

Pfadintegralmethoden

Diplomarbeit im
Studiengang Physik Diplom

vorgelegt von:

Andreas Dullweber
aus Harkebrügge

Betreuender Gutachter: Prof. Dr. Dr. Eberhard R. Hilf
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Alexander Rauh

Oldenburg, im Januar 1995

Inhalt

Vorwort	5
I Veranschaulichung einfacher quantenmechanischer Phänomene mit dem Feynman'schen Pfadintegral	6
1 Einleitung	7
2 Das Feynman'sche Pfadintegral	9
3 Die Methode	13
3.1 Propagator	13
3.2 Normierung	14
3.3 Energieerhaltung und Observablen	15
3.4 Energieeigenwertspektrum	16
4 Harmonischer Oszillator	18
5 Doppelmuldenpotential	25
6 Zusammenfassung	31
7 Preprint	33
II Pfadintegral-Dichtefunktional-Theorie	40
8 Einleitung	41

9	Die Methode	43
9.1	Das Thermodynamisches Pfadintegral	43
9.2	Die symmetrisierte Vielteilchendichte	45
9.3	Das selbstkonsistente Verfahren	46
9.4	Energieerwartungswert	49
10	Ergebnisse	51
11	Ausblick	58
	Danksagung	59
	Bibliographie	61

Abbildungsverzeichnis

4.1	Normierung eines Propagators für einen harmonischen Oszillator im Vergleich zur exakten Lösung auf dem Intervall $[-7, 7]$ für $T = \frac{T_0}{16}$	20
4.2	Energie- und Ortserwartungswert als Funktion der Zeit beim harmonischen Oszillator	21
4.3	Zeitliche Entwicklung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit $ \Psi_n ^2$ einer gaußförmigen Wellenfunktion Ψ_n im harmonischen Oszillator mit $\alpha = 2.0$ (oben) und $\alpha = 0.5$ (unten)	23
4.4	Energieeigenwertspektrum des harmonischen Oszillators als Fouriertransformierte der Propagatorspur	24
5.1	Normierung eines Propagators für ein Doppelmuldenpotential auf dem Intervall $[-7, 7]$ für $T = \frac{\pi}{13}$	26
5.2	Konstruktion einer einseitig lokalisierten Wellenfunktion aus den Näherungen für die energetisch niedrigsten symmetrischen (Ψ_S) und antisymmetrischen (Ψ_A) Energiezustände im Doppelmuldenpotential	27
5.3	Tunnelvorgang einer am Anfang (Ψ_0) nahezu einseitig lokalisierten Wellenfunktion Ψ_n im Doppelmuldenpotential	29
5.4	Energie- und Ortserwartungswert einer tunnelnden Wellenfunktion im Doppelmuldenpotential	30
10.1	Wechselspiel zwischen der Vielteilchendichte und dem effektiven Potential im selbstkonsistenten Verfahren für einen $K^+(^4He)_{16}$ Cluster bei einer Temperatur von 10 K.	52

10.2	<i>Entwicklung der Energiebeiträge aus dem Pfadintegral (kinetische Energie) bzw. dem Dichtefunktional (potentielle Energie) im selbstkonsistenten Verfahren für einen $K^+(^4He)_{16}$ Cluster bei einer Temperatur von 10 K.</i>	53
10.3	<i>Iterationsansatz und selbstkonsistente Lösung für einen $Kr(^4He)_{50}$ Cluster bei einer Temperatur von 5 K in einem Potentialtopf.</i>	54
10.4	<i>Vergleich der Energiebeiträge aus der Dichtefunktionaltheorie (DF) und dem Pfadintegral (PI) für einen $Kr(^4He)_{50}$ Cluster bei einer Temperatur von 5 K im Potentialtopf.</i>	55
10.5	<i>Nichtkonvergente selbstkonsistente Iterationen für einen $Kr(^4He)_{50}$ Cluster bei einer Temperatur von 4 K. Als Ansatz für die erste Iteration wurde das selbstkonsistente Potential für 5 K (mit Potentialtopf) verwendet.</i>	56

Vorwort

Diese Arbeit beschreibt zwei relativ unabhängige Gebiete der Pfadintegralanwendungen, mit denen ich mich während des vergangenen Jahres unter der Anleitung von Eberhard R. Hilf beschäftigt habe. Da sich der jeweilige Interessentenkreis unterscheidet, spiegelt sich diese Struktur auch in der Darstellung wieder.

Der erste Teil ist von der Idee geprägt quantenmechanische Effekte mit dem Pfadintegral zu beschreiben, ohne dabei die Anschauung zu verlassen. Er enthält damit eine sehr didaktische Zielsetzung, welche ich auch in der Darstellung zu berücksichtigen versucht habe. Für mich war dieser Teil ein guter Einstieg in den Pfadintegralformalismus. Zusätzlich ermöglichte er aber auch das Erlernen wichtiger Methoden, von der numerischen Umsetzung angefangen bis hin zum Erstellen einer Veröffentlichung. In dem anliegenden vorläufigen *Preprint* möchte ich mit der Benennung von Eduardo Mendel als weiteren Autor seine interessanten konzeptionellen Ideen zu diesem Teil der Arbeit würdigen.

Im letzten Monat habe ich versucht in enger Zusammenarbeit mit Peter Borrmann einen Beitrag zu aktuellen Fragestellungen in der Clusterphysik zu leisten. Hieraus ist der zweite Teil zur Pfadintegral-Dichtefunktional-Theorie entstanden, welcher direkt auf eine konkrete physikalische Anwendung ausgerichtet ist. Ich berichte hier über die bereits weit gediehende Umsetzung der Methode und über erste Ergebnisse. Für den Teil der Berechnungen mit dem Pfadintegral konnten wir bereits vorhandenen Programmpakete von Peter Borrmann für unsere Anwendung modifizieren.

Oldenburg, Januar 1995

Andreas Dullweber

Part I

Veranschaulichung einfacher quantenmechanischer Phänomene mit dem Feynman'schen Pfadintegral

Kapitel 1

Einleitung

Im Jahre 1942 entwickelte R.P. Feynman den Pfadintegralformalismus der Quantenmechanik im Konfigurationsraum [1, 2]. Er besticht durch seinen hohen Anschauungsgrad insbesondere gegenüber der Schrödinger Formulierung der Quantenmechanik. Das große Interesse an dem Feynman'schen Formalismus seit nun mehr als einer Dekade resultiert aber vielmehr aus dem breiten Anwendungsspektrum der Pfadintegrale in verschiedensten Bereichen der Physik und der wachsenden Bedeutung numerischer Berechnungen. Die mathematischen Schwierigkeiten, welche bei der analytischen Behandlung selbst einfachster quantenmechanischer Phänomene auftreten, sind aber bis heute geblieben.

Der in der Literatur meist bevorzugte Operatorformalismus nach Schrödinger wird dem statistischen Charakter quantenmechanischer Meßwerte mittels einer differentiellen und sehr formalen Beschreibung gerecht. Ein Zustand wird hier jeweils nur aus dem zeitlich infinitesimal kurz davorliegenden Zustand abgeleitet. Feynman dagegen versucht dies mittels klassischer Vorstellungen global zu verstehen. Für ihn wählt ein Teilchen in der Quantenmechanik im Laufe der Zeit nicht einen, durch das Prinzip der stationären Wirkung ausgezeichneten, klassischen Weg, sondern es kann virtuell alle möglichen Wege (Pfade) einschlagen, welche aber unterschiedlich stark berücksichtigt werden (vgl. statistische Mechanik). Jedem Pfad kann somit ein *Gewicht* zugeordnet werden. Die Summe der Beiträge aller *gewichteten* Pfade zwischen zwei Orten ergibt dann die Amplitude der Gesamtwahrscheinlichkeit des Ortsübergangs (Propagation) in einer vorgegebenen Zeit. Genau diese Summe über alle Pfade berechnet das Feynman'sche Pfadintegral und

kann damit ähnlich anschaulich verstanden werden wie die Bewegungsgleichungen der klassischen Mechanik nach Newton. Als *Gewicht* wird jedem Pfad eine Phase zugeordnet, welche durch die Wirkung des Pfades gemessen in der quantenmechanischen Einheit \hbar bestimmt ist. Dies führt zu einer stärkeren Berücksichtigung von Pfaden nahezu gleicher Wirkung (konstruktive Interferenz bei stationärer Wirkung bzw. Phase). Insbesondere bei den makroskopischen Systemen der Newton'schen Mechanik führen die sehr großen Wirkungen (gemessen in \hbar) dann dazu, daß praktisch nur ein ausgezeichneter Pfad beiträgt (klassischer Pfad).

Trotz der Nähe zu klassischen Theorien kann kaum ein quantenmechanisches Problem auf einfache Weise mit dem Pfadintegral berechnet werden. Als besonders schwierig erweist sich der Umgang mit dem Pfadintegral in Räumen nichttrivialer Geometrie [3, 4, 5]. Heutige Anwendungen verwenden daher meist verallgemeinerte Pfadintegrale (Funktionalintegrale) mit nicht bzw. weniger stark oszillierenden Integranden (siehe z.B. [3, 4, 6, 7, 8]). Diese eignen sich in ihrer diskreten Form sehr gut für numerische Berechnungen in der Thermodynamik, Statistik, Quantenfeldtheorie u.ä. Die anschauliche Interpretation geht hier meist verloren.

Wir möchten hier darstellen, daß man, allein aus den anschaulichen Überlegungen von Feynman heraus (ohne die physikalische (*reelle*) Zeitachse zu verlassen), mit relativ moderatem numerischem Einsatz einfache quantenmechanische Probleme berechnen kann. Ziel ist es, ein besseres Verständnis und bessere Intuition für die Grundlagen der Quantenmechanik zu bekommen. Durch die explizite numerische Umsetzung können mathematische Grundsatzschwierigkeiten umgangen werden und die physikalischen Phänomene in den Vordergrund treten. Wir hoffen, daß diese Darstellung den Einstieg in die Quantenmechanik und in die sehr vielen modernen Einsatzgebiete von Pfadintegrale erleichtern kann.

Kapitel 2

Das Feynman'sche Pfadintegral

In seiner ursprünglichen Formulierung liefert das quantenmechanische Pfadintegral im Ortsraum,

$$\langle x_b | \hat{U}(t_b, t_a) | x_a \rangle = \int_{(x_a, t_a) \rightsquigarrow (x_b, t_b)} \mathcal{D}x \, e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_a}^{t_b} dt \mathcal{L}(x, \dot{x})}, \quad (2.1)$$

die Übergangsamplitude (Propagator-Kern) $\langle x_b | \hat{U}(t_b, t_a) | x_a \rangle$ von einem lokalisierten Zustand $|x_a\rangle$ zur Zeit t_a zu einem lokalisierten Zustand $|x_b\rangle$ zur Zeit t_b zu gelangen [2]. \hat{U} bezeichnet hier den Evolutionsoperator, \mathcal{L} die klassische Lagrange-Funktion des Systems und $\mathcal{D}x$ symbolisiert die Integration über alle Pfade zwischen den Punkten (x_a, t_a) und (x_b, t_b) , deren klassische Wirkung das Funktional $\int_{t_a}^{t_b} dt \mathcal{L}(x, \dot{x})$ beschreibt¹.

Mit Hilfe dieses Propagator-Kerns kann aus einer Wellenfunktion $\Psi(x, t_a)$ direkt die Wellenfunktion $\Psi(x, t_b)$ zu einem späteren Zeitpunkt t_b berechnet werden nach

¹Wir betrachten im folgenden die Hinführung zum Pfadintegral über den Schrödinger-Formalismus der Quantenmechanik. Dieser Weg widerspricht sicherlich den eigentlichen Ideen von Feynman. Die Pfadintegrale werden hier degradiert zu einer schlichten Umformulierung des Operatorformalismus. Will man aber den umfangreichen Ausführungen Rechnung tragen, die zu einem Verständnis und einer Anschauung im Sinne des Erfinders führen und den Pfadintegralen gerecht werden, so würde es den Rahmen dieser Arbeit übersteigen. Es sei an dieser Stelle verwiesen auf [2, 3].

$$\begin{aligned}
\Psi(x, t_b) &= \langle x | \Psi(t_b) \rangle \\
&= \langle x | \hat{U}(t_b, t_a) | \Psi(t_a) \rangle \\
&= \int dx' \langle x | \hat{U}(t_b, t_a) | x' \rangle \langle x' | \Psi(t_a) \rangle \\
&= \int dx' \langle x | \hat{U}(t_b, t_a) | x' \rangle \Psi(x', t_a). \tag{2.2}
\end{aligned}$$

Zu einer expliziten mathematischen Darstellung des Pfadintegrals gelangte Feynman über das fundamentale Kompositionsgesetz des Evolutionsoperators,

$$\hat{U}(t_b, t_a) = \hat{U}(t_b, t') \hat{U}(t', t_a), \quad t' \in [t_a, t_b], \tag{2.3}$$

für die Zerlegung der Übergangsamplitude in N Zeitschritte²,

$$\begin{aligned}
&\langle x_b | \hat{U}(t_b, t_a) | x_a \rangle = \\
&\langle x_b | \hat{U}(t_b, t_{N-1}) \hat{U}(t_{N-1}, t_{N-2}) \dots \hat{U}(t_2, t_1) \hat{U}(t_1, t_a) | x_a \rangle. \tag{2.4}
\end{aligned}$$

Mit Hilfe der Vollständigkeitsrelation für die Ortseigenzustände,

$$\int dx |x\rangle \langle x| = \hat{1}, \tag{2.5}$$

können nun vollständige Sätze von Zuständen zwischen den Faktoren eingefügt werden und die Amplitude ergibt sich zu

$$\begin{aligned}
&\langle x_b | \hat{U}(t_b, t_a) | x_a \rangle \\
&= \int dx(t_1) \dots dx(t_{N-1}) \prod_{n=1}^N \langle x(t_n) | \hat{U}(t_n, t_{n-1}) | x(t_{n-1}) \rangle, \tag{2.6}
\end{aligned}$$

mit der äquidistanten Diskretisierung $(t_i), i = 0..N$, des Zeitintervalls $[t_a, t_b]$ ($t_a \equiv t_0, t_b \equiv t_N, x_a \equiv x(t_0), x_b \equiv x(t_N)$). Gleichung 2.6 beschreibt die Halbgruppeneigenschaft vom Integralkern des Evolutionsoperators (analog z.B. zur Chapman-Kolmogoroff-Gleichung beim Markov-Prozeß, z.B. in [6]).

²Wir betrachten nur die Fälle für $t_a < t_b$, d.h. nur retardierte (oder kausale) Propagatoren.

Für sehr große N reduziert sich das Problem dann darauf, die Übergangsamplitude für infinitesimale Zeiten $\Delta t := \frac{T}{N}$ ($T := t_b - t_a$), den so genannten Kurzzeitpropagator(-kern) $\langle x(t_n) | \hat{U} | x(t_{n-1}) \rangle$, zu berechnen.

Aus der Schrödingergleichung folgt für den Evolutionsoperator eines zeitunabhängigen Hamilton-Operators \hat{H} (siehe z.B. in [9])

$$\hat{U}(t) = \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} t \hat{H} \right\}. \quad (2.7)$$

Für kleine Zeiten Δt ergibt sich der Propagator dann mit Hilfe der Baker-Campbell-Hausdorff-Formel [10],

$$e^{-i\varepsilon(\hat{A}+\hat{B})} = e^{-i\varepsilon\hat{B}} e^{-i\varepsilon\hat{A}} e^{-i\varepsilon^2\left(\frac{1}{2}[\hat{B},\hat{A}]-\varepsilon\left(\frac{1}{6}[\hat{B},[\hat{B},\hat{A}]]-\frac{1}{3}[[\hat{B},\hat{A}],\hat{A}]]+\dots\right)} , \quad (2.8)$$

für einen Hamilton-Operator $\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2M} + V(\hat{X})$ (\hat{P} , \hat{X} bezeichnen Impuls- bzw. Ortsoperatoren) bis zur Ordnung Δt zu

$$\begin{aligned} & \langle x(t_n) | \hat{U} | x(t_{n-1}) \rangle \\ &= \langle x(t_n) | e^{-\frac{i\Delta t \hat{P}^2}{\hbar 2M}} e^{\frac{i\Delta t V(\hat{X})}{\hbar}} | x(t_{n-1}) \rangle \\ &+ O\left(-\frac{\Delta t^2}{4M} \langle x(t_n) | [V(\hat{X}), \hat{P}^2] | x(t_{n-1}) \rangle\right) \\ &\approx \left(\frac{M}{2\pi i \hbar \Delta t}\right)^{\frac{1}{2}} \exp \left\{ \frac{i\Delta t}{\hbar} \left[\frac{M}{2} (\dot{x})^2 - V(\bar{x}) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (2.9)$$

mit

$$\begin{aligned} \dot{x} &:= \frac{x(t_n) - x(t_{n-1})}{\Delta t} \\ \bar{x} &:= \frac{x(t_n) + x(t_{n-1})}{2}. \end{aligned}$$

Interpretiert man \dot{x} als durchschnittliche Geschwindigkeit, so entspricht der Ausdruck in der Exponentialfunktion der klassischen Lagrange-Funktion \mathcal{L} für eine gradlinige Bewegung zwischen $x(t_{n-1})$ und $x(t_n)$ multipliziert mit der dafür benötigten Zeit Δt , und damit der klassischen Wirkung für diese Trajektorie und es gilt

$$\langle x(t_n) | \hat{U} | x(t_{n-1}) \rangle \approx \left(\frac{M}{2\pi i \hbar \Delta t}\right)^{\frac{1}{2}} \exp \left\{ \frac{i\Delta t}{\hbar} \mathcal{L}(\bar{x}, \dot{x}) \right\}. \quad (2.10)$$

Die Definition für \dot{x} und \bar{x} (s.g. *midpoint rule*) ist im Grenzfall $\Delta t \rightarrow 0$ keineswegs zwingend [3, 4, 5]. Auf beliebigen Manigfaltigkeiten muß sie jedoch mit Sorgfalt geschehen. Gleiches gilt auch in unseren numerischen Rechnungen mit endlichem Δt . Wird das Wirkungs-Funktional hier an anderen Punkten (z.B. $\bar{x} := x(t_n)$, s.g. *postpoint rule*) ausgewertet, so führt dies zu verfälschten Propagatoren.

Setzt man Gl. 2.10 in den Ausdruck für den Gesamtpropagator (Gl. 2.6) ein und geht über zum Grenzfall $N \rightarrow \infty$, d.h. $\Delta t \rightarrow 0$, so wird die Gleichung exakt³ erfüllt und mit $C := (\frac{M}{2\pi i \hbar \Delta t})^{\frac{1}{2}}$ folgt

$$\begin{aligned} & \langle x_b | \hat{U}(t_b, t_a) | x_a \rangle \\ &= \int_{(x_a, t_a) \rightsquigarrow (x_b, t_b)} \mathcal{D}x \, e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_a}^{t_b} dt \, \mathcal{L}(x, \dot{x})} \\ &\hat{=} \lim_{N \rightarrow \infty} C^N \int dx(t_1) \dots dx(t_{N-1}) \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \sum_{n=1}^N \Delta t \mathcal{L}(x_n, t_n, x_{n-1}, t_{n-1}) \right\}. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Diese Formulierung im Ortsraum bildet die Grundlage für die Interpretation als Pfadintegral. Das Integral entspricht einer Aufsummierung aller Polygonzüge (Pfade) zwischen den fixierten Punkten $x_a \equiv x(t_0)$ und $x_b \equiv x(t_N)$. Jeder Pfad ($x_a \rightsquigarrow x_1 \rightsquigarrow \dots \rightsquigarrow x_{N-1} \rightsquigarrow x_b$) wird dabei mit einem Phasenfaktor gewichtet, wobei die Phase der klassischen Wirkung des Pfades gemessen in Einheiten von \hbar entspricht. In der Pfadintegralformulierung tragen demnach alle möglichen Pfade zur Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Punkten bei, jedoch im wesentlichen die, welche mit vielen anderen Pfaden konstruktiv interferieren. Im klassischen Grenzfall, d.h. bei sehr großen Wirkungen gemessen in \hbar , sind dies gerade die Pfade, welche die Wirkung nahezu konstant halten. Das Prinzip der Stationären Wirkung in der klassischen Mechanik ist damit sehr anschaulich in diesem Formalismus enthalten.

Aus mathematischer Sicht haben diese Integrale interessante, nichttriviale Eigenschaften, die es hier aber nicht näher zu beleuchten gilt (siehe z.B. [3, 4, 5]).

³Dies ist auch so uneingeschränkt nicht richtig. Der Grenzübergang ist keineswegs trivial und es treten in Abhängigkeit vom Potential z.T. erhebliche mathematische Probleme auf, wie z.B. die fraktale Struktur der diskretisierten Pfade (siehe z.B. [13]). Die explizite analytische Umsetzung des Pfadintegrals macht bis heute große Probleme. Für unsere numerischen Rechnungen sind diese Schwierigkeiten allerdings nicht von Bedeutung.

Kapitel 3

Die Methode

3.1 Propagator

Die numerische Umsetzung von Feynmans Idee der Summe über alle Pfade erfordert die Beschränkung auf eine endliche und abzählbare Untermenge an Pfaden. Dies geschieht immer in der Hoffnung, die wesentlichen Beträge zum Propagator aus jener zu erhalten. Für unsere Methode bedeutet es konkret, daß wir alle Polygonzüge zwischen zwei Punkten auf einem endlichen Zeit-Ort-Gitter berücksichtigen, um die Menge aller Pfade zu approximieren. Für diese verschiedenen Möglichkeiten, die unserem quantenmechanischen *Teilchen* zur Verfügung stehen, können dann die klassischen Wirkungen und damit die komplexe Wahrscheinlichkeitsamplitude für den Ortsübergang berechnet werden. Insgesamt erhalten wir eine Propagatormatrix, welche die Amplitude für die Propagation von und nach allen von uns gewählten Orten in einer festen Zeit enthält.

Für die Berechnung dieser Matrix verwenden wir die diskrete Darstellung des Kurzzeitpropagators \mathcal{K}_{ij} für zeitunabhängige Potentiale aus Gleichung 2.10,

$$\begin{aligned}\mathcal{K}_{ij}(\Delta t) &:= C \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \Delta t \mathcal{L} \left(\frac{x_j(t_k) + x_i(t_k + \Delta t)}{2}, \frac{x_j(t_k) - x_i(t_k + \Delta t)}{\Delta t} \right) \right\} \\ &\approx \langle x_i(t_k + \Delta t) | \hat{U}(\Delta t) | x_j(t_k) \rangle ,\end{aligned}\tag{3.1}$$

mit \mathcal{L} als Lagrange-Funktion und unabhängig von t_k . Als äquidistante Diskretisierung dient $(x_i), i = 0..D$, auf einem für den Potentialverlauf relevanten

ten Bereich $[x_0, x_D]$, und wir erhalten eine universelle $(D+1)$ -dimensionale, komplexwertige Matrix $\mathcal{K}(\cdot|\cdot)$. Für kleine Δt läßt sich dann mit Hilfe der Halbgruppeneigenschaft aus Gleichung 2.6 eine Approximation $\mathcal{G}_{ij}(T)$ für den Gesamtpropagator $\langle x_i | \hat{U}(T) | x_j \rangle$ gewinnen. Die Integrationen gehen hier in einfache Matrixmultiplikationen über, und es gilt¹

$$\langle x_i | \hat{U}(T) | x_j \rangle \approx \mathcal{G}_{ij}(T)$$

mit $\Delta x := \frac{x_D - x_0}{D}$ und

$$\mathcal{G}(T) := (\Delta x)^{N-1} \mathcal{K}^N(\Delta t). \quad (3.2)$$

Die zeitliche Evolution eines beliebigen Zustandsvektors $\Psi(x, t_0)$ kann nach Gleichung 2.2 nun durch sukzessive Anwendung des Propagators \mathcal{G} verfolgt werden, mittels

$$\Psi(x_i, t_0 + T) = \sum_{j=0}^D \Delta x \mathcal{G}_{ij}(T) \Psi(x_j, t_0). \quad (3.3)$$

Da wir keine zeitabhängigen Potentiale benutzen, wird in unseren Beispielen immer nur die Gesamtzeit der Propagation T von Bedeutung sein.

3.2 Normierung

Die Güte der Propagatormatrix \mathcal{G} nach den verschiedenen Approximationen und numerischen Fehlern kann auf unterschiedliche Weise bewertet werden. Eine grundlegende Größe ist die richtige Normierung. Wir betrachten dazu folgende kleine Rechnung, in der $|x\rangle$ die vollständige, orthonormale lokale Basis sei,

$$\begin{aligned} 1 &= \int dx' \langle x' | x \rangle \\ &= \int dx' dx'' \langle x' | \hat{U}^{-1} | x'' \rangle \langle x'' | \hat{U} | x \rangle \\ &= \int dx' dx'' (\langle x'' | \hat{U} | x' \rangle)^* \langle x'' | \hat{U} | x \rangle. \end{aligned} \quad (3.4)$$

¹Die N Matrixmultiplikationen können bis auf $\log_2 N$ mittels einfacher Rekursion reduziert werden.

In unserer diskreten Formulierung bedeutet dieses Integral für die Normierung (‘*’ bezeichnet komplex-konjugiert)

$$1 \stackrel{!}{=} \sum_{i,j=0}^D \Delta x^2 \mathcal{G}_{ij}^*(T) \mathcal{G}_{ik}(T). \quad (3.5)$$

Der Wert für k , d.h. x_k , ist hier beliebig aber fest. Die Abweichung von dieser idealen Normierung ist ein gutes Maß für die Qualität von \mathcal{G} . Es bleibt allerdings zu berücksichtigen, daß wir immer mit endlichen Gittern arbeiten. Gleichung 3.5 kann daher auch prinzipiell nicht exakt erfüllt sein.

3.3 Energieerhaltung und Observablen

Eine weitere Forderung an einen Propagator für zeitunabhängige Hamilton-Operatoren \hat{H} ist die Erhaltung des Energieerwartungswertes eines propagierten Zustands, wegen

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \hat{H} \hat{U}^+ \hat{U} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{U}^+ \hat{H} \hat{U} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Wir setzen die üblichen Vorschriften zur Anwendung der Differential- und Multiplikationsoperatoren und zur Bildung des Skalarproduktes direkt in den dargestellten numerischen Berechnungen um. Damit folgt z.B. für den Erwartungswert der kinetischen Energie aus der Ortsdarstellung des Impulsoperators eine zweifache Differentiation² der diskreten Wellenfunktion.

Prinzipiell kann natürlich der zeitliche Verlauf des Erwartungswertes,

$$\begin{aligned} \langle O \rangle(t) &:= \langle \Psi | \hat{U}^+(t) \hat{O} \hat{U}(t) | \Psi \rangle \\ &\approx \sum_{i,j} \Psi^*(x_i, t_0) \mathcal{G}_{ij}^*(t) \hat{O} \mathcal{G}_{ij}(t) \Psi(x_j, t_0), \end{aligned} \quad (3.7)$$

²Wir benutzen hier immer die numerische Entwicklung der zweiten Ableitung über 5 Stützstellen und halten den Differentiationsfehler bei x_i damit in der Größenordnung von $\frac{1}{90}(\Delta x)^4 x_i^{(6)}$ (siehe z.B. [12]).

jeder beliebigen Observablen \hat{O} gemessen werden. Wir werden als Beispiel neben der Energie nur den Ortserwartungswert $\langle x \rangle := \langle \Psi | \hat{U}^\dagger(t) \hat{x} \hat{U}(t) | \Psi \rangle$ auftragen.

3.4 Energieeigenwertspektrum

Zu den wichtigsten Informationen über ein zeitunabhängiges System gehört das Energiespektrum der stationären Zustände. Es kann aus dem Propagator gewonnen werden (siehe z.B. [11]).

Sei $|n\rangle, n = 0, 1, \dots$, ein vollständiger Satz von Energieeigenzuständen mit

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle. \quad (3.8)$$

Dann gilt

$$\begin{aligned} \text{Tr } \hat{U}(t) &= \int dx \langle x | e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}t} | x \rangle \\ &= \int dx \sum_n \langle x | n \rangle \langle n | e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}t} | x \rangle \\ &= \int dx \sum_n \langle x | n \rangle \langle n | x \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \\ &= \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Diese Rechnung ermöglicht uns aus der Spur des Propagators als Funktion der Zeit das Energiespektrum mittels Fouriertransformation zu gewinnen. In analytischen Rechnungen führt dies bereits beim harmonischen Oszillator zum Umgang mit Singularitäten bzw. Polen [11]. Diese Schwierigkeiten spiegeln sich zum Teil auch in unseren numerischen Berechnungen durch extreme Wertebereiche wieder. Trotzdem konnten mit Hilfe der *Fast Fourier Transformation (FFT)* [12] recht gute Energiespektren gewonnen werden.

Konkret berechnen wir eine Propagatormatrix $\mathcal{G}(\Delta t)$ für ein festes Δt und erhalten mittels einfacher Matrixmultiplikation den zeitlichen Verlauf der Spur von \mathcal{G} über das Kompositionsgesetz (Gl. 2.3) rekursiv, nach

$$\mathcal{G}(t_i) = \mathcal{G}(\Delta t) \mathcal{G}(t_{i-1}) \Delta x, \quad (3.10)$$

mit $i = 1..(N_T - 1)$ und $t_0 \equiv \Delta t$. Die Fouriertransformation kann somit auf dem Zeitintervall $[\Delta t, N_T \Delta t]$ über N_T Stützstellen³ erfolgen.

Da sich die Normierungsfehler des Propagators multiplizieren, wird eine Renormierung an jeder Stützstelle nötig. Wir berechnen nach Gleichung 3.5 nur am Symmetriepunkt des Potentials die Normierungskonstante für die gesamte Matrix.

³Für die *Fast Fourier Transformation* ist es besonders günstig, wenn die Zahl der Stützstellen N_T eine Potenz von 2 ist.

Kapitel 4

Harmonischer Oszillator

Das harmonische Oszillatorpotential ist das einfachste Beispiel, bei dem eine Einschränkung auf ein endliches Intervall möglich ist. Darüberhinaus ist es nahezu die einzige Problemstellung, für die eine exakte analytische Darstellung des Propagators angegeben werden kann (z.B. in [2, 3, 4, 11]). Dies gilt zumindest unter gewissen Einschränkungen. Genauere Untersuchungen zu den auftretenden Singularitäten und Kaustiken findet man z.B. in [3, 13]. In unseren Rechnungen werden diese keine Relevanz haben, da ein Vergleich von Propagatoren genügend kurzer Zeiten im eindimensionalen Fall für eine Bewertung unserer Methode ausreicht.

Wir skalieren die Schrödinger-Gleichung des eindimensionalen harmonischen Oszillators,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} M \omega^2 x^2 \right) \Psi = E \Psi, \quad (4.1)$$

im folgenden in dimensionslosen Größen für Ort, Energie und Zeit,

$$\begin{aligned} \tilde{x} &:= \sqrt{\frac{M\omega}{\hbar}} x \\ \tilde{E} &:= \frac{E}{\hbar\omega} \\ \tilde{t} &:= \omega t, \end{aligned}$$

mit M als Masse und ω als Potentialparameter. Der Hamilton-Operator \hat{H} bzw. die klassische Lagrange-Funktion \mathcal{L} ergibt sich dann dimensionslos zu

$$\begin{aligned}\hat{H}(\tilde{x}) &= -\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{1}{2}\tilde{x}^2, \\ \mathcal{L}(\dot{\tilde{x}}, \tilde{x}) &= \frac{1}{2}\dot{\tilde{x}}^2 - \frac{1}{2}\tilde{x}^2.\end{aligned}\tag{4.2}$$

Aus dieser Transformation resultiert eine Periodendauer von $T_0 = 2\pi$ für die Eigenschwingung, für deren genügend gute Auflösung wir unseren Propagator für $T = \frac{T_0}{16}$ mit 4 Zeitscheiben (d.h. $N = 4$ in Gleichung 3.2) berechnen¹. Mit Hilfe von Gleichung 3.1 und 3.2 berechnet sich daraus die Propagatormatrix $\mathcal{G}(T)$ für dieses Potential.

Zunächst betrachten wir die Normierung des Propagators als Funktion der freien Variable in Gleichung 3.5 (Fig. 4.1). Zum Vergleich ist hier die Normierung der analytischen Lösung² auf einem gleich großen Gitter dargestellt.

Es ist zu erkennen, daß der von uns berechnete Propagator den in Gleichung 3.5 geforderten Wert 1 innerhalb eines großen Ortsbereichs recht gut erreicht. Insbesondere zeigt der Vergleich mit dem Verlauf der analytischen Lösung auf dem endlichen Gitter, daß unser Propagator relativ optimal normiert ist, da jene eine bestmögliche Normierung für die von uns gewählten Parameter vorgibt. Genauere Untersuchungen belegen, daß die Oszillationen um die korrekte Konstante 1 vom Zeitparameter T abhängen, nicht aber von der Diskretisierung Δx oder der Zahl der Zeitscheiben N . Darüberhinaus ändern sich auch bei einem größeren (endlichen) Ortsintervall der prinzipielle Verlauf (incl. Amplituden) der Oszillationen nicht, verbreitert sich aber auf das Intervall. Die Einschränkung eines numerisch berechneten Propagators auf den relativ konstanten Bereich in der Normierung ist jedoch nicht sinnvoll, da die äußeren Oszillationen gerade den Randbedingungen Rechnung tragen, was wieder der Vergleich mit der analytischen Lösung verdeutlicht.

¹Als Ortsbasis dient das Intervall $x_i \in [-7, 7]$, mit $i = 0..600$, in dem die klassischen Umkehrpunkte zu mehr als 20 der niedrigsten Energieniveaus enthalten sind.

²Es ist hier die kontinuierliche analytische Lösung ohne Gitterkorrekturen verwendet worden, da diese keinen signifikanten Unterschied liefern (siehe dazu [3]).

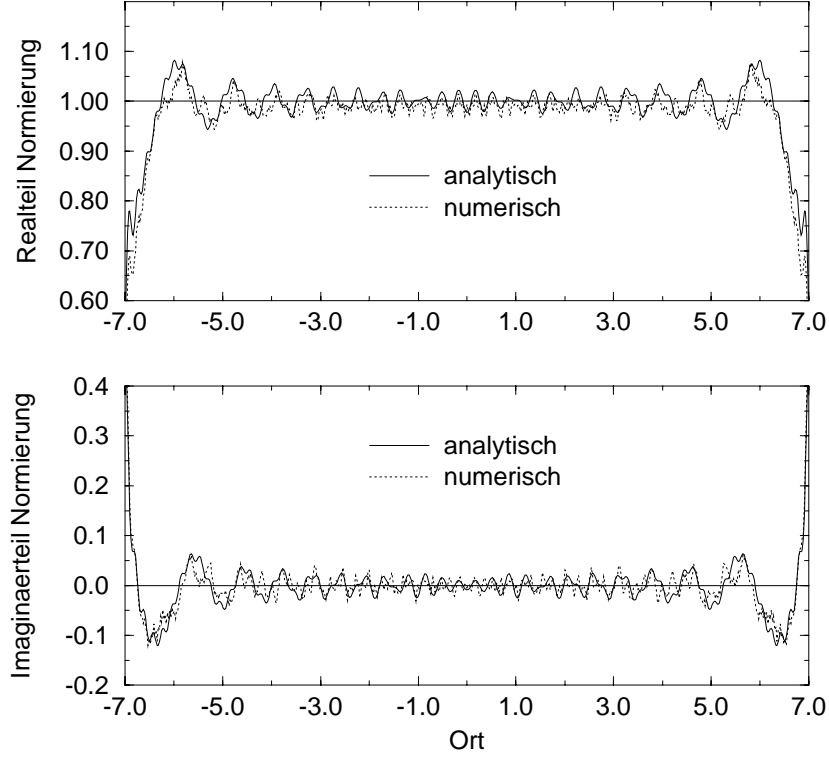


Abbildung 4.1: Normierung eines Propagators für einen harmonischen Oszillator im Vergleich zur exakten Lösung auf dem Intervall $[-7, 7]$ für $T = \frac{T_0}{16}$

Wir können nun nach Gleichung 2.2 bzw. 3.3 die zeitliche Evolution eines Zustands $|\Psi\rangle$ bzw. einer Wellenfunktion $\Psi(x)$ erzeugen. Als Anfangszustand $\Psi_0(x)$ wählen wir eine reelle Gaußfunktion,

$$\Psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{\alpha}{2}(x-x_{\text{Start}})^2}, \quad (4.3)$$

welche als quantenmechanisches *Teilchen* bei $\langle x \rangle$ interpretiert werden kann und ohne Energieverlust mit einer Periode T_0 im harmonischen Oszillator schwingt. Genau dies wird auch beim sukzessiven Messen der Observablen-Erwartungswerte für Ort und Energie nach jeder T -Propagation bestätigt (Fig. 4.2)³.

³hier $x_{\text{Start}} = 0.70710679$, $\alpha = 2.0$

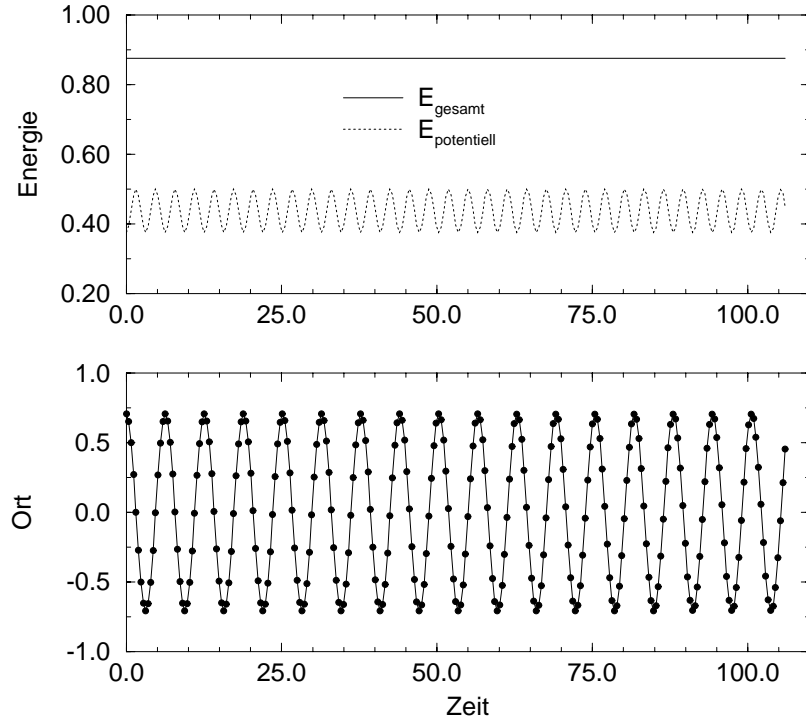


Abbildung 4.2: *Energie- und Ortserwartungswert als Funktion der Zeit beim harmonischen Oszillator*

Die Energie bleibt bis auf einen Fehler von $< 10^{-8} \%$ pro Periode erhalten und die Schwingungsdauer $T_0 = 2\pi$ wird bis auf $< 10^{-6} \%$ eingehalten. Betrachtet man das zeitliche Mittel der potentiellen Energie, so ist dies exakt die Hälfte der Gesamtenergie und damit gleich dem zeitlichen Mittel der kinetischen Energie. Das Virial-Theorem (siehe z.B. [9]) zeigt sich hier sehr schön bestätigt. Bei genauerem Hinsehen sind hier auch die Maxima bzw. Minima der potentiellen Energie $E_{\text{potentiell}}$ sehr interessant, welche - entgegen dem klassischen Fall - nicht beim Erreichen der Umkehrpunkte bzw. des Potentialminimums auftreten. Dieser klassischen Erwartung wird unser quantenmechanisches *Teilchen* erst gerecht, wenn wir am Anfang die Zustandsfunktion breiter wählen (kleineres α in Fig. 4.3). Allgemein ist das Verhältnis von kinetischer zu potentieller Energie im Anfangszustand sowohl von x_{Start} als auch von α abhängig. Gleiches gilt für die Gesamtenergie, wenn auch in Fig. 4.3 zwei α -Werte verglichen werden, für die diese noch

nahezu gleich ist. Alle dargestellten Funktionen unterscheiden sich von den jeweiligen Rechnungen mit dem analytisch gegebenen Propagator praktisch nicht.

Will man aber die quantenmechanischen Effekte gerade bei diesen niedrigen Energien wirklich verstehen, so schließen sich viele weitere Fragestellungen an, die es zu untersuchen gilt. Einige davon werden in Fig. 4.3 angedeutet, wo nun die Betragsquadrate $|\Psi(x, nT)|^2$ der Wellenfunktionen nach sukzessiver Anwendung unseres T -Propagators dargestellt sind. Aus der Interpretation als Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Konfigurationsraum heraus, sieht man hier sehr schön, wie das quantenmechanische *Teilchen* im Oszillatorpotential schwingt. Zusätzlich sind hier noch der Potentialverlauf, der Energieerwartungswert und der maximale Ortserwartungswert eingetragen. Diese beiden Darstellungen sollen helfen, eine bessere Intuition für Eigenschaften der Wellenfunktionen zu gewinnen, wie z.B. die Beziehung zwischen örtlicher Unschärfe und kinetischer Energie. Gut zu erkennen ist auch die große Differenz zwischen der klassischen und der quantenmechanischen *Teilchenenergie* bei gleichem Umkehrpunkt. Es sei aber noch einmal darauf hingewiesen, daß hier lediglich die Betragsquadrate aufgetragen sind. Ein großer Teil der kinetischen Information ist damit nicht zu erkennen (z.B. die Bewegungsrichtung von Ψ_4 in Fig. 4.3 aus den Phasen der Spektralanteile), doch eine ausführlichere Darstellung würde hier einen zu großen Umfang in Anspruch nehmen. Anzumerken bleibt, daß die Wellenfunktion nach jeder Propagation neu normiert worden ist, da die Normierung nur noch zu 99 % korrekt war.

Als letzte Rechnung zum harmonischen Oszillator möchten wir zeigen, daß sich aus unserem Propagator auch das richtige Energieeigenwertspektrum ermitteln läßt. Wir berechnen daher nach Gleichung 3.10 die Spur eines Propagators mit $T = \frac{\pi}{7}$ Zeitschritten an $N_T = 1024$ Stützstellen. Nach der diskreten Fouriertransformation ergibt sich das in Fig. 4.4 dargestellte Energieeigenwertspektrum. Das Ergebnis stimmt sehr gut mit den bekannten theoretischen Erwartungen überein, nach denen für die Energieeigenwerte E_n in unserem Beispiel gilt

$$E_n = n + \frac{1}{2}, \quad n = 0, 1, \dots \quad (4.4)$$

Der berechnete Propagator für den harmonischen Oszillator erfüllt damit alle physikalischen Anforderungen mit sehr hoher Genauigkeit und bestätigt als erster Test die von uns gewählte Umsetzung des Pfadintegralkonzeptes.

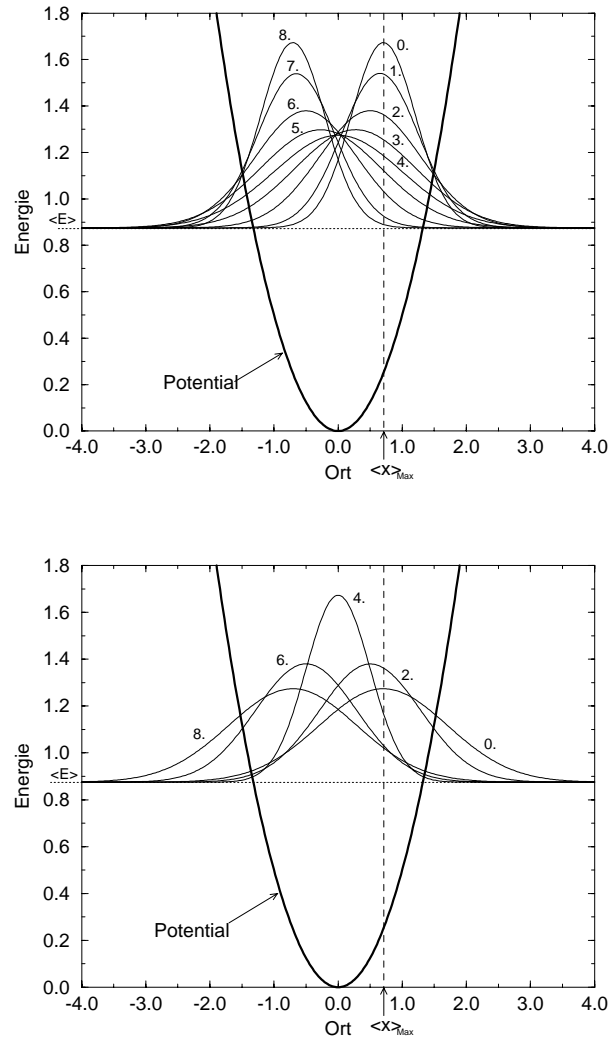


Abbildung 4.3: Zeitliche Entwicklung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\Psi_n|^2$ einer gaußförmigen Wellenfunktion Ψ_n im harmonischen Oszillator mit $\alpha = 2.0$ (oben) und $\alpha = 0.5$ (unten)

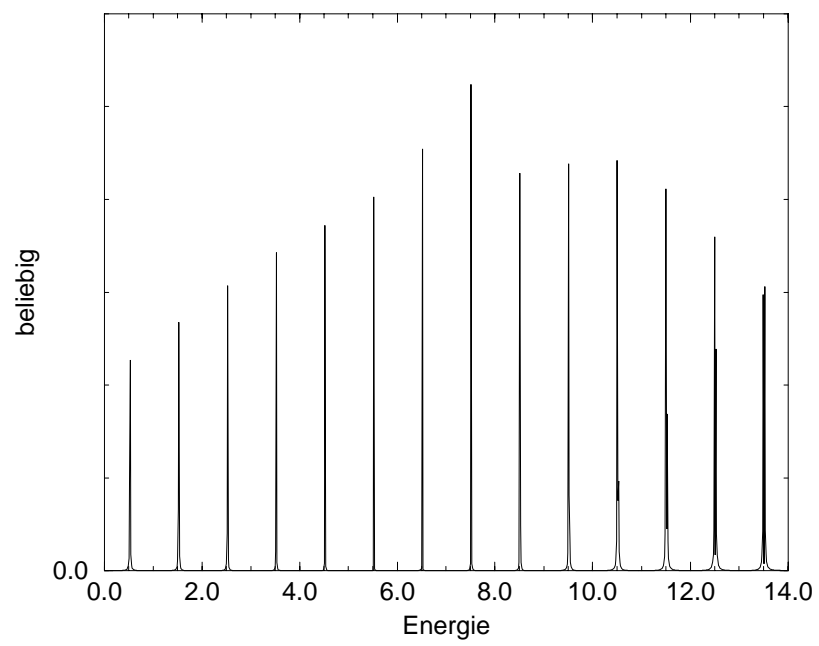


Abbildung 4.4: *Energieeigenwertspektrum des harmonischen Oszillators als Fouriertransformierte der Propagatorspur*

Kapitel 5

Doppelmuldenpotential

Als zweites Beispiel betrachten wir das aus zwei verschobenen harmonischen Oszillatoren gebildete Doppelmuldenpotential (*Mexican Hat*), mit der zugehörigen skalierten Lagrange-Funktion

$$\mathcal{L}(\dot{x}, x) = \frac{1}{2}\dot{x}^2 - \alpha(x - x_{\text{Min}})^2(x + x_{\text{Min}})^2. \quad (5.1)$$

Für dieses Potential kann kein geschlossener Ausdruck mehr für den Propagator angegeben werden. Es spielt aber in vielen Bereichen der Physik eine sehr wichtige Rolle (z.B. zur Beschreibung von *Instantonen* in der Feldtheorie, weitere Beispiele in [3]).

In unserer Darstellung werden die Parameter so gewählt, daß zum einen ein ausgeprägter Potentialberg in der Mitte vorhanden ist, zum anderen dieser aber auch nicht zu hoch ist. Ansonsten könnten Tunnelprozesse nicht in endlicher Zeit beobachten werden und wir kämen in numerisch ungünstigen Parameterbereiche¹. Wie auch schon beim harmonischen Oszillator deutet der Auftrag der Normierung in Fig. 5.1 eine recht gute Approximation des Propagators durch unsere Methode an.

Der Propagator ermöglicht uns wieder die zeitliche Entwicklung von Zuständen zu berechnen. Wir möchten dies nutzen, eines der wichtigsten Phänomene der Quantenmechanik, den Tunnelprozeß, zu simulieren. Besonders anschaulich gelingt dies mit einer nahezu vollständig in der einen Potentialmulde lokalisierten Wellenfunktion, welche im Laufe der Zeit in die andere Mulde wandert.

¹hier $\alpha = \frac{1}{49}$ und $x_{\text{Min}} = 2.5$

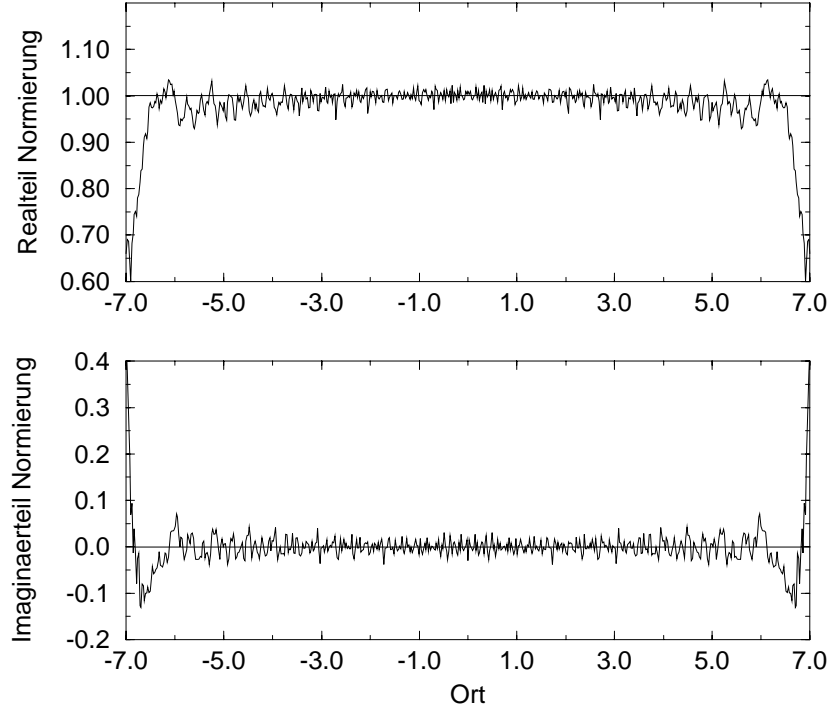


Abbildung 5.1: Normierung eines Propagators für ein Doppelmuldenpotential auf dem Intervall $[-7, 7]$ für $T = \frac{\pi}{13}$

In unserem Beispiel konstruieren wir uns mittels eines einfachen Variationsverfahrens² aus einer zweiparametrischen, reellen Testfunktion $T_{S/A}$,

$$T_{S/A}(x) = \frac{1}{\alpha\sqrt{2\pi}} \left(\exp \left\{ -\frac{(x-\beta)^2}{2\alpha^2} \right\} \pm \exp \left\{ -\frac{(x+\beta)^2}{2\alpha^2} \right\} \right), \quad (5.2)$$

eine Näherung für den niedrigsten symmetrischen ('+') in Gl. 5.2) und den niedrigsten antisymmetrischen ('-') Energiezustand Ψ_S bzw. Ψ_A . Der An-

²Wir verwenden einen *Random Walk* im Parameterraum in Richtung niedrigerer Energie, welcher im Prinzip dem *Metropolis-Monte-Carlo-Verfahren* [18] bei Nulltemperatur entspricht.

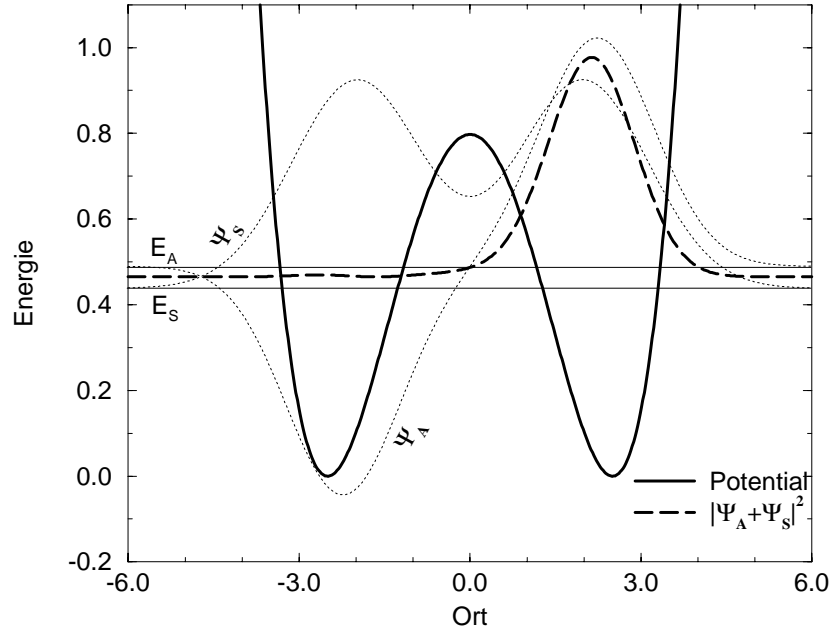


Abbildung 5.2: Konstruktion einer einseitig lokalisierten Wellenfunktion aus den Näherungen für die energetisch niedrigsten symmetrischen (Ψ_S) und antisymmetrischen (Ψ_A) Energiezustände im Doppelmuldenpotential

satz für $T_{S/A}$ aus zwei verschobenen Gaußfunktionen resultiert aus der Überlegung, daß der niederenergetische Bereich der Potentialminima recht gut durch einen harmonischen Oszillator approximiert werden kann. Eine Superposition $\Psi_0 := \Psi_A + \Psi_S$ der beiden Funktionen liefert uns die gewünschte, fast einseitig lokalisierte Wellenfunktion (siehe Fig. 5.2).

Neben der Wahrscheinlichkeitsverteilung $|\Psi_A + \Psi_S|^2$ nach unserer Überlagerung sind in Fig. 5.2 auch die reellen Ausgangsfunktionen Ψ_A und Ψ_S auf ihren Energieniveaus E_A bzw. E_S dargestellt. Die Differenz zwischen diesen beiden Niveaus wird bestimmt durch die Höhe des Potentialbergs. Für eine sehr hohe Schwelle sind die Energiewerte praktisch gleich - die Energiezustände sind entartet. Wird der Potentialberg dagegen abgesenkt, so verschwindet die Entartung und die Energiedifferenz nimmt mehr und mehr

zu bis zum Grenzfall des x^4 -Potentials.

Es ist gut zu erkennen, daß der antisymmetrische Zustand energetisch über dem symmetrischen Zustand liegt, was auch nach dem Knotensatz der Quantenmechanik zu erwarten ist. Außerdem befinden sich beide unterhalb des Potentialbergs, womit gewährleistet ist, daß ein klassisches Teilchen mit solcher Energie in einer der beiden Potentialmulden diese nicht verlassen könnte. In der Quantenmechanik dagegen ist es aber möglich, und entscheidend für die Zeit, mit der unsere Wellenfunktion von der einen Mulde in die andere tunnelt, ist die Differenz der beiden Zustandsenergien $E_A - E_S$, denn

$$\begin{aligned}\hat{U}(\tau)(|\Psi_S\rangle + |\Psi_A\rangle) &= e^{i\tau\hat{H}}(|\Psi_S\rangle + |\Psi_A\rangle) \\ &= e^{i\tau E_S}|\Psi_S\rangle + e^{i\tau E_A}|\Psi_A\rangle \\ &= e^{i\tau E_S}(|\Psi_S\rangle + e^{i\tau(E_A - E_S)}|\Psi_A\rangle). \quad (5.3)\end{aligned}$$

Es wird hier angenommen, daß Ψ_A und Ψ_S exakt die beiden niedrigsten Energieeigenwerte des Hamiltonoperators \hat{H} darstellen.

Aus Gleichung 5.3 geht hervor, daß für $\tau(E_A - E_S) = \lambda\pi$, mit $\lambda = 0, 1, 2, \dots$, die sich zeitlich entwickelnde Wellenfunktion einer einfachen additiven bzw. subtraktiven Superposition unserer Ausgangsfunktionen Ψ_A und Ψ_S bis auf eine unbedeutende Phase gleicht. Interpretiert bedeutet dies, daß unser konstruierter Zustand periodisch in einer Zeit $\tau = \frac{\pi}{E_A - E_S}$ vollständig von einer Potentialmulde in die andere tunnelt. Wenden wir nun den von uns berechneten Propagator auf unseren Ausgangszustand Ψ_0 an, so ergibt sich das in Fig. 5.3 dargestellte Bild, indem nach je 55 Zeitschritten die aktuelle Wahrscheinlichkeitsverteilung aufgetragen wurde (d.h. $\Psi_n := \hat{U}^{55n}\Psi_0 = \Psi(55nT)$).

Es ist hier sehr schön zu erkennen, wie auf der einen Seite die Wahrscheinlichkeit, unser *Teilchen* zu messen, langsam abnimmt, wohingegen sie auf der anderen Seite entsprechend steigt, bis es vollständig in dieses Minimum getunnelt ist.

Es bleibt zu überprüfen, ob die von uns erwartete Tunnelfrequenz eingehalten wird bzw. auch andere Observablen die von uns geforderte zeitliche Entwicklung zeigen. Die Meßergebnisse zum Energie- und Ortserwartungswert unseres propagierten Zustands sind in Fig. 5.4 dargestellt. Ein Vergleich der aus dem Verlauf des Ortserwartungswertes ermittelten Tunnelzeit mit der aus der Energiedifferenz berechneten ergibt eine recht gute prinzi-

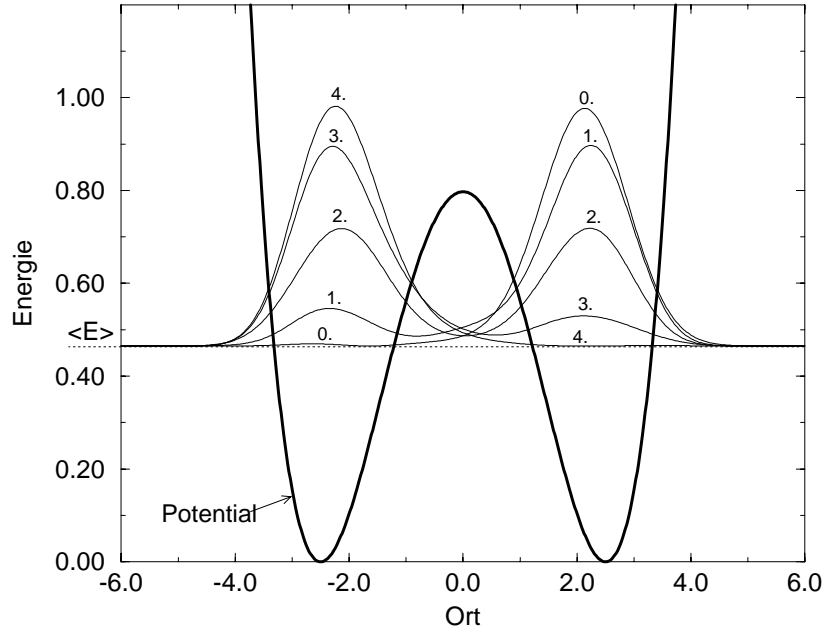


Abbildung 5.3: Tunnelvorgang einer am Anfang (Ψ_0) nahezu einseitig lokalisierten Wellenfunktion Ψ_n im Doppelmuldenpotential

pielle Übereinstimmung³. Der berechnete Zeitraum wird um etwa 11 % unterschritten, welches einer etwa 12 % größeren Energiedifferenz entspräche. Dies allein durch qualitative Unzulänglichkeiten des Propagators zu erklären, ist vermutlich nicht ganz korrekt. Betrachtet man z.B. den Verlauf der Energie in Fig. 5.4, so ist diese nach den über 200 Multiplikationen mit unserer Propagatormatrix noch bis auf 1.2 % erhalten. Da unsere Meßmethode zur Bestimmung des Energieeigenwertes sehr genau ist, muß vielmehr davon ausgegangen werden, daß der Ansatz für die Testfunktion nach Gl. 5.2 nicht gut genug war, um eine ausreichend präzise Approximation für die beiden niedrigsten Energieeigenzustände bei dieser Potentialschwelle zu erhalten. Eine

³Aus den nach der Variation numerisch errechneten Energieeigenwerten $E_S = 0.438395$ und $E_A = 0.489601$ ergibt sich eine Tunnelzeit $\tau = 61.4$. In unserer Simulation ergibt sich allerdings nur ein Zeitraum von $\tau = 54.4$. Dies entspräche einer Energiedifferenz von $\Delta E = 0.0578$ gegenüber dem berechneten $\Delta E = 0.0512$.

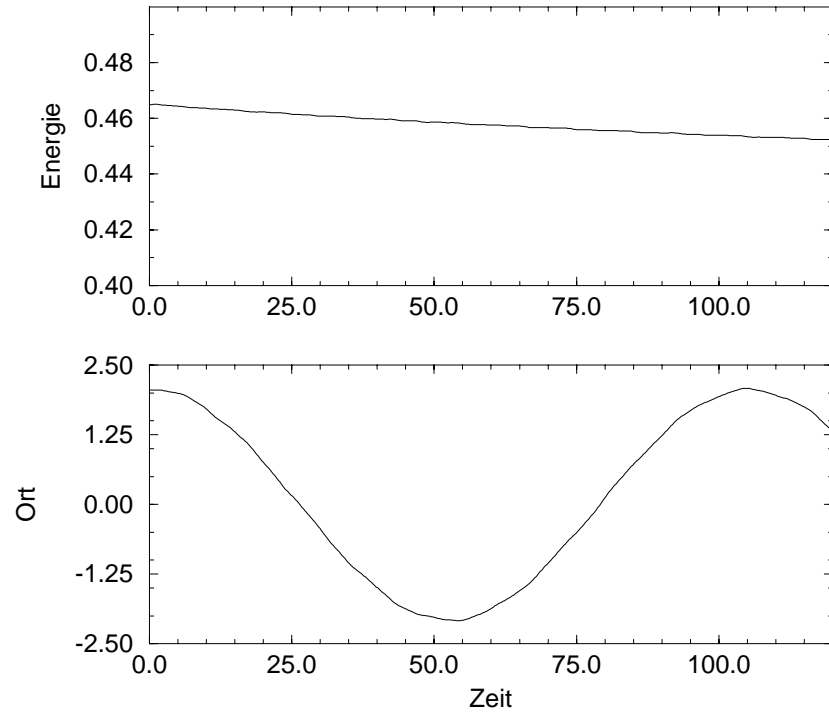


Abbildung 5.4: *Energie- und Ortserwartungswert einer tunnelnden Wellenfunktion im Doppelmuldenpotential*

quantitative Verbesserung läßt allerdings keine weiteren interessanten physikalischen Phänomene erwarten und wird deshalb hier nicht weiter verfolgt.

Leider ist es bisher nicht gelungen, aus dem Propagator für das Doppelmuldenpotential ein aussagekräftiges Energiespektrum zu errechnen. Neben den numerischen Schwierigkeiten kann dafür im Moment auch kein weiterer Grund angegeben werden. Einige Ideen zur Verbesserung der Matrixeigenschaften bedürfen allerdings noch der Überprüfung.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Der Pfadintegralformalismus von R.P. Feynman kann als alternativer und sehr anschaulicher Zugang zur Quantenmechanik gesehen werden. Schwierigkeiten bereitet aber noch immer die explizite Umsetzung der Summe über alle Pfade. Weitere Anwendungsgebiete in der Physik führten daher meist zu mathematisch besser verstandenen, modifizierten Pfadintegralen wie z.B. in der Thermodynamik, Statistik und in Feldtheorien (Pfadintegrale in der *euklidischen* (imaginären) Zeit, siehe z.B. [3, 4, 6]). In vielen unterschiedlichen Anstrengungen wird bis heute auch versucht, die wesentlichen Beiträge aus einer überschaubareren Klasse von Pfaden zu gewinnen (z.B. in der semi-klassischen Quantenmechanik geschieht dies unter Stichwörtern wie *WKB-Methode*, *Stationäre Phasen Approximationen* oder *Gutzwiller Spurformel*, siehe dazu [3, 13]).

Wir haben versucht, den quantenmechanischen Propagator aus einer besonders anschaulichen Untermenge aller Pfaden zu berechnen, indem wir unserem *Teilchen* alle Wege auf einem endlichen Gitter in einem Potential erlaubt haben. Diese Vorgehensweise ist vermutlich nicht gut geeignet, größere Systeme in höheren Dimensionen zu beschreiben, da die großen, komplexwertige Matrizen dann zu weiteren numerischen Problemen führen würden. Hier werden die speziell entwickelten Methoden (s.o) viel bessere Ergebnisse liefern. Ohne aber einen einzigen Pfad besonders auszuzeichnen, konnten wir auf diese Weise die ursprüngliche *Echtzeit*-Formulierung des Pfadintegrals im Konfigurationsraum nutzen, um wichtige Phänomene der Quantenmechanik wie z.B. Tunnelvorgänge und Observablen zu berechnen. Darüberhinaus fanden interessante weitere Konzepte, wie z.B. das Energieeigenwertspektrum

aus der Propagatorspur, und technische Probleme, wie z.B. Fouriertransformation, Variationsprinzip und Skalierung ihre Anwendung.

Wir hoffen, mit dieser Darstellung ein besseres Verständnis für diese Methoden und den statistischen Charakter der Quantenmechanik ermöglicht zu haben.

Kapitel 7

Preprint

Die vorangegangene Darstellung wurde in einem *Preprint* [14] zusammengefaßt und zur Veröffentlichung eingesandt. Dieser Text ist auf den folgenden Seiten angelegt.

Part II

Pfadintegral-Dichtefunktional- Theorie

Kapitel 8

Einleitung

Bereits im Jahre 1965 haben Feynman und Hibbs in ihrem Buch [2] dargestellt, wie das Pfadintegral in der euklidischen Zeit auch zur Berechnung der thermodynamischen Zustandssumme verwendet werden kann. Bis heute findet dies bei verschiedenen thermodynamische Fragestellungen Anwendung, in denen die numerische Umsetzung meist mit Hilfe von Monte-Carlo Integrationen erfolgt (siehe z.B. [15]).

Etwa zur selben Zeit begründeten die Arbeiten von Hohenberg, Kohn und Sham [22, 23] die Dichtefunktionaltheorie, welche die bis dahin bekannten Methoden von Thomas, Fermi und Slater [24, 25, 9] ergänzten. Das Theorem der Dichtefunktionaltheorie sichert die Existenz eines Funktionals, welches die Gesamtenergie eines Vielteilchensystems einzig aus der Vielteilchendichte bestimmen läßt. Im Gegensatz zu anderen wichtigen Methoden wie z.B. die von Hartree und Fock [26, 9, 27] benötigt das Dichtefunktional die Wellenfunktion des Systems im Prinzip nicht. Bis heute greifen aber viele Anwendungen dieses Verfahrens letztendlich auf Variationen von Ansätzen für die Wellenfunktion zurück (siehe z.B. [33]).

Die Pfadintegral-Dichtefunktional-Theorie [20] versucht nun diese beiden gut bekannten und entwickelten Methoden der Vielteilchen-Quantenmechanik miteinander zu verbinden. Die Verknüpfung der verschiedenen Techniken erlaubt es, alle wichtigen Parameter zur Bestimmung der Vielteilchendichte zu berechnen, um diese dann im Dichtefunktional zu verwenden. Konkret verwenden wir die Methoden des Thermischen Pfadintegrals zur Bestimmung der Einteilchendichten und der Zustandssumme. Aus der Dichtefunktionaltheorie stammen die Verfahren zur Berechnung des effektiven Potentials und

der Gesamtenergie. Die Vielteilchendichte wird in einem selbstkonsistenten Verfahren bestimmt. Da auf die explizite Kenntnis der Wellenfunktion vollständig verzichtet werden kann, wird hier dem Theorem von Hohenberg, Kohn und Sham [22, 23] voll entsprochen.

Diese Darstellung beschreibt den wesentlichen Teil der Anwendung des neuen Verfahrens auf physikalische Systeme. Konkret werden ${}^4\text{He}_n$ -Cluster mit einer Verunreinigung (z.B. einem einzelnen Edelgasatom) behandelt. Leider war die gesamte notwendige Arbeit für eine Veröffentlichung bis zur Entstehung dieses Textes noch nicht abgeschlossen. Auf ein endgültiges *Preprint* [21] muß daher hier verzichtet werden.

Kapitel 9

Die Methode

9.1 Das Thermodynamisches Pfadintegral

Die Pfadintegraldarstellung der thermodynamischen Zustandssumme $Z(\beta)$, mit $\beta := \frac{1}{k_B T}$, ist wohlbekannt (siehe z.B. [15]) und wird daher hier nur kurz skizziert.

Als Ansatz kann die Näherung durch die Trotter-Produktformel¹ dienen [16],

$$\begin{aligned} Z(\beta) &= \text{Tr } e^{-\beta(\hat{H}_0 + \hat{H}_1)} \\ &\approx \text{Tr } \left(e^{-\frac{\beta}{M}\hat{H}_0} e^{-\frac{\beta}{M}\hat{H}_1} \right)^M, \end{aligned} \quad (9.1)$$

mit der Zerlegung des Vielteilchen-Hamilton-Operators,

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &:= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} \\ \hat{H}_1 &:= \hat{V}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \end{aligned} \quad (9.2)$$

für N in einem Potential $V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ wechselwirkende Teilchen.

¹Für modernere, schneller konvergente Formeln siehe den Übersichtsartikel von Suzuki [15].

Damit ergibt sich die Koordinatendarstellung der Zustandssumme für Fermionen² im Konfigurationsraum zu

$$Z(\beta) \approx \left(\frac{1}{N!}\right)^M \int \left[\prod_{k=1}^N \prod_{\mu=1}^M d\mathbf{r}_k(\mu) \right] \prod_{\nu=1}^M \left\{ \det \mathcal{A}(\nu) \times e^{-\frac{\beta}{M} V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} \right\},$$

mit

$$\mathcal{A}_{kl}(\mu) := \left(\frac{Mm}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{Mm}{2\beta\hbar^2} (\mathbf{r}_k(\mu) - \mathbf{r}_l(\mu+1))^2 \right)$$

und der Nebenbedingung

$$\mathbf{r}_k(M+1) \equiv \mathbf{r}_k(1). \quad (9.3)$$

Die inverse Temperatur β übernimmt hier die Rolle eines euklidischen Zeitparameters und es wird über alle geschlossenen, mit M Zeitscheiben diskretisierten, Pfade integriert.

Für die schwierige und umfangreiche Berechnung der NM -dimensionalen Integrale bietet sich z.B. ein *Importance Sampling* [17] an, welches auf die Arbeiten von Metropolis et.al. [18] zurückzuführen ist³. Dieses Verfahren ermöglicht auch direkt die Bildung von Erwartungswerten einer Observablen \hat{O} , da sich aus der Definition

$$\langle \hat{O} \rangle := \frac{1}{Z(\beta)} \text{Tr} \hat{O} e^{-\beta(\hat{H}_0 + \hat{H}_1)} \quad (9.4)$$

eine diskrete Darstellung der Form

$$\langle \hat{O} \rangle \approx \frac{\int \prod_{i=1}^Q d\mathbf{r}(i) F(\mathbf{r}(1), \dots, \mathbf{r}(Q)) W(\mathbf{r}(1), \dots, \mathbf{r}(Q))}{\int \prod_{i=1}^Q d\mathbf{r}(i) W(\mathbf{r}(1), \dots, \mathbf{r}(Q))} \quad (9.5)$$

²Der Ausdruck für Bosonen unterscheidet sich lediglich durch das symmetrische Produkt (Permanente) über die $\mathcal{A}_{kl}(\mu)$ anstelle der antisymmetrischen Determinante.

³Die Monte-Carlo Integration wurde parallelisiert und konnte damit auf mehrere Rechner (meist 6 bis 14 Prozessoren) verteilt werden.

finden läßt, welche genau der geforderten Struktur im *Importance Sampling* entspricht. Die Gewichtsfunktion $W(\mathbf{r}(1), \dots, \mathbf{r}(Q))$ bezeichnet den Pfadintegralkern der Zustandssumme $Z(\beta)$ aus Gl. 9.3. Die Qualität der Messung wird durch die explizite Wahl der Funktion $F(\mathbf{r}(1), \dots, \mathbf{r}(Q))$ bestimmt. Verschiedene Ansätze für die Berechnung der kinetischen Energie werden z.B. diskutiert von Kono et.al. [28], Giansanti et.al. [29] und Cao et.al. [30]. Eine genauere Darstellung würde den Rahmen dieser Arbeit übersteigen.

Beschränkt man das System auf N nichtwechselwirkende Fermionen oder Bosonen bei fester Temperatur in einem gemeinsamen Potential $\hat{V}'(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$,

$$\hat{V}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \approx \hat{V}'(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) := \sum_{i=1}^N \hat{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}_i), \quad (9.6)$$

so kann die Rekursionsformel nach Borrmann und Franke [19],

$$Z^{(k)}(\beta) = \frac{1}{k} \sum_{n=1}^k (\pm)^{n+1} Z^{(1)}(n\beta) Z^{(k-n)}(\beta), \quad (9.7)$$

benutzt werden, um den numerischen Aufwand für die Berechnung der kanonischen Zustandssumme $Z^{(N)}(\beta)$ erheblich zu reduzieren. In diesem Fall wird jeweils nur die Einteilchen-Zustandssumme $Z^{(1)}(\beta)$ und später (siehe 9.9) die dazugehörige Dichte $\eta^{(1)}(\mathbf{r}, \beta)$ benötigt, welche sich mit den oben genannten Monte-Carlo Verfahren bestimmen lassen.

9.2 Die symmetrisierte Vielteilchendichte

Aus den Berechnungen zum thermischen Pfadintegral ergibt sich eine nach Boltzmann verteilte Einteilchendichte $\eta^{(1)}(\mathbf{r}, \beta)$ für die Temperatur T aus dem vorgegebenen Einteilchenpotential $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$. Aus dieser Dichte kann nun auf verschiedene Weise eine Vielteilchendichte konstruiert werden.

Die einfachste Möglichkeit ergibt sich aus der direkten Renormierung zu einer Dichte $\eta^{(N)}(\mathbf{r}, \beta)$ für N Teilchen gemäß

$$\int d\mathbf{r} \eta^{(N)}(\mathbf{r}, \beta) := N \int d\mathbf{r} \eta^{(1)}(\mathbf{r}, \beta) = N. \quad (9.8)$$

Dies entspräche N unkorrelierten, nicht wechselwirkenden Teilchen mit Boltzmann-verteilten Einteilchenenergieniveaus.

In der Quantenmechanik ist jedoch der Hilbertraum für identische Teilchen eingeschränkt, da nur symmetrische (Bosonen) bzw. antisymmetrische (Fermionen) Wellenfunktionen erlaubt sind [9]. Die Rekursionsformel nach Borrmann [20],

$$\eta^{(k)}(\mathbf{r}, \beta) = \frac{1}{Z^{(k)}(\beta)} \sum_{m=1}^k (\pm)^{m+1} Z^{(1)}(m\beta) \eta^{(1)}(\mathbf{r}, m\beta) Z^{(k-m)}(\beta) \quad (9.9)$$

versucht bei der Konstruktion der Vielteilchendichte diesem Theorem Rechnung zu tragen. Je nach Art der Teilchen ('-' für Fermionen, '+' für Bosonen) kann somit eine *(anti-)symmetrisierte Dichte* $\eta^{(N)}(\mathbf{r}, \beta)$ für N nichtwechselwirkende, nach Fermi-Dirac bzw. Bose-Einstein Statistik verteilte Teilchen aus der Einteilchendichte $\eta^{(1)}(\beta)$ zu N verschiedenen Temperaturen bestimmt werden.

9.3 Das selbstkonsistente Verfahren

Wir wollen versuchen, ein physikalisches Vielteilchensystem aus z.B. $^4\text{Helium}$ Bosonen und einem stabilisierenden Edelgasatom als Verunreinigung durch ein nichtwechselwirkendes Modell in einen effektivem Potential zu beschreiben. Dazu stehen uns die bereits dargestellten Methoden zur Verfügung. Ganz entscheidend für die Qualität unserer Approximation ist das effektive Einteilchenpotential $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$. Für eine vorgegebene Dichteverteilung der Heliumatome kann dies für ein Testteilchen ^4He berechnet werden. Es ergibt sich aus dem Beitrag vom Potential der Verunreinigung (engl. *impurity*) $V_{\text{Im-He}}$ und dem der Wechselwirkung mit den anderen N Heliumatomen $V_{\text{He-He}}$ gemäß

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{Im-He}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \eta(\mathbf{r}') V_{\text{He-He}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (9.10)$$

Wir betrachten Systeme mit einem Fremdatom im Zentrum des Heliumclusters. In guter Näherung kann dann die Vielteilchendichte als sphärisch

symmetrisch angenommen werden, da wir eine im Vergleich zur Helium-Helium-Wechselwirkung recht attraktive, sphärisch symmetrisch wechselwirkende Verunreinigung verwenden. Für dieses Potential setzten wir ein Lennard-Jones Potential an,

$$V_{\text{Im-He}}(x) = 4\varepsilon_{\text{Im}} \left[\left(\frac{\alpha_{\text{Im}}}{x} \right)^{12} - \left(\frac{\alpha_{\text{Im}}}{x} \right)^6 \right], \quad (9.11)$$

mit den entsprechenden, bekannten Parametern aus der Literatur [31]. Dies ist bei der Helium-Helium-Wechselwirkung zum Teil aus numerischen Gründen nicht möglich. Für sehr kleine Distanzen ergibt die Raumintegration in Gl. 9.10 zu große, physikalisch falsche Beiträge, da wir keine dem Zweiteilchenpotential angemessene Zweiteilchendichte berechnet haben. Es würde also nicht beachtet werden, daß die Heliumatome eine Art Ausdehnung besitzen (*Hard Core* Radius), welche eine beliebige Annäherung verhindert. In der Literatur sind verschiedene Wege bekannt, dieses Problem zu umgehen. Eine naheliegende Idee ist z.B. einen *Hard Core* vorzugeben, innerhalb dessen der Integrand in Gl. 9.10 nicht ausgewertet wird. Dies entspricht den aus der Kernphysik bekannten Jastrow-Funktionen als Ansatz für die Wellenfunktion und damit indirekt für die Dichte. Dieser Weg wurde z.B. von Kalos et.al. [32] näher untersucht. Es bleibt die Schwierigkeit den *Hard Core* richtig zu wählen, da der hohe Potentialgradient in diesem Bereich zur sensiblen Abhängigkeit führt (siehe dazu z.B. [35, 32]).

Ein alternativer Zugang wurde z.B. von Dalfovo [33] über sogenannte Landau-Funktionale beschrieben und auch von uns gewählt. Wir verwenden ein abgeschirmtes Helium-Helium-Potential,

$$V_{\text{He-He}}(x) = \begin{cases} 4\varepsilon_{\text{He}} \left[\left(\frac{\alpha_{\text{He}}}{x} \right)^{12} - \left(\frac{\alpha_{\text{He}}}{x} \right)^6 \right] & , \text{ für } x \geq h_{\text{He}} \\ V_{\text{He-He}}(h_{\text{He}}) \left(\frac{x}{h_{\text{He}}} \right)^4 & , \text{ für } x < h_{\text{He}}, \end{cases} \quad (9.12)$$

mit den in der Literatur [33] angegebenen Parametern. In diesem Fall geht das Potential und nicht die Teilchendichte unterhalb eines definierten Abstandes h_{He} gegen Null. Damit muß aber der Beitrag der *Hard Core* Abstoßung separat berücksichtigt werden. Der Gesamtausdruck für die Berechnung des effektiven Potentials⁴ ergibt sich dann zu

⁴Die Doppelintegrale in der Berechnung des effektiven Potentials bzw. der potentiellen

$$\begin{aligned}
V_{\text{eff}}(|\mathbf{r}|) &= V_{\text{Im-He}}(|\mathbf{r}|) + \int d\mathbf{r}' \eta(|\mathbf{r}'|, \beta) V_{\text{He-He}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + c \bar{\eta}_{|\mathbf{r}|}^{(1+\gamma)} \\
&= V_{\text{Im-He}}(r) \\
&+ 2\pi \int_0^\infty \int_0^\pi dr' d\theta r'^2 \sin(\theta) \eta(\sqrt{r^2 + r'^2 + 2rr' \cos \theta}, \beta) V_{\text{He-He}}(r') \\
&+ c \bar{\eta}_r^{(1+\gamma)}. \tag{9.13}
\end{aligned}$$

Der letzte Term in Gl. 9.13 berücksichtigt die *Hard Core* Abstoßung in Abhängigkeit von der mittleren Teilchendichte $\bar{\eta}_r$ eines Kugelvolumens um r mit dem Radius h_{He} . Die Parameter für $h_{\text{He}} = 2.377\text{\AA}$, $c = 1.04554 \times 10^7 \text{ K}\text{\AA}^{3(1+\gamma)}$ und $\gamma = 2.8$ werden phänomenologisch aus Vergleichsrechnungen mit Eigenschaften des festen und flüssigen Heliums bestimmt [34]. Diese Ansätze werden für Cluster von uns in der Annahme übernommen, daß die Fehler bei niedrigen Temperaturen und nicht zu kleiner Teilchenzahl klein sind (z.B. $T < 20 \text{ K}$ und $N > 30$).

Wir können nun mit Gleichung 9.13 das effektive Potential berechnen, indem sich alle Heliumatome der vorgegebenen Dichte $\eta(r, \beta)$ befinden. Die hieraus resultierende Änderung der Verteilung (*Rearrangement*) kann wieder mit den Methoden zur Berechnung des Thermischen Pfadintegrals bestimmt werden, in denen nun $V_{\text{eff}}(r)$ als Einteilchenpotential verwendet wird.

In unserem selbstkonsistenten Verfahren bestimmen wir Systeme, für die das Wechselspiel zwischen der Vielteilchendichte und dem effektiven Potential in einen stationären Zustand konvergiert, der als thermisches Gleichgewicht angesehen wird. Die Vielteilchendichte bedingt dann genau das gleiche effektive Potential, aus dem sie berechnet worden ist - sie ist selbstkonsistent.

Sehr gute Konvergenzeigenschaften zeigen Systeme, für die das effektive Potential nur ein Minimum besitzt. Interpretiert bedeutet dies dann, daß sich alle Teilchen in einer Kugelschale um die Verunreinigung anordnen. Keine Konvergenz zeigen dagegen Systeme in Wärmebädern zu hoher Temperatur, da die Vielteilchendichten dann zu weit aus dem Potentialminimum herauslaufen. Physikalisch kann dies gut als ein Evaporieren der Heliumatome erklärt werden und verdeutlicht einen Vorteil unserer Methode gegenüber

Energie (Gl. 9.16) wurden mit zweidimensionalen *Romberg Integrationen* [12, 17] 14. Ordnung ausgeführt. Diese Verallgemeinerung der *Simpson Integration* [17] benötigt eine sehr geringe Zahl an Stützstellen, die allerdings dynamisch gewählt werden. Darüberhinaus ist die Methode in unserem Fall gut vektorisierbar.

den Verfahren, welche Variationen von Wellenfunktionen benutzen. Diese gebundenen Zustände können ein Evaporieren prinzipiell nicht direkt beschreiben und eine Unterscheidung zwischen stabilen und instabilen Systemen fällt schwer.

Numerische Schwierigkeiten in der Monte-Carlo Integration entstehen aber oft auch bei zu niedrigen Temperaturen in einem effektiven Potential mit mehreren Minima (Schalen), da es Probleme bereitet, die kleinen Beiträge der äußeren Schalen korrekt zu berücksichtigen. Umfangreichere Rechnungen können dieses aber meist beheben.

9.4 Energieerwartungswert

Das Energiedichtefunktional eines wechselwirkenden inhomogenen Heliumgases in einem statischen Potential $V_{\text{Im-He}}(\mathbf{r})$,

$$\begin{aligned} E[\eta(\mathbf{r})] = & \int d\mathbf{r} \, \eta(\mathbf{r}) V_{\text{Im-He}}(\mathbf{r}) \\ & + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \, \eta(\mathbf{r}) \eta(\mathbf{r}') V_{\text{He-He}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \\ & + E_1[\eta(\mathbf{r})] , \end{aligned} \quad (9.14)$$

beschreibt die Energie ohne eine explizite Form für $E_1[\eta(\mathbf{r})]$ angeben zu können, wobei $E_1[\eta(\mathbf{r})]$ kinetische, Austausch- und Korrelationsanteile berücksichtigt [22, 23].

Von den verschiedenen Versuchen, eine gute Approximation für $E[\eta(\mathbf{r})]$ zu finden, haben wir uns bereits bei der Berechnung des effektiven Potentials im selbstkonsistenten Verfahren einen von Dalfovo [33] verwendeten Ansatz zunutze gemacht (Gl. 9.13). Dies geschieht auch bei der Messung des Energieerwartungswertes.

In unseren Rechnungen zerlegen wir die N Teilchenenergie $E[\eta^{(N)}(r)]$ in einen kinetischen und einen potentiellen Anteil gemäß

$$E[\eta^{(N)}(\mathbf{r})] \approx E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}, \quad (9.15)$$

und es gilt nach Gl. 9.13 bzw. [33]

$$\begin{aligned}
E_{\text{pot}} &:= \int d\mathbf{r} \, \eta(\mathbf{r}) V_{\text{Im-He}}(\mathbf{r}) \\
&+ \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \, \eta(\mathbf{r}) \eta(\mathbf{r}') V_{\text{He-He}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \\
&+ \frac{c}{2} \int d\mathbf{r} \, \eta(\mathbf{r}) \bar{\eta}_{\mathbf{r}}^{(1+\gamma)}.
\end{aligned} \tag{9.16}$$

Die potentielle Energie kann prinzipiell nicht aus der Pfadintegralmethode bestimmt werden, da lediglich mit Einteilchendichten gerechnet wird. Anders ist dies bei der kinetischen Energie, wie bereits dargestellt worden ist. Der Ansatz aus der Dichtefunktionaltheorie [33],

$$E_{\text{kin}} := \frac{\hbar^2}{2m} \int d\mathbf{r} \, \left[\nabla \sqrt{\eta(\mathbf{r})} \right]^2, \tag{9.17}$$

ist eine sehr ungenaue Approximation und beinhaltet zudem noch numerische Probleme aufgrund der Quadratwurzel und der anschließenden Differentiation der diskreten Dichte. Wir verwenden daher zur Berechnung der kinetischen Energie verschiedene der gut untersuchten Verfahren mit dem Pfadintegral (siehe dazu [28, 29, 30]).

Kapitel 10

Ergebnisse

Ein wesentlicher Teil des oben beschriebenen Verfahrens ist von uns bereits auf konkrete Vielteilchensysteme angewendet worden. Die folgenden Beispiele stellen die gewonnenen physikalischen und methodischen Ergebnisse dar. Diese beziehen sich auf die Berechnungen im selbstkonsistenten Verfahren zur Boltzmann-verteilten Vielteilchendichte, zum effektiven Potential und zur Gesamtenergie des Systems.

Als erstes betrachten wir einen Cluster aus 16 $^4\text{Helium}$ atomen und einem Kalium $^+$ -Ion als Verunreinigung bei einer Temperatur $T = 10$ K. Damit ergibt sich für die Wechselwirkung zwischen einem Heliumatom und dem Ion eine Potentialtiefe von $\varepsilon_K = 18.23$ meV im Minimumabstand $r_{\text{Min}} := 2^{\frac{1}{6}}\alpha_K = 2.911$ Å (vgl. Gl. 9.11) [31]. Diesen Potentialverlauf benutzen wir als ersten Ansatz für das effektive Potential. Das anschließende Wechselspiel zwischen der Vielteilchendichte und der korrespondierenden Wechselwirkung in den Iterationen des selbstkonsistenten Verfahrens ist in Abb. 10.1 dargestellt¹.

Es ist hier gut zu erkennen wie schnell unser selbstkonsistentes Verfahren konvergiert. Bereits nach der 4. Iteration ist die Abweichung vom Grenzfall auf diesen Skalen nicht mehr relevant. Dies bestätigt auch der Verlauf der Energiebeiträge in Abb. 10.2.

Die leichten Oszillationen am Anfang sind auf die dynamische Anpassung der Rechengenauigkeit mit zunehmender Zahl der Iterationen zurückzuführen. Für quantitative Aussagen kann dies weiter auf die verschiedenen

¹In den Dichtegraphen ist immer zu bedenken, daß es sich um sphärische Dichte in [\AA^{-3}] handelt. Dieser Auftrag wurde gewählt, um den Vergleich mit der von uns verwendeten Literatur zu erleichtern (z.B. [33]).

Abbildung 10.1: Wechselspiel zwischen der Vielteilchendichte und dem effektiven Potential im selbstkonsistenten Verfahren für einen $\text{K}^+(\text{}^4\text{He})_{16}$ Cluster bei einer Temperatur von 10 K.

Abbildung 10.2: *Entwicklung der Energiebeiträge aus dem Pfadintegral (kinetische Energie) bzw. dem Dichtefunktional (potentielle Energie) im selbstkonsistenten Verfahren für einen $K^+(^4\text{He})_{16}$ Cluster bei einer Temperatur von 10 K.*

Vielteilchensysteme optimiert werden.

Ein wichtiger Trick ist die Einbettung des Gesamtsystems in einen Potentialtopf, welcher verhindert, daß die Dichten divergieren. Das obige Beispiel wäre nicht so gut konvergiert, wenn sich nicht bei etwa 25 Å eine solche Grenze befände. Der erste Ansatz (Lennard-Jones) für das effektive Potential ließe hier das Monte-Carlo Integrationsgebiet viel zu groß werden. Es muß aber gewährleistet bleiben, daß der künstliche Potentialtopf keine Einfluß auf die selbstkonsistente Lösung hat. Für unser erstes Beispiel trifft dies zu, da die konvergierte Vielteilchendichte praktisch keine Beiträge in diesem Bereich hat.

Abbildung 10.3: *Iterationsansatz und selbstkonsistente Lösung für einen $\text{Kr}({}^4\text{He})_{50}$ Cluster bei einer Temperatur von 5 K in einem Potentialtopf.*

Wir betrachten nun einen Cluster aus 50 ${}^4\text{He}$ Atomen und einem Kryptonatom ($\varepsilon_{\text{Kr}} = 2.612$ meV, $\alpha_{\text{Kr}} = 3.692$ Å [31]). Das Potential des Fremdatomes ist in diesem Fall viel weniger attraktiv als das des Kalium⁺-Ions von oben. Wir erwarten daher, daß dieses System erst bei sehr niedrigen Temperaturen stabil wird und beginnen unser selbstkonsistentes Verfahren bei einer Temperatur $T = 5$ K (Abb. 10.3).

Das Ergebnis zeigt deutlich den Einfluß des Potentialtopfes, der bei etwa 24 Å ein Divergieren der Vielteilchendichte verhindert. Dies kann physikalisch gut als ein Evaporieren der Heliumatome interpretiert werden, die sich weit von den beiden inneren Schalen bei etwa 4.1 Å bzw. 6.8 Å entfernen.

Ein Vergleich mit den in der Literatur [33] dargestellten Dichten für den 0K-Grenzfall zeigt, daß die Schalenstruktur des Clusters konsistent reprodu-

Abbildung 10.4: Vergleich der Energiebeiträge aus der Dichtefunktional-Theorie (DF) und dem Pfadintegral (PI) für einen $\text{Kr}({}^4\text{He})_{50}$ Cluster bei einer Temperatur von 5 K im Potentialtopf.

ziert wird. Darüberhinaus weist unsere Methode den Cluster bei 5 K eindeutig als instabil aus und besitzt damit nicht die bereits erwähnten Schwierigkeiten der Verfahren, die Wellenfunktionen zu gebundenen Zuständen variieren.

Ein weiterer Vorteil unserer Methode bestätigt sich in diesem Beispiel. Will man die Gesamtenergie dieses Systems nur mit den Methoden aus der Dichtefunktional-Theorie bestimmen, führen gerade auch die weitreichenden Beiträge zur Vielteilchendichte zu so großen Fehlern in der kinetischen Energie, daß die Gesamtenergie eindeutig negativ ist. Das System müßte stabil sein. Die Berechnung der kinetischen Energie mit dem Pfadintegral weist jedoch die Gesamtenergie auch bei der derzeit verwendeten geringen Rechengenauigkeit klar als positiv aus (Abb. 10.4).

Abbildung 10.5: *Nichtkonvergente selbstkonsistente Iterationen für einen $\text{Kr}({}^4\text{He})_{50}$ Cluster bei einer Temperatur von 4 K. Als Ansatz für die erste Iteration wurde das selbstkonsistente Potential für 5 K (mit Potentialtopf) verwendet.*

Als letztes möchten wir darstellen, daß das selbstkonsistente Verfahren keineswegs immer konvergiert. Insbesondere geschieht dies dann nicht, wenn die Monte-Carlo Integration nicht alle Potentialminima mit ausreichender Genauigkeit berücksichtigen kann. Ein Beispiel hierfür ist in Abb. 10.5 gegeben, in der einige nichtkonvergente Iterationsschritte für das obige System bei $T = 4$ K eingezeichnet sind.

Deutlich zu erkennen ist hier, wie die Dichte in der ersten Iteration zu sehr in der inneren Schale lokalisiert ist und sich dies dann in den Folgeschritten zu extremen Potential- bzw. Dichtefunktionen aufschauelt. Hier wurde zumindest als erster Ansatz (*1st iteration* in Abb. 10.5) das selbstkonsistente

Potential von oben ($T = 5$ K) benutzt. Die Potentialschwelle zwischen der ersten und zweiten Schale liegt daher noch tief genug bei negativen Energien. Eine genauere Monte-Carlo Integration würde dann auch hier zur Konvergenz führen. Dagegen hätte ein Lennard-Jones Potential als erster Ansatz bereits zu Potentialschwellen mit energetisch positivem Maximum geführt, welche von einem gebunden Teilchen praktisch nicht überwunden werden könnten. In sensiblen Systemen mit sehr schwach bindenden Verunreinigungen muß daher meist mit Hilfe des äußeren Potentialtopfes ein Abkühlvorgang simuliert werden, um auch selbstkonsistente Vielteilchendichten für sehr niedrige Temperaturen berechnen zu können.

Kapitel 11

Ausblick

Der wesentliche Teil für die Anwendung der Pfadintegral-Dichtefunktional-Theorie auf physikalische Systeme ist methodisch umgesetzt worden. Prinzipiell kann für eine vorgegebene Temperatur jede Observable aus den selbst-konsistenten Berechnungen mit der Vielteilchendichte bestimmt werden.

Für quantitative Messungen an einzelnen Systemen müßte mit einer höheren Genauigkeit gerechnet werden. Dies kann zum einen erreicht werden indem die Integrationsparameter wie z.B. die Monte-Carlo Schrittzahl optimiert werden. Eine interessante Erweiterung wäre aber auch die Berücksichtigung höherer Ordnungen im Pfadintegral oder ganz neue Pfadintegralansätze für die Zustandssumme wie z.B. die Feynman-Kleinert Näherung [36].

Darüberhinaus werden wir versuchen die quantenmechanischen Unterschiede für Fermionen bzw. Bosonen zu berücksichtigen und den Einfluß auf verschiedene Observablen darzustellen. Ein interessantes Phänomen wäre z.B. die Bose-Einstein Kondensation [9, 3] zu beschreiben.

Wir hoffen, daß wir in Kürze erste Ergebnisse veröffentlichen können.

”Seht, liebe Kinder, was wäre ich denn, wenn ich nicht immer mit klugen Leuten umgegangen wäre und nichts von ihnen gelernt hätte? Nichts aus Büchern sondern durch lebendigen Ideenaustausch, durch heitere Geselligkeit müßt Ihr lernen.”
J.W. v. Goethe an Julie von Egloffstein

Danksagung

Obwohl mir sehr gut bewußt ist, wie dieses Zitat meinen gesamten bisherigen Lebensweg kennzeichnet, so kann ich hier doch nicht alle erwähnen, denen ich eigentlich zu Dank verpflichtet wäre. Ich möchte mich daher auf diejenigen beschränken, welche einen unmittelbaren Bezug zu dieser Arbeit haben.

Mein Dank gilt zuerst Eberhard R. Hilf für die hervorragende Betreuung und die immerwährende, großzügige Unterstützung bereits von dem Beginn meines Studiums an. Vor allem aber hat er sich immer die Zeit genommen über die verschiedensten Dinge zu sprechen. Ich weiß, daß ich viel von ihm gelernt habe.

Für die gute und stimulierende Zusammenarbeit im ersten Teil der Arbeit möchte ich Eduardo Mendel und für den zweiten Teil Peter Borrmann danken. Beide waren am Gelingen immer sehr interessiert und ihre Ideen haben an vielen Stellen ihren Niederschlag gefunden.

Auch meiner Arbeitsgruppe und den vielen hier nicht namentlich genannten Freunden aus den anderen Arbeitsgruppen bin ich zu Dank verpflichtet. Bei vielen kleineren und größeren Problemen standen sie mir immer mit Rat und Tat zur Seite.

Ganz besonders möchte ich Thomas Erpenbeck, Olaf Frank, Peter Hillebrand, Karsten Kruse und Holger Waalkens danken, die mich in den letzten Jahren innerhalb und außerhalb meines Studiums ständig begleitet haben und ohne die ich mir diese Jahre nicht vorstellen kann. Hervorheben möchte ich aber Holger Waalkens, der mich seit Jahren geduldig auch an seiner großen physikalischen Kompetenz teilhaben läßt. Wenn ich nicht immer mit klugen Leuten umgegangen wäre ...

Hiermit versichere ich, daß ich diese Arbeit selbstständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Oldenburg, 16. Januar 1995

(Andreas Dullweber)

Bibliographie

- [1] Feynman R.P., *Doktorarbeit*, Princeton 1942, publiziert: Feynman R.P., Rev. Mod. Phys. **20**, 367 (1948)
- [2] Feynman R.P., Hibbs A.R., *Quantum Mechanics and Path Integrals*, McGraw-Hill 1965
- [3] Kleinert H., *Pfadintegrale in der Quantenmechanik, Statistik und Polymerphysik*, BI Wissenschaftsverlag, Mannheim 1993
- [4] Langouche F., Roekaerts D., Tirapegui E., *Functional Integration and Semiclassical Expansions*, D. Reidel Publishing Company 1982
- [5] Grosche C., Steiner F., Zeitschr. Phys. **C 36**, 699 (1987); *viele aktuelle Referenzen in:* Christian Grosche, *An Introduction into the Feynman Path Integral*, Universität Leipzig, November 1992, Preprint NTZ 29/92, hep-th/9302097
- [6] Roepstorff G., *Pfadintegrale in der Quantenphysik*, Vieweg 1991
- [7] *Für Versuche auf der reellen Zeitachse zu bleiben siehe z.B.:* Niemi A.J., Semenoff G.W., Ann. o. Phys. **152**, 105 (1984); Kobes R.L., Semenoff G.W., Weiss N., Z. Phys. C **29**, 371 (1985); Evans T.S., Proceeding of the Lake Louise Winter Institute on Particle Physics and Cosmology, February 1994, World Scientific, *auch erhältlich via WWW:* hep-ph/9404262
- [8] *Für Anwendungen in der theoretischen Chemie siehe z.B.:* Makri N., Miller W.H., J. Chem. Phys. **89** (4), 2170 (1988); Winterstetter M., Domcke W., Phys. Rev. A **48** (6), 4272 (1993)
- [9] Galindo A., Pascual P., *Quantum Mechanics I/II*, Springer 1990

- [10] Campell J.E., Proc. London Math. Soc. **28**, 381 (1897), **29**, 14 (1898); Baker H.F., *ibid.* **34**, 347 (1902), **3**, 24 (1905); Hausdorff F., Ber. Verh. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig, Math. Naturw. Kl. **58**, 19 (1906); Oteo J.A., J. Math. Phys. **32**, 419 (1991); *zusammengefaßt z.B. in* [3]
- [11] Schulman L.S. *Techniques and Applications of Path Integration*, John Wiley & Sons, New York 1981
- [12] Bronstein I.N., Semendjajew K.A., *Taschenbuch der Mathematik*, Harri Deutsch, Thun und Frankfurt/Main 1985
- [13] Gutzwiller M.C., *Chaos in Classical and Quantum Mechanics*, Springer, Berlin 1990
- [14] Dullweber A., Hilf E.R., Mendel E., *Simple Quantum Mechanical Phenomena and the Feynman Real Time Path Integral*, Preprint (submitted), Universität Oldenburg 1995, hep-...
- [15] Suzuki M., Physica A **194**, 432 (1993)
- [16] Trotter, Proc. Am. Math. Soc. **10**, 545 (1958)
- [17] Press W.H. *et.al.*, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, Cambridge 1992
- [18] Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., Teller A.H., Teller E., J. Chem. Phys. **21** (6), 1087 (1953)
- [19] Borrmann P., Franke G., J. Chem. Phys. **98** (3), 2482 (1993)
- [20] Borrmann P., *Path Intergral Density Functional Theory*, Preprint (submitted), Universität Oldenburg 1994, hep-...
- [21] Borrmann P., Dullweber A., Hilf E.R., Preprint in preparation, Universität Oldenburg 1995
- [22] Hohenberg P., Kohn W., Phys. Rev. **136**, B864 (1964); Kohn W., Sham L.J., Phys. Rev. **137**, A1697 (1965); Kohn W., Sham L.J., Phys. Rev. **140** 4A, A1133 1965
- [23] *Erweiterung auf finite Temperaturen*: Mermin N.D., Phys. Rev. **137**, A1441 (1965)

-
- [24] Thomas L.H., Proc. Cambridge Phil. Soc. **23**, 542 (1927); Fermi E., Z. Physik **48**, 73 (1928)
- [25] Slater J.C., Phys Rev. **81**, 385 (1951)
- [26] Hartree, D.R., Proc. Cambridge Phil. Soc **24**, 89, 111 (1928); Fock V., Z. Phys. **61**, 126 (1930); Fock V., Z. Phys. **62**, 795 (1930)
- [27] Gross E.K.U., Runge E., *Vielteilchentheorie*, B.G. Teubner, Stuttgart 1986
- [28] Kono H., Takasaka A., Lin S.H., J. Chem. Phys. **88**, 6390 (1988)
- [29] Giansanti A., Jacucci G., J. Chem. Phys. **89**, 7454 (1988)
- [30] Cao J., Berne B.J., J. Chem. Phys. **91**, 6359 (1989)
- [31] Pack R.T., Pipaer E., Pfeffer A., Toennies J.P., J Chem. Phys. **80** (10), 4940 (1984); Tang K.T., Toennies J.P., Z. Phys. D, **1**, 91 (1986); Ahlrichs R., Böhm H.J., Brode S., Tang K.T., Toennies J.P., J. Chem. Phys. **88** (10), 6290 (1988)
- [32] Kalos M.H., Levesque D., Verlet L., Phys. Rev. A **9** (5), 2178 (1974)
- [33] Dalfovo F., Z. Phys. D **29**, 61 (1994)
- [34] Dupont-Roc J., Himbert M., Pavloff N., Treiner J., J. Low Temp. Phys. **81** (1/2), 31 (1990); Tarazona P., Phys. Rev. A **31**, 2672 (1985) *und Referenzen darin*; Baus M., J. Phys. Cond. Mat. **2**, 211 (1990)
- [35] Zeng X.C., Oxtoby D.W., Phys. Rev. A **45** (8), 6113 (1992)
- [36] Feynman R.P., Kleinert H., Phys. Rev. A **34**, 5080 (1986)