbeit vorkommen, lautet das Verfahren

$$\vec{r}_{n+1} = \vec{r}_n - (\mathbf{J}(\vec{r}_n))^{-1} \vec{F}(\vec{r}_n), \quad (\text{B.2})$$

mit der inversen Jacobi-Matrix $\mathbf{J}(\vec{r}_n)^{-1}$. Um den numerische Aufwand zu verringern, wird die Größe,

$$\delta\vec{r}_n \hat{=} - (\mathbf{J}(\vec{r}_n))^{-1} \vec{F}(\vec{r}_n) \quad (\text{B.3})$$

eingeführt. Durch Umformen ergibt sich

$$(\mathbf{J}(\vec{r}_n)) \delta\vec{r}_n = \vec{F}(\vec{r}_n). \quad (\text{B.4})$$

Dieses Gleichungssystem lässt sich numerisch einfacher lösen als Gl. (B.3). Durch einsetzen von Gl. (B.4) in Gl. (B.2) erhält man das Newtonsch-Verfahren für mehrdimensionale Systeme,

$$\vec{r}_{n+1} = \vec{r}_n - \delta\vec{r}_n. \quad (\text{B.5})$$

Literaturverzeichnis

- [1] 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).
- [2] 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).
- [3] William H. Miller. The Classical S-Matrix: Numerical Application to Inelastic Collisions. *J. Chem. Phys* 53, 3578–3587 (1970).
- [4] Eric J. Heller. Frozen Gaussians: A very simple semiclassical approximation. *The Journal of Chemical Physics* 75, 2923–2931 (1981).
- [5] 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).
- [6] Riccardo Conte und Eli Pollak. Comparison between different Gaussian series representations of the imaginary time propagator. *Phys. Rev. E* 81, 036704 (2010).
- [7] Holger Cartarius und Eli Pollak. First-order corrections to semiclassical Gaussian partition functions for clusters of atoms. *Chemical Physics* 399, 135–141 (2012).
- [8] Jonathan Stysch. Korrekturoperator für Gauß-Näherungen des Boltzmann-Operators. *Bachelorarbeit*, 41 (2014).
- [9] 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).
- [10] P. Frantsuzov, A. Neumaier und V. A. Mandelshtam. Gaussian resolutions for equilibrium density matrices. *Chemical Physics Letters* 381, 117–122 (2003).
- [11] 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).

- [12] William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling und Brian P. Flannery. *Numerical Recipes in C, The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, third edition Auflage (2007).

Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei allen bedanken, die mich in meinem Studium und beim ausarbeiten meiner Bachelorarbeit unterstützt haben. Besonders möchte ich mich bei Herrn Dr. Holger Cartarius für die Gelegenheit, meine Bachelorarbeit an diesem Institut schreiben zu dürfen und für seine vielen Anregungen bedanken. Weiter möchte ich mich bei meiner Familie für die Unterstützung während des gesamten Studiums 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 02. April 2015

Patrik Zielinski