

**Effektive Potentiale in der
Pfadintegralmethode
und ihre Anwendung auf reale Systeme**

Diplomarbeit im
Studiengang Diplom-Physik

vorgelegt von:

Dorian Gloski

Betreuender Gutachter:

Prof. Dr. Dr. Eberhard R. Hilf

Zweiter Gutachter:

Dr. Peter Borrmann

Oldenburg, 14. Januar 1999

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Der Feynman-Kleinert-Ansatz	7
2.1	Das Problem	7
2.2	Der Pfadintegralformalismus	8
2.3	Der harmonische Oszillator	12
2.4	Der Feynman-Kleinert-Ansatz	13
2.4.1	Der Ansatz	13
2.4.2	Herleitung	14
2.5	Erwartungswerte	22
2.5.1	Berechnung von $\langle \mathcal{O}(x(\tau)) \rangle$	22
2.5.2	Die Dichtefunktion	23
2.6	Grenzwerte	25
2.6.1	Grenzwerte bezüglich der Probefrequenz Ω	25
2.6.2	Grenzwerte bezüglich der Temperatur	26
3	Der dreidimensionale Fall	27
3.1	Rotationssymmetrische Potentiale	28
3.1.1	Der isotrope Fall	30
3.1.2	Näherung für das verschmierte Potential	30
3.1.3	Erwartungswerte	31
4	Numerisches Verfahren und Tests	33
4.1	Aufbau der Programme	33
4.2	Der anharmonische Oszillator	34
4.2.1	Numerisches Verfahren	34
4.2.2	Ergebnisse	34
4.3	Das Coulomb-Potential	38
4.3.1	Numerisches Verfahren	38
4.3.2	Ergebnisse	40

5	Das Lennard-Jones-Potential	48
5.1	Die betrachteten Systeme	48
5.2	Numerisches Verfahren	49
5.2.1	Besonderheiten bei großen Quanteneffekten	52
5.2.2	Der rein longitudinale Fall	52
5.3	Ergebnisse	56
5.3.1	Energien und Dichtefunktionen	59
6	Mögliche Verbesserungen ?	69
6.1	Taylorentwicklung zur Berechnung von ρ	69
6.2	Berücksichtigung höherer Ordnungen	70
6.3	Kumulantenentwicklung	71
6.4	Selbstkonsistente Phononentheorie	73
7	Zusammenfassung und Ausblick	75
A	Numerische Integrationen und Minimierung	77
A.1	Die IMSL-Routine DQDAG	77
A.2	Die Integrationsroutine DCUHRE	78
A.3	Gauß-Hermite-Integrationen	79
A.4	Die IMSL-Routine DNEQNF	79
B	Tabelle mit Ergebnissen zum Lennard-Jones-Potential	81

Abbildungsverzeichnis

4.1	<i>Effektives Potential für den anharmonischen Oszillator</i>	35
4.2	<i>Probefrequenz für den anharmonischen Oszillator</i>	36
4.3	<i>Verschmierungsbreite für den anharmonischen Oszillator</i>	37
4.4	<i>Freie und mittlere Energie für den anharmonischen Oszillator</i>	38
4.5	<i>Dichtefunktionen für den anharmonischen Oszillator</i>	39
4.6	<i>Effektives Potential für das Coulomb-Potential</i>	40
4.7	<i>Probefrequenzen für das Coulomb-Potential</i>	41
4.8	<i>Verschmierungsbreiten für das Coulomb-Potential</i>	42
4.9	<i>Freie und mittlere Energie für das Coulomb-Potential</i>	44
4.10	<i>Ableitungen des Coulomb-Potentials</i>	45
4.11	<i>Dichtefunktionen für das Coulomb-Potential</i>	46
5.1	<i>Integranden zur Bestimmung des verschmierten Potentials</i>	50
5.2	<i>Vergleich der anisotropen mit den isotropen Dichtefunktionen für Ar–Ar</i>	53
5.3	<i>Vergleich der Beiträge zum effektiven Potential für das Coulomb-System</i>	54
5.4	<i>Vergleich der Beiträge zum effektiven Potential für Ar–Ar</i>	55
5.5	<i>Darstellung zur anschaulichen Erklärung des rein longitudinalen Ansatzes</i>	56
5.6	<i>Effektives Potential für Ar–Ar</i>	57
5.7	<i>Probefrequenzen für Ar–Ar</i>	58
5.8	<i>Verschmierungsbreiten für Ar–Ar</i>	59
5.9	<i>Freie und mittlere Energie für Ar–Ar</i>	63
5.10	<i>Freie und mittlere Energie für K⁺–Ne</i>	63
5.11	<i>Freie und mittlere Energie für Ne–Ne</i>	64
5.12	<i>Mittlere Energie für K⁺–He</i>	64
5.13	<i>Dichtefunktionen für Ar–Ar</i>	65
5.14	<i>Dichtefunktionen für K⁺–Ne</i>	66
5.15	<i>Dichtefunktionen für Ne–Ne</i>	67
5.16	<i>Dichtefunktionen für K⁺–He</i>	68

Tabellenverzeichnis

4.1	<i>Vergleich der mittleren Energien für das Coulomb-System</i>	43
5.1	<i>Masse und Lennard-Jones-Parameter der betrachteten Systeme</i>	49
5.2	<i>Vergleich der mittleren Energien für Ar – Ar</i>	60
5.3	<i>Vergleich der mittleren Energien für K^+ – Ne.</i>	61
5.4	<i>Vergleich der mittleren Energien für Ne – Ne.</i>	62
5.5	<i>Vergleich der mittleren Energien für K^+ – He.</i>	62
B.1	<i>Zahl der benötigten selbstkonsistenten Zyklen für die betrachteten Lennard-Jones-Systeme</i>	81

Kapitel 1

Einleitung

In dieser Arbeit werden quantenstatistische Zwei-Teilchen-Systeme im kanonischen Ensemble mit Hilfe eines effektiven Potentials berechnet.

Den Anstoß hierzu lieferten Rechnungen von P. Borrmann und A. Dullweber zu einer neuen Dichtefunktionalmethode (PIDFT) [1]. Bei dieser wird die Berechnung der Teilchendichte eines Systems aus N Bosonen (oder Fermionen) mit Hilfe einer Rekursionsformel [2] auf die Berechnung von Zwei-Teilchen-Dichten zurückgeführt.

Dieses Verfahren reduziert den numerischen Aufwand im Vergleich zur direkten Berechnung der N -Teilchen-Dichte durch Pfadintegral-Monte-Carlo-Simulationen (PIMC) beträchtlich. Die Berechnung der Zwei-Teilchen-Dichten durch PIMC nimmt aber immer noch relativ viel Rechenzeit in Anspruch.

Eine Möglichkeit diese Zwei-Teilchen-Dichten mit einem sehr viel geringeren Aufwand zu berechnen, bietet der Feynman-Kleinert-Ansatz (FKA), der in dieser Arbeit vorgestellt wird. Inwieweit sich dieser beim PIDFT-Verfahren einsetzen läßt, soll hier u. a. untersucht werden.

Zunächst einmal geben wir einen kurzen Überblick über Literatur zum Feynman-Kleinert Ansatz¹.

In seinem Buch *Statistical Mechanics* [4], das im Jahr 1972 erschienen ist, stellt Feynman ein effektives Potential zur Berechnung von Pfadintegralen vor. Dieses Potential liefert allerdings nur für hohe Temperaturen sinnvolle Ergebnisse. Feynmans ursprünglicher Ansatz wurde von Giachetti und Tognetti [5] und unabhängig davon von Feynman selbst, zusammen mit Kleinert [6], verbessert.

Kleinert hat mit Hilfe des Ansatzes ein Verfahren zur näherungsweise Berechnung von Dichtefunktionen hergeleitet und dieses auf den anharmonischen Oszillator [7] und, zusammen mit Janke, auf das Coulombsystem [8] angewendet. Er

¹Zusätzlich zu der hier aufgeführten Literatur gibt es Literaturempfehlungen am Ende von Kap. 5 in [3].

macht in mehreren Artikeln [9, 10, 11] verschiedene Vorschläge zur Verbesserung des Ansatzes. Diese z. T. sehr heuristischen Verbesserungen wurden von ihm lediglich auf den anharmonischen Oszillator angewendet. Eine vielversprechende Verbesserung scheint das Verfahren zu sein, das er im Kap. 5.13 in [12] vorstellt. Die Gruppe um Giachetti und Tognetti hat den Ansatz auf Sine-Gordon-, Φ^4 -Ketten, sowie eindimensionale skalare Felder angewendet [13, 14, 15]. Für den Bereich der Clusterphysik sind die Berechnung einer Lennard-Jones-Kette, bei der die Wechselwirkungen der nächsten Nachbarn berücksichtigt werden [16], sowie die Berechnung von festem Argon [17] interessanter.

Die Gruppe um Horton und Cowley hat Lennard-Jones-Ketten aus Argon untersucht. Dabei berücksichtigen sie in [18] nur die Wechselwirkungen zwischen den nächsten Nachbarn und in [19] die Wechselwirkungen zwischen allen Nachbarn. In einem weiteren Artikel wurden feste Edelgase mit Hilfe des Ansatzes berechnet [20]. In letzter Zeit erschienen zwei Artikel, in denen der FKA auf die ältere selbstkonsistente Phononentheorie zurückgeführt [21] und verbessert wird [22].

Im zweiten Kapitel dieser Arbeit wird der Feynman-Kleinert-Ansatz für den eindimensionalen Fall vorgestellt und ausführlich hergeleitet. Auf den theoretischen Hintergrund des Pfadintegralformalismus wird dabei nur soweit eingegangen, wie für das Verständnis und die Herleitung des FKA nötig ist.

Anschließend betrachten wir, wie sich mit Hilfe des FKA Erwartungswerte verschiedener Observablen berechnen lassen und welche Ergebnisse der Ansatz für tiefe bzw. hohe Temperaturen liefert.

Die Erweiterung des Ansatzes auf den dreidimensionalen Fall stellen wir im dritten Kapitel vor, dabei konzentrieren wir uns besonders auf rotationssymmetrische Potentiale. Im vierten Kapitel testen wir den FKA für ein eindimensionales und ein dreidimensionales System.

Im folgenden Kapitel berechnen wir dann Zwei-Teilchen-Dichten für verschiedene Lennard-Jones-Potentiale.

Schließlich untersuchen wir verschiedene Möglichkeiten zur Verbesserung des Ansatzes.

Es wird sich zeigen, daß der Ansatz für Systeme mit kleinen bis mittleren Quanteneffekten gute Ergebnisse liefert. Da Verbesserungen des Ansatzes nicht ohne weiteres möglich sind, wird es uns nicht gelingen befriedigende Ergebnisse für Systeme mit großen Quanteneffekten zu erzielen.

Kapitel 2

Der Feynman-Kleinert-Ansatz

2.1 Das Problem

Wir betrachten ein eindimensionales System Σ , das aus einem Teilchen der Masse M in einem Potential $V(x)$ besteht. Dieses System befinde sich in einem Wärmebad der Temperatur T .

Die (kanonische) quantenstatistische Zustandssumme Z von Σ ist gleich der Spur des Dichteoperators $\hat{\rho}$

$$Z = \text{Tr} \hat{\rho} = \sum_n \langle n | e^{-\beta \hat{H}} | n \rangle, \quad (2.1)$$

dabei ist $\beta = 1/k_B T$ und $\hat{H} = \hat{p}^2/2M + \hat{V}$ der Hamiltonoperator von Σ .

Um Z zu berechnen, müssen wir einen kompletten Satz von Basisfunktionen des Systems $\{|n\rangle\}$ bestimmen und anschließend für jedes n den Erwartungswert von $e^{-\beta \hat{H}}$ berechnen. Dieses Problem kann, abhängig von der Form des ausgewählten Potentials, beliebig kompliziert werden.

Die klassische kanonische Zustandssumme des Teilchens läßt sich im Vergleich dazu relativ einfach berechnen, sie hat die Form

$$Z_{\text{kl}} = \sqrt{\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\beta V(x)}, \quad (2.2)$$

da die kinetische Energie als Gaußintegral ausintegriert werden kann.

Die Idee des Feynman-Kleinert-Ansatzes besteht darin, (2.1) im Pfadintegralformalismus darzustellen und dann ein effektives Potential V_{eff} einzuführen, in dem alle Quanteneffekte des Systems berücksichtigt werden. Mit Hilfe dieses Potentials läßt sich dann die quantenstatistische Zustandssumme analog zur klassischen Zustandssumme berechnen.

Wir folgen bei der Herleitung des Ansatzes im Wesentlichen der Formulierung von Acocella et. al. [21]. Diese lehnt sich an die Formulierung von Feynman und Kleinert [6] an, ist aber ausführlicher und macht das Verfahren somit "durchschaubarer".

2.2 Der Pfadintegralformalismus

In diesem Abschnitt beschreiben wir, wie sich (2.1) im Pfadintegralformalismus von Feynman¹ darstellen läßt.

Wir gehen von einem Matrixelement der Dichtefunktion in der Ortsdarstellung aus,

$$\rho(x, x') := \langle x | \hat{\rho} | x' \rangle, \quad (2.3)$$

und zerlegen den Operator für die Dichtefunktion in ein Produkt aus N Operatoren

$$\hat{\rho} = e^{-\frac{u\hat{H}}{\hbar}} = \prod_{n=1}^N \hat{\rho}_\epsilon, \quad (2.4)$$

wobei $u = \beta\hbar$. Die einzelnen Faktoren sind durch

$$\hat{\rho}_\epsilon = e^{-\frac{\epsilon\hat{H}}{\hbar}}, \quad (2.5)$$

mit $\epsilon = \frac{u}{N}$, gegeben.

Nun ersetzen wir $\hat{\rho}$ in (2.3) durch diese Zerlegung und fügen zwischen jeweils zwei Faktoren eine Eins in der Form

$$1 = \int dx |x\rangle\langle x| \quad (2.6)$$

ein. Somit bekommt das Matrixelement (2.3) die Form

$$\rho(x, x') = \prod_{n=1}^{N-1} \left[\int dx_n \right] \left(\rho_\epsilon(x, x_1) \rho_\epsilon(x_{N-1}, x') \prod_{n=1}^{N-2} \rho_\epsilon(x_n, x_{n+1}) \right), \quad (2.7)$$

dabei gilt

$$\rho_\epsilon(x_n, x_{n+1}) := \left\langle x_n \left| e^{-\frac{\epsilon\hat{H}}{\hbar}} \right| x_{n+1} \right\rangle. \quad (2.8)$$

Wenn ϵ sehr klein ist, können diese Matrixelemente berechnet werden, indem das System als freies Teilchen betrachtet wird, das durch das Potential V gestört wird. Man erhält dann näherungsweise (siehe S. 74 in [4])

$$\hat{\rho}_\epsilon(x_n, x_{n+1}) \approx \sqrt{\frac{M}{2\pi\hbar\epsilon}} e^{-\frac{M}{2\hbar\epsilon}(x_n - x_{n+1})^2 - \frac{\epsilon V(x_n)}{\hbar}}. \quad (2.9)$$

¹Ausführlicher ist diese Rechnung in [4] S. 73 ff. dargestellt.

Man gelangt zur Pfadintegraldarstellung der Matrixelemente der Dichtefunktion, wenn man ϵ beliebig klein werden läßt, d. h. N in (2.7) geht gegen ∞ , wobei das Produkt $N\epsilon = u$ endlich bleiben soll,

$$\rho(x, x') = \int_{\substack{x(0)=x \\ \rightsquigarrow x(\beta\hbar)=x'}} \mathcal{D}x[\tau] e^{-\frac{\mathcal{A}}{\hbar}} . \quad (2.10)$$

Das Zeichen " \rightsquigarrow " bedeutet, daß über alle Pfade, die bei $x(0) = x$ beginnen und bei $x(\beta\hbar) = x'$ enden, integriert wird. Die im Exponenten auftretende Funktion \mathcal{A} heißt euklidische Wirkung und ist durch

$$\mathcal{A} = \int_0^{\beta\hbar} d\tau \left(\frac{1}{2} M \dot{x}^2(\tau) + V(x(\tau)) \right) \quad (2.11)$$

gegeben. Das hier auftretende τ stellt eine imaginäre Zeit² dar. Für das Integrationsmaß $\mathcal{D}x[\tau]$ gilt

$$\mathcal{D}x[\tau] \equiv \prod_{n=1}^{\infty} \left[dx_n \right] . \quad (2.12)$$

Bei den Diagonalelementen des Dichteoperators sind die Anfangs- und Endpunkte der Pfade gleich. Wir erhalten diese also, indem wir in (2.10) $x = x'$ setzen. Die Gleichung für die Zustandssumme bekommen wir durch Integration über alle Diagonalelemente. Somit ergibt sich zwischen der Gleichung für die Zustandssumme in der Ortsdarstellung im Dirac-Formalismus und der im Pfadintegralformalismus folgende Äquivalenz:

$$\begin{aligned} Z &= \int dx \langle x | \hat{\rho} | x \rangle \\ \Leftrightarrow Z &= \int dx(0) \int_{x(0) \rightsquigarrow x(\beta\hbar)} \mathcal{D}x[\tau] e^{-\frac{\mathcal{A}}{\hbar}} . \end{aligned} \quad (2.13)$$

Die Pfade $x(\tau)$ stellen periodische Funktionen dar und können in einer Fourierreihe [23] entwickelt werden

$$\begin{aligned} x(\tau) &= a_0 + \sum_{l=1}^{\infty} a_l \sin(\omega_l \tau) + b_l \cos(\omega_l \tau) , \\ \text{mit } \omega_l &= \frac{2\pi}{\beta\hbar} l . \end{aligned} \quad (2.14)$$

²Das rein quantenmechanische Pfadintegral, dessen Wirkung ein Integral über die Realzeit t enthält, kann in das quantenstatistische Pfadintegral überführt werden, indem man t ins Komplexe fortsetzt, dann den Imaginärteil betrachtet und t durch $\hbar\beta$ ersetzt. Daher der Begriff "imaginäre Zeit".

Benutzen wir die Eulersche Formel [23], so können wir diese Reihe auch in folgender Form schreiben:

$$x(\tau) = a_0 + \sum_{l=1}^{\infty} (c_l e^{i\omega_l \tau} + c_l^* e^{-i\omega_l \tau}) , \quad (2.15)$$

mit $c_l := \left(\frac{b_l}{2} - i \frac{a_l}{2} \right)$ und $\omega_l = \frac{2\pi}{\beta\hbar} l$.

Aus dem ursprünglichen Integrationsmaß $\mathcal{D}x[\tau]$ wird durch die Variablentransformation nach [24]

$$\mathcal{D}x[\tau] \longrightarrow \sqrt{\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2}} \prod_{l=1}^{\infty} \left[\frac{M\beta\omega_l^2}{\pi} \int d c_l \right] , \quad (2.16)$$

dabei ist $\int d c_l$ durch

$$\int d c_l := \int_{-\infty}^{+\infty} d c_l^{\text{re}} \int_{-\infty}^{+\infty} d c_l^{\text{im}} \quad (2.17)$$

definiert, hierbei ist c_l^{re} bzw. c_l^{im} der Real- bzw. Imaginärteil von c .

Wir erhalten somit für die Zustandssumme in der Fourierdarstellung die Gleichung

$$Z = \sqrt{\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} d x(0) \prod_{l=1}^{\infty} \left[\frac{M\beta\omega_l^2}{\pi} \int d c_l \right] e^{-\frac{\mathcal{A}}{\hbar}} . \quad (2.18)$$

Für die euklidische Wirkung gilt in dieser Darstellung

$$\mathcal{A} = -M\beta\hbar \sum_{l=1}^{\infty} \omega_l^2 |c_l|^2 - \int_0^{\beta\hbar} d\tau V(x(\tau)) . \quad (2.19)$$

Als nächstes definieren wir den zeitgemittelten Wert \bar{x} von $x(\tau)$ durch

$$\bar{x} = \frac{1}{\beta\hbar} \int_0^{\beta\hbar} d\tau x(\tau) . \quad (2.20)$$

Ersetzt man $x(\tau)$ durch die Fourierreihe (2.15), so folgt $\bar{x} = a_0$.

Unser Ziel ist es ein effektives Potential zu bestimmen, das nur von einer Koordinate abhängt. Zu diesem Zweck fügen wir in (2.18) eine Deltafunktion und eine

zusätzliche Integration ein und legen damit $x(0) = a_0 + \sum_{l=1}^{\infty} (c_l + c_l^*)$ auf den Wert des zeitgemittelten $x(\tau)$ fest,

$$Z = \sqrt{\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} da_0 \int_{-\infty}^{+\infty} dx(0) \prod_{l=1}^{\infty} \left[\frac{M\beta\omega_l^2}{\pi} \int dc_l \right] \delta(x(0) - a_0) e^{-\frac{A}{\hbar}}. \quad (2.21)$$

Wir suchen ein effektives Potential, mit dessen Hilfe sich die eindimensionale quantenstatistische Zustandssumme durch eine eindimensionale Integration analog zu (2.2) bestimmen läßt. Betrachten wir unter diesem Gesichtspunkt obige Gleichung, so liegt es nahe, das effektive Potential wie folgt zu definieren:

$$e^{-\beta V_{\text{eff}}(a_0)} := \int_{-\infty}^{+\infty} dx(0) \prod_{l=1}^{\infty} \left[\frac{M\beta\omega_l^2}{\pi} \int dc_l \right] \delta(x(0) - a_0) e^{-\frac{A}{\hbar}}. \quad (2.22)$$

Im allgemeinen läßt sich das effektive Potential analytisch nicht bestimmen. Allerdings kann es im Grenzfall hoher Temperaturen und für den harmonischen Oszillator berechnet werden.

Im Fall hoher Temperaturen ist $\beta\hbar \ll 1$, d. h. die ω_l sind sehr groß. Der Potentialterm in der Wirkung (2.19) kann dann gegenüber dem kinetischen Term vernachlässigt werden, wenn $|c_l|^2 \gg 1/\omega_l^2$. Haben die $|c_l|^2$ etwa die gleiche Größenordnung wie $1/\omega_l^2$, so sind sie so klein, daß sie im Argument des Potentials vernachlässigt werden können, für das Argument des Potentials gilt somit $x(\tau) = a_0$. Die Integrale über c_l^{re} bzw. c_l^{im} sind dann reine Gaußintegrale, die analytisch gelöst werden können, so daß (2.21) die Form

$$Z = \sqrt{\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} da_0 e^{-\beta V_{\text{eff}}(a_0)} \quad (2.23)$$

erhält, dabei ist das effektive Potential gleich dem ursprünglichen Potential.

2.3 Der harmonische Oszillator

In diesem Abschnitt bestimmen wir das effektive Potential für den harmonischen Oszillator, das wir im folgenden mit V_Ω bezeichnen.

Wir betrachten einen eindimensionalen harmonischen Oszillator mit der Frequenz Ω . Seine euklidische Wirkung ist durch

$$\mathcal{A}_\Omega = \int_0^{\beta\hbar} d\tau \frac{1}{2} M (\dot{x}^2(\tau) + \Omega^2 x^2(\tau)) \quad (2.24)$$

gegeben. Schreibt man die Wirkung in der Form (2.19), so erhält man für das effektive Potential nach (2.22)

$$e^{-\beta V_\Omega(a_0)} = \prod_{l=1}^{\infty} \left[\frac{M\beta\omega_l^2}{\pi} \int dc_l \right] e^{-M\beta \sum_{l=1}^{\infty} [\omega_l^2 + \Omega^2] |c_l|^2 - \frac{M}{2} \beta \Omega^2 a_0^2}. \quad (2.25)$$

Die Integrale über c_l^{re} und c_l^{im} sind wiederum Gaußintegrale, die analytisch berechnet werden können, wir erhalten

$$e^{-\beta V_\Omega(a_0)} = \prod_{l=1}^{\infty} \frac{\omega_l^2}{\omega_l^2 + \Omega^2} e^{-\frac{M}{2} \beta \Omega^2 a_0^2}. \quad (2.26)$$

Ersetzt man die ω_l nach (2.15) und verwendet die Formel³

$$\sinh(x) = x \prod_{m=1}^{\infty} \left(1 + \frac{x^2}{m^2 \pi^2} \right), \quad (2.27)$$

so wird daraus

$$\begin{aligned} e^{-\beta V_\Omega(a_0)} &= \left[\prod_{l=1}^{\infty} \left(1 + \frac{(\frac{1}{2}\beta\hbar\Omega)^2}{l^2 \pi^2} \right) \right]^{-1} e^{-\frac{M}{2} \beta \Omega^2 a_0^2} \\ &= \frac{\frac{1}{2}\beta\hbar\Omega}{\sinh(\frac{1}{2}\beta\hbar\Omega)} e^{-\frac{M}{2} \beta \Omega^2 a_0^2}. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Somit erhalten wir für das effektive Potential des harmonischen Oszillators

$$V_\Omega(a_0) = -\frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{\frac{1}{2}\beta\hbar\Omega}{\sinh(\frac{1}{2}\beta\hbar\Omega)} \right) + \frac{M}{2} \Omega^2 a_0^2. \quad (2.29)$$

³Siehe Formel (89.5.16) in [25].

2.4 Der Feynman-Kleinert-Ansatz

2.4.1 Der Ansatz

Beim FKA wird das nach (2.22) definierte effektive Potential V_{eff} für das in Abschnitt 2.1 definierte System Σ dadurch berechnet, daß Σ lokal mit einem analytisch lösbaaren Probesystem verglichen wird. Die Wirkung dieses Probesystems heißt \mathcal{A}_0 und wird im Wesentlichen durch einen harmonischen Oszillator der Frequenz Ω bestimmt.

Formal erhält man V_{eff} , indem der Erwartungswert von $\exp(-\frac{1}{\hbar}(\mathcal{A} - \mathcal{A}_0))$ bezüglich des Probesystems berechnet wird.

Da die direkte Berechnung dieses Erwartungswertes i. a. nicht möglich ist, müssen wir diesen abschätzen. Wir können also nur ein angenähertes effektives Potential berechnen. Um dieses lokal möglichst gut an das gesuchte effektive Potential anzunähern, wird die Probefrequenz des Oszillators Ω als Funktion des Ortes bestimmt.

Der FKA läßt sich mit der Variationsrechnung im Dirac-Formalismus vergleichen. Bei dieser wird eine Probewellenfunktion $\Psi_0(\lambda_1 \dots \lambda_n)$ bestimmt, die von verschiedenen Parametern λ_i ($i = 1, \dots, n$) abhängt. Eine Näherung für die Wellenfunktion von Σ erhält man dann, indem $\Psi_0(\lambda_1 \dots \lambda_n)$ bezüglich $\lambda_1 \dots \lambda_n$ minimiert wird. Beim FKA gibt es, anstelle der diskreten Parameter λ_i eine kontinuierliche Funktion $\Omega(a_0)$, die so bestimmt werden muß, daß die Abweichung vom angenäherten effektiven Potential zum gesuchten effektiven Potential minimal wird.

Wir geben nun einen kurzen Überblick über die wichtigsten Gleichungen des FKA. Nähere Details und die Herleitung dieser Gleichungen folgen im nächsten Abschnitt.

Das angenäherte effektive Potential wird nach folgender Gleichung bestimmt:

$$W(a_0) = -\frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{f(a_0)}{\sinh f(a_0)} \right) + V_\sigma(a_0) - \frac{M}{2} \Omega^2(a_0) \sigma^2(a_0), \quad (2.30)$$

mit $f(a_0) = \frac{1}{2} \beta \hbar \Omega(a_0)$.

Hierbei heißt $V_\sigma(a_0)$ verschmiertes Potential. Es handelt sich dabei um das mit einer Gaußfunktion der Breite $2\sigma(a_0)$ gefaltete ursprüngliche Potential V ,

$$V_\sigma(a_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2(a_0)}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mu V(\mu + a_0) e^{-\frac{\mu^2}{2\sigma^2(a_0)}}. \quad (2.31)$$

Für die Verschmierungsbreite $\sigma(a_0)$ gilt die Gleichung

$$\sigma^2(a_0) = \frac{\beta \hbar^2}{4M f^2(a_0)} \left(f(a_0) \coth(f(a_0)) - 1 \right). \quad (2.32)$$

Die optimale Probefrequenz erhält man durch Minimierung von (2.30) bezüglich Ω^2 , woraus sich

$$\Omega^2(a_0) = \frac{2}{M} \partial_{\sigma^2} V_{\sigma}(a_0) \quad (2.33)$$

ergibt. Dies läßt sich auch in der Form

$$\Omega^2(a_0) = \frac{1}{M} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mu V''(\mu + a_0) \frac{e^{-\frac{\mu^2}{2\sigma^2(a_0)}}}{\sqrt{2\pi\sigma^2(a_0)}} \quad (2.34)$$

schreiben.

Eine analytische Bestimmung der Probefrequenzen und der Verschmierungsbreiten ist nicht möglich. Numerisch lassen sich diese aber sehr einfach durch selbst-konsistente Iteration der Gleichungen (2.32) und (2.33) berechnen.

Mit Hilfe des Feynman-Kleinert-Ansatzes läßt sich nur ein angenähertes effektives Potential berechnen. Die Erwartungswerte, die unter Verwendung dieses Potentials berechnet werden, sind ebenfalls nur Näherungen für die exakten Erwartungswerte. Wir werden im folgenden auf den Zusatz "angenähert" öfter verzichten, d. h. wir werden von dem "effektiven Potential" und den "Erwartungswerten" sprechen, obwohl wir das "angenäherte effektive Potential" und die "angenäherten Erwartungswerte" meinen.

2.4.2 Herleitung

Wir werden nun den FKA ausführlich herleiten. Um die folgenden Gleichungen nicht noch unübersichtlicher zu machen, verzichten wir weitgehend darauf, die Argumente der von a_0 abhängigen Funktionen explizit aufzuschreiben.

Abschätzung für das effektive Potential

Das Potential des Probesystems Σ_0 ist durch

$$V_0(x) = \frac{1}{2} M \Omega^2(a_0) (x - a_0)^2 + V_{\text{var}}(a_0) \quad (2.35)$$

gegeben, hierbei stellt $V_{\text{var}}(a_0)$ einen zunächst noch unbekanntem Anteil dar, der durch Variation bestimmt werden wird. Feynmans ursprüngliches Probesystem (siehe Kap. 1) enthält den Ω -abhängigen Term nicht, und liefert nur für hohe Temperaturen vernünftige Ergebnisse.

Die Wirkung von Σ_0 hat die Form

$$\mathcal{A}_0 = \int_0^{\beta\hbar} d\tau \left(\frac{1}{2} M \dot{x}(\tau)^2 + V_0(x(\tau)) \right) . \quad (2.36)$$

Gehen wir von (2.21) aus und erweitern diese mit Eins in der Form $e^{-\frac{1}{\hbar}(\mathcal{A}_0 - \mathcal{A}_0)}$, so können wir das effektive Potential durch einen Erwartungswert $\langle \dots \rangle_0$ bezüglich des Probesystems darstellen,

$$\begin{aligned}
 & \sqrt{\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{d}a_0 e^{-\beta V_{\text{eff}}(a_0)} \\
 = & \sqrt{\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{d}a_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{d}x(0) \prod_{l=1}^{\infty} \left[\frac{M\beta\omega_l^2}{\pi} \int \mathbf{d}c_l \right] \delta(x(0) - a_0) e^{\frac{\mathcal{A}}{\hbar}} \\
 = & \sqrt{\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{d}a_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{d}x(0) \prod_{l=1}^{\infty} \left[\frac{M\beta\omega_l^2}{\pi} \int \mathbf{d}c_l \right] \delta(a_0 - x(0)) e^{-\frac{1}{\hbar}(\mathcal{A} - \mathcal{A}_0)} e^{-\frac{\mathcal{A}_0}{\hbar}} \\
 = & Z_0 \left\langle e^{-\frac{1}{\hbar}(\mathcal{A} - \mathcal{A}_0)} \right\rangle_0, \tag{2.37}
 \end{aligned}$$

Z_0 ist die Zustandssumme des Probesystems.

Um den hier auftauchenden Erwartungswert zu berechnen, benutzen wir die Jensen-Peierls-Ungleichung⁴, nach der gilt

$$\left\langle e^{-\frac{1}{\hbar}(\mathcal{A} - \mathcal{A}_0)} \right\rangle_0 \geq e^{-\frac{1}{\hbar} \langle \mathcal{A} - \mathcal{A}_0 \rangle_0}. \tag{2.38}$$

Somit können wir das effektive Potential nach oben abschätzen,

$$\begin{aligned}
 & \sqrt{\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{d}a_0 e^{-\beta V_{\text{eff}}(a_0)} \geq Z_0 \exp \left(\left\langle -\frac{1}{\hbar}(\mathcal{A} - \mathcal{A}_0) \right\rangle_0 \right) \\
 \Leftrightarrow & -\frac{1}{\beta} \ln \left(\sqrt{\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{d}a_0 e^{-\beta V_{\text{eff}}(a_0)} \right) \leq F_0 + \frac{1}{\beta\hbar} \langle \mathcal{A} - \mathcal{A}_0 \rangle_0, \tag{2.39}
 \end{aligned}$$

dabei ist $F_0 = -\frac{1}{\beta} \ln Z_0$ die freie Energie des Probesystems. Der Erwartungswert auf der rechten Seite der letzten Zeile ergibt sich nach (2.11) und (2.36) zu

$$\frac{1}{\beta\hbar} \langle \mathcal{A} - \mathcal{A}_0 \rangle_0 = \frac{1}{\beta\hbar} \int_0^{\hbar\beta} \mathbf{d}\tau \langle V(x(\tau)) - V_0(x(\tau)) \rangle_0, \tag{2.40}$$

da die kinetischen Terme bei beiden Wirkungen gleich sind.

⁴Beweis auf S. 228 in [3].

Bestimmung des Erwartungswertes $\langle \mathcal{O} \rangle_0$

Um den Erwartungswert, der in (2.40) auftritt, zu berechnen, definieren wir zunächst den Erwartungswert O_0 einer Observablen $\mathcal{O}(x(\tau))$ bezüglich des Probesystems

$$\begin{aligned} O_0 &:= Z_0 \langle \mathcal{O} \rangle_0 \\ &= \sqrt{\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} da_0 \int_{-\infty}^{+\infty} dx(0) \int_{\mathcal{D}x[\tau]} \mathcal{O}(x(\tau)) \delta(x(0) - a_0) e^{-\frac{A_0}{\hbar}}. \end{aligned} \quad (2.41)$$

Schreiben wir das Pfadintegral in der Form (2.21), die Wirkungen \mathcal{A} bzw. \mathcal{A}_0 in der Form (2.19) und ersetzen \mathcal{O} durch seine Fouriertransformation

$$\mathcal{O}(x(\tau)) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{ikx(\tau)} \tilde{\mathcal{O}}(k), \quad (2.42)$$

so bekommen wir

$$\begin{aligned} O_0 &= \sqrt{\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} da_0 \prod_{l=1}^{\infty} \left[\frac{M\beta\omega_l^2}{\pi} \int dc_l \right] e^{-\beta M \sum_{l=1}^{\infty} [\omega_l^2 + \Omega^2] |c_l|^2 - \beta V_{\text{var}}} \\ &\times \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} \tilde{\mathcal{O}}(k) e^{ik[a_0 + \sum_{l=1}^{\infty} c_l e^{i\omega_l \tau} + c_l^* e^{-i\omega_l \tau}]}, \end{aligned} \quad (2.43)$$

dabei wurde $x(\tau)$ durch die Reihe (2.15) ersetzt.

Betrachten wir zunächst nur die Argumente der Exponentialfunktionen in (2.43). Diese fassen wir zusammen und formen sie um,

$$\begin{aligned} &- \beta V_{\text{var}} + ika_0 - \beta M \sum_{l=1}^{\infty} \left\{ [\omega_l^2 + \Omega^2] \right. \\ &\times \left. \left[|c_l|^2 - \frac{ik}{\beta M [\omega_l^2 + \Omega^2]} (c_l e^{i\omega_l \tau} + c_l^* e^{-i\omega_l \tau}) \right] \right\} \\ &= -\beta V_{\text{var}} + ika_0 - \beta M \sum_{l=1}^{\infty} [\omega_l^2 + \Omega^2] \left[\left(c_l^{\text{re}} - \frac{ik \cos(\omega_l \tau)}{\beta M [\omega_l^2 + \Omega^2]} \right) \right. \\ &+ \left. \left(c_l^{\text{im}} + \frac{ik \sin(\omega_l \tau)}{\beta M [\omega_l^2 + \Omega^2]} \right) \right] - k^2 \frac{1}{\beta M} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{\omega_l^2 + \Omega^2} \\ &= -\beta V_{\text{var}} + ika_0 - \beta M \sum_{l=1}^{\infty} [\omega_l^2 + \Omega^2] \left(c_l^{\text{re}/2} + c_l^{\text{im}/2} \right)^2 - k^2 \frac{\sigma^2}{2}, \end{aligned} \quad (2.44)$$

$c_l^{\text{re}'}$ und $c_l^{\text{im}'}$ sind Substitutionen für

$$c_l^{\text{re}'} = \left(c_l^{\text{re}} - \frac{ik \cos(\omega_l \tau)}{\beta M [\omega_l^2 + \Omega^2]} \right) \quad \text{und} \quad c_l^{\text{im}'} = \left(c_l^{\text{im}} + \frac{ik \sin(\omega_l \tau)}{\beta M [\omega_l^2 + \Omega^2]} \right). \quad (2.45)$$

Die Größe σ wurde durch

$$\sigma^2 := 2 \cdot \frac{1}{\beta M} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{\omega_l^2 + \Omega^2} \quad (2.46)$$

definiert.

Wenn wir nun in Gleichung (2.43) den Ausdruck (2.44) einsetzen, so können die Integrationen über $c_l^{\text{re}'}$ und $c_l^{\text{im}'}$ wie beim harmonischen Oszillator analytisch ausgeführt werden.

Transformieren wir dann noch $\tilde{\mathcal{O}}(k)$ durch

$$\tilde{\mathcal{O}}(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\mu e^{-ik\mu} \mathcal{O}(\mu) \quad (2.47)$$

zurück und fassen die k -Terme im Argument der Exponentialfunktion mittels quadratischer Ergänzung zusammen, so erhält (2.43) die Form

$$\begin{aligned} O_0 &= \sqrt{\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} da_0 e^{-\beta V_{\text{var}}} \prod_{l=1}^{\infty} \frac{\omega_l^2}{\omega_l^2 + \Omega^2} \\ &\times \int_{-\infty}^{+\infty} d\mu \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} \mathcal{O}(\mu) e^{-\frac{\sigma^2}{2} \left(k + \frac{i}{\sigma^2} (\mu - a_0) \right)^2 - \frac{(\mu - a_0)^2}{2\sigma^2}}. \end{aligned} \quad (2.48)$$

Das Produkt über l in dieser Gleichung ist bereits von der Berechnung des harmonischen Oszillators bekannt. Der Unterschied zu (2.26) besteht darin, daß der Exponentialterm hier wegfällt, da wir einen um a_0 zentrierten Oszillator betrachten,

$$\prod_{l=1}^{\infty} \frac{\omega_l^2}{\omega_l^2 + \Omega^2} = \frac{f}{\sinh f}, \quad (2.49)$$

hierbei haben wir die dimensionslose Größe

$$f := \frac{1}{2} \beta \hbar \Omega \quad (2.50)$$

eingeführt.

Mit Hilfe dieses Produktes können wir auch σ berechnen, indem wir (2.46) nach

[3] wie folgt umschreiben:

$$\begin{aligned}\sigma^2 &= \frac{2}{\beta M} \cdot \partial_{\Omega^2} \ln \left(\prod_{l=1}^{\infty} \frac{\omega_l^2 + \Omega^2}{\omega_l^2} \right) \\ &= \frac{2}{\beta M} \cdot \partial_{\Omega^2} \ln \left(\frac{\sinh f}{f} \right),\end{aligned}\quad (2.51)$$

wir erhalten

$$\sigma^2 = \frac{\beta \hbar^2}{4Mf^2} \cdot (f \coth f - 1). \quad (2.52)$$

Führen wir nun noch die Integration über k aus, so erhalten wir für O_0 schließlich die Gleichung

$$O_0 = \sqrt{\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} da_0 \frac{f}{\sinh f} \mathcal{O}_\sigma e^{-\beta V_{\text{var}}}, \quad (2.53)$$

in der \mathcal{O}_σ durch

$$\mathcal{O}_\sigma := \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mu \mathcal{O}(\mu + a_0) e^{-\frac{\mu^2}{2\sigma^2}} \quad (2.54)$$

definiert wurde. Dies ist nichts anderes als eine Faltung von \mathcal{O} mit einer Gaußfunktion der Breite 2σ . Wir nennen σ daher Verschmierungsbreite.

Berechnung des effektiven Potentials

Wir sind nun in der Lage, mit Hilfe des im vorherigen Abschnitt ermittelten Erwartungswertes, eine Annäherung für das effektive Potential nach (2.39) zu bestimmen. Berechnen wir zunächst Z_0 , indem wir $\mathcal{O} = 1$ setzen. Daraus folgt nach (2.54), daß auch $\mathcal{O}_\sigma = 1$ ist, es gilt also

$$Z_0 = e^{-\beta F_0} = \sqrt{\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} da_0 \frac{f}{\sinh f} e^{-\beta V_{\text{var}}}. \quad (2.55)$$

Nun berechnen wir die gefalteten Größen für V und V_0 nach (2.54)

$$V_\sigma = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mu V(\mu + a_0) e^{-\frac{\mu^2}{2\sigma^2}} \quad (2.56)$$

$$(V_0)_\sigma = V_{\text{var}} - \frac{M}{2} \Omega^2 \sigma^2. \quad (2.57)$$

Für den Erwartungswert $\langle V - V_0 \rangle_0$ ergibt sich daraus

$$\langle V - V_0 \rangle_0 = Z_0^{-1} \sqrt{\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} da_0 \frac{f}{\sinh f} e^{-\beta V_{\text{var}}} \left(V_\sigma - \frac{M}{2} \Omega^2 \sigma^2 - V_{\text{var}} \right). \quad (2.58)$$

Aus der rechten Seite der Ungleichung (2.39) wird somit

$$F_0 + Z_0^{-1} \sqrt{\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} da_0 \frac{f}{\sinh f} e^{-\beta V_{\text{var}}} \left(V_\sigma - \frac{M}{2} \Omega^2 \sigma^2 - V_{\text{var}} \right). \quad (2.59)$$

Um das optimale angenäherte effektive Potential zu bestimmen, muß dieser Ausdruck nun noch bezüglich V_{var} und Ω minimiert werden.

Bestimmung von V_{var} durch Variation

Wir bestimmen zunächst das optimale V_{var} durch Variation.

Die Variation δF eines Funktionals F , das von einer Funktion $g(x)$ abhängt, ist nach [26] definiert durch

$$\delta F = \int dx \frac{\delta F}{\delta g(x)} \delta g(x). \quad (2.60)$$

Die hier auftretende Funktionalableitung ist folgendermaßen definiert:

$$\frac{\delta F}{\delta g(x)} := \left[\frac{d}{d\epsilon} F(g(x) + \epsilon \Phi(x)) \right]_{\epsilon=0}, \quad (2.61)$$

mit einer beliebigen Funktion $\Phi(x)$.

In unserem Fall ist F durch den Ausdruck (2.59) gegeben, $g \equiv V_{\text{var}}$ und $x \equiv a_0$.

Mit $y(\epsilon) := V_{\text{var}} + \epsilon \Phi(a_0)$ gilt dann

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\epsilon} F(y(\epsilon)) &= -\frac{\frac{d}{d\epsilon} Z_0(y(\epsilon))}{\beta Z_0(y(\epsilon))} + \frac{\sqrt{\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} da_0 \frac{f}{\sinh f} (-\Phi(a_0)) e^{-\beta y(\epsilon)}}{Z_0(y(\epsilon))} \\ &- \frac{\frac{d}{d\epsilon} Z_0(y(\epsilon)) \sqrt{\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} da_0 \frac{f}{\sinh f} e^{-\beta y(\epsilon)} \left(V_\sigma - \frac{M}{2} \Omega^2 \sigma^2 - y(\epsilon) \right)}{(Z_0(y(\epsilon)))^2} \\ &+ \frac{\sqrt{\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} da_0 \frac{f}{\sinh f} (-\beta \Phi(a_0)) e^{-\beta y(\epsilon)} \left(V_\sigma - \frac{M}{2} \Omega^2 \sigma^2 - y(\epsilon) \right)}{Z_0(y(\epsilon))}. \end{aligned} \quad (2.62)$$

Die Ableitung von $Z_0(y(\epsilon))$ nach ϵ ergibt mit (2.55)

$$\frac{d}{d\epsilon} Z_0(V_{\text{var}} + \epsilon\Phi(a_0)) = \sqrt{\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} da_0 \frac{f}{\sinh f} (-\beta\Phi(a_0)) e^{-\beta(V_{\text{var}} + \epsilon\Phi(a_0))}. \quad (2.63)$$

Ersetzen wir die Ableitung von $Z(y(\epsilon))$ in (2.62) nach obiger Gleichung und setzen $\epsilon = 0$, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \frac{\delta F}{\delta V_{\text{var}}} &= - \frac{\left(\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} da_0 \frac{f}{\sinh f} (-\beta\Phi(a_0)) e^{-\beta V_{\text{var}}}}{Z_0^2(V_{\text{var}})} \\ &\times \int_{-\infty}^{+\infty} da_0 \frac{f}{\sinh f} e^{-\beta V_{\text{var}}} \left(V_{\sigma} - \frac{M}{2} \Omega^2 \sigma^2 - V_{\text{var}} \right) \\ &+ \frac{\sqrt{\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} da_0 \frac{f}{\sinh f} (-\beta\Phi(a_0)) e^{-\beta V_{\text{var}}} \left(V_{\sigma} - \frac{M}{2} \Omega^2 \sigma^2 - V_{\text{var}} \right)}{Z_0(V_{\text{var}})}. \end{aligned} \quad (2.64)$$

Für das optimale V_{var} muß δF für jedes $\Phi(a_0)$ gleich Null sein. Dies gilt, wenn der Ausdruck (2.64) verschwindet, somit muß für V_{var} gelten

$$V_{\text{var}} = V_{\sigma} - \frac{M}{2} \Omega^2 \sigma^2. \quad (2.65)$$

Hieraus folgt mit (2.58), daß der Erwartungswert von $(V - V_0)$ bezüglich des Probesystems verschwindet. Schließlich wird aus der Ungleichung (2.39) also

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\beta} \ln \left(\sqrt{\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} da_0 e^{-\beta V_{\text{eff}}(a_0)} \right) &\leq -\frac{1}{\beta} \ln \left(\int_{-\infty}^{+\infty} da_0 \frac{f}{\sinh f} e^{-\beta(V_{\sigma} - \frac{M}{2} \Omega^2 \sigma^2)} \right) \\ \Leftrightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} da_0 e^{-\beta V_{\text{eff}}} &\geq \int_{-\infty}^{+\infty} da_0 \frac{f}{\sinh f} e^{-\beta(V_{\sigma} - \frac{M}{2} \Omega^2 \sigma^2)} \Leftrightarrow Z \geq Z_0. \end{aligned} \quad (2.66)$$

Für das angenäherte effektive Potential erhalten wir die bereits im vorherigen Abschnitt vorgestellte Gleichung

$$W = -\frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{f}{\sinh f} \right) + V_{\sigma} - \frac{M}{2} \Omega^2 \sigma^2. \quad (2.67)$$

Bestimmung des optimalen Ω

Nachdem wir das optimale V_{var} als Funktion von Ω^2 bestimmt haben, müssen wir W noch bezüglich Ω^2 minimieren,

$$\frac{dW}{d\Omega^2} = \partial_{\Omega^2} W + \partial_{\sigma^2} W \cdot \partial_{\Omega^2} \sigma^2 \stackrel{!}{=} 0 \quad (2.68)$$

$$\Leftrightarrow \left\{ -\frac{1}{\beta} \partial_{\Omega^2} \ln \left(\frac{f}{\sinh f} \right) - \frac{M}{2} \sigma^2 \right\} + \left(\partial_{\sigma^2} V_{\sigma} - \frac{M}{2} \Omega^2 \right) \partial_{\Omega^2} \sigma^2 \stackrel{!}{=} 0 .$$

Der Term in geschweiften Klammern ist wegen (2.51) gleich Null, für das optimale Ω^2 folgt daraus

$$\Omega^2 = \frac{2}{M} \cdot \partial_{\sigma^2} V_{\sigma} . \quad (2.69)$$

Ersetzen wir V_{σ} nach (2.31), so läßt sich dies auch wie folgt schreiben:

$$\begin{aligned} \Omega^2 &= \frac{2}{M} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mu V(\mu + a_0) \cdot \partial_{\sigma^2} \left(\frac{e^{-\frac{\mu^2}{2\sigma^2}}}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \right) \\ &= \frac{2}{M} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mu V(\mu + a_0) \frac{1}{2} \cdot \partial_{\mu\mu} \left(\frac{e^{-\frac{\mu^2}{2\sigma^2}}}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \right) . \end{aligned} \quad (2.70)$$

Die letzte Gleichung integrieren wir zweimal partiell und erhalten — unter der Bedingung

$$\partial_{\mu} \left(\frac{e^{-\frac{\mu^2}{2\sigma^2}}}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \right) \Bigg|_{\mu=-\infty}^{\mu=\infty} = \frac{V'(\mu + a_0)}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{\mu^2}{2\sigma^2}} \Bigg|_{\mu=-\infty}^{\mu=\infty} = 0 , \quad (2.71)$$

welche für die von uns untersuchten Potentiale erfüllt ist — eine Gleichung für die optimale Probefrequenz in der Form

$$\Omega^2 = \frac{1}{M} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mu V''(\mu + a_0) \frac{e^{-\frac{\mu^2}{2\sigma^2}}}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} . \quad (2.72)$$

2.5 Erwartungswerte

Wir untersuchen nun, wie sich Erwartungswerte verschiedener physikalischer Observablen mit Hilfe des effektiven Potentials berechnen lassen.

Mit dem effektiven Potential aus Gleichung (2.30) gelten für die Zustandssumme Z und die freie Energie F

$$Z(\beta) = \sqrt{\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} da_0 e^{-\beta W(a_0)} \quad (2.73)$$

$$F(\beta) = -\frac{1}{\beta} \ln Z. \quad (2.74)$$

Bei der Berechnung der mittleren Energie tritt im Vergleich zum klassischen Fall ein zusätzlicher Term auf, da das effektive Potential explizit von β abhängt,

$$\begin{aligned} E(\beta) &= -\partial_\beta \ln Z = \frac{1}{2} \cdot \beta^{-1} + Z^{-1} \cdot \sqrt{\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2}} \\ &\times \int_{-\infty}^{+\infty} da_0 (W(a_0) + \beta (\partial_\beta W(a_0))) e^{-\beta W(a_0)}. \end{aligned} \quad (2.75)$$

Die Ableitung des effektiven Potentials nach β ergibt

$$\partial_\beta W(a_0) = \frac{1}{\beta^2} \left[\ln \left(\frac{f(a_0)}{\sinh f(a_0)} \right) + f(a_0) \coth f(a_0) - 1 \right]. \quad (2.76)$$

2.5.1 Berechnung von $\langle \mathcal{O}(x(\tau)) \rangle$

Wir wollen den Erwartungswert der Funktion $\mathcal{O}(x(\tau))$ bzgl. des Systems Σ bestimmen. Hierzu erweitern wir die Gleichung für den Erwartungswert in der Pfadintegraldarstellung, die sich aus (2.21) ergibt, mit $e^{-\frac{1}{\hbar}(\mathcal{A}_0 - \mathcal{A}_0)}$ und ersetzen \mathcal{O} durch seine Fouriertransformation (2.42)

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{O}(x(\tau)) \rangle &= Z^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} da_0 \int_{-\infty}^{+\infty} dx(0) \int_{x(0) \sim x(\beta\hbar)} \mathcal{D}x[\tau] \delta(a_0 - x(0)) \mathcal{O}(x(\tau)) e^{-\frac{\mathcal{A}}{\hbar}} \\ &= Z^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} da_0 \int_{-\infty}^{+\infty} dx(0) \int_{x(0) \sim x(\beta\hbar)} \mathcal{D}x[\tau] \delta(a_0 - x(0)) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \times \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} \tilde{\mathcal{O}}(k) e^{ikx(\tau)} e^{-\frac{1}{\hbar}(\mathcal{A}-\mathcal{A}_0)} e^{-\frac{\mathcal{A}_0}{\hbar}} \\
 & = Z^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} \tilde{\mathcal{O}}(k) Z_0 \left\langle e^{ikx(\tau) - \frac{1}{\hbar}(\mathcal{A}-\mathcal{A}_0)} \right\rangle_0 . \quad (2.77)
 \end{aligned}$$

Den Erwartungswert in der letzten Zeile können wir wiederum mit Hilfe der Jensen-Peierls-Ungleichung (2.38) abschätzen, nach (2.66) gilt außerdem $Z \geq Z_0$, somit bekommen wir⁵

$$\langle \mathcal{O}(x(\tau)) \rangle \approx \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} \tilde{\mathcal{O}}(k) e^{\langle ikx(\tau) \rangle_0 - \langle \frac{1}{\hbar}(\mathcal{A}-\mathcal{A}_0) \rangle_0} . \quad (2.78)$$

Der Erwartungswert $\langle \mathcal{A} - \mathcal{A}_0 \rangle_0$ verschwindet nach (2.65) für die optimale Probewirkung \mathcal{A}_0 . Schätzen wir den verbleibenden Erwartungswert wiederum mit Hilfe der Jensen-Peierls-Ungleichung (nun aber in umgekehrter Richtung) ab, so können wir die Fouriertransformation von \mathcal{O} rückgängig machen und erhalten

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} \tilde{\mathcal{O}}(k) e^{ikx(\tau)}_0 \approx \left\langle \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} \tilde{\mathcal{O}}(k) e^{ikx(\tau)} \right\rangle_0 = \langle \mathcal{O}(x(\tau)) \rangle_0 . \quad (2.79)$$

Wir können also den Erwartungswert von $\mathcal{O}(x(\tau))$ näherungsweise berechnen, indem wir den Erwartungswert dieser Größe bezüglich des Probesystems bestimmen,

$$\langle \mathcal{O}(x(\tau)) \rangle \approx \langle \mathcal{O}(x(\tau)) \rangle_0 . \quad (2.80)$$

2.5.2 Die Dichtefunktion

Die Diagonalelemente der Dichtefunktion $\rho(x_0) := \rho(x_0, x_0)$ sind in der Pfadintegraldarstellung durch (2.10) gegeben. Um sie zu bestimmen, müssen wir die Integration über $x(0)$ in der Gleichung zur Berechnung der Zustandssumme (2.21) eliminieren. Dies erreichen wir, indem wir in (2.21) die Deltafunktion $\delta(x_0 - x(0))$ einfügen.

Die Integration über x_0 ergibt dann wiederum die Zustandssumme Z , so daß wir

⁵Dieser Schritt erscheint etwas gewagt, da der Erwartungswert in (2.77) nach unten abgeschätzt wird und Z_0 nach oben abgeschätzt wird. Es kann aber davon ausgegangen werden, daß für die optimalen Probefrequenzen das "≤" in (2.38) und das "≥" in (2.66) durch ein "≈" ersetzt werden können. Abgesehen davon liefert unsere Rechnung das gleiche Ergebnis für die Dichtefunktion, wie die Herleitung von Kleinert auf S. 246 in [3].

zur richtigen Normierung von $\rho(x_0)$ durch Z dividieren müssen. Wir erhalten für die Dichtefunktion somit die Gleichung

$$\rho(x_0) = Z_0^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} da_0 \int_{-\infty}^{+\infty} dx(0) \int_{x(0) \sim x(\beta\hbar)} \mathcal{D}x[\tau] \delta(x_0 - x(0)) \delta(a_0 - x(0)) e^{-\frac{A}{\hbar}}. \quad (2.81)$$

Diese Gleichung kann als Erwartungswert von $\delta(x_0 - x(0))$ aufgefaßt werden, den wir mit dem Ergebnis des vorherigen Abschnittes näherungsweise berechnen können,

$$\langle \delta(x_0 - x(0)) \rangle \approx \langle \delta(x_0 - x(0)) \rangle_0. \quad (2.82)$$

Den Erwartungswert berechnen wir nach (2.53). Zunächst bestimmen wir nach (2.54) $\delta_\sigma(a_0)$

$$\begin{aligned} \delta_\sigma(a_0) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2(a_0)}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mu \delta(x_0 - a_0 - \mu) e^{-\frac{\mu^2}{2\sigma^2(a_0)}} \\ &= \frac{e^{-\frac{(x_0 - a_0)^2}{2\sigma^2(a_0)}}}{\sqrt{2\pi\sigma^2(a_0)}}. \end{aligned} \quad (2.83)$$

Für die Dichtefunktion ergibt sich dann

$$\begin{aligned} \rho(x_0, \beta) &= Z^{-1} \sqrt{\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} da_0 \frac{f(a_0)}{\sinh f(a_0)} \frac{e^{-\frac{(x_0 - a_0)^2}{2\sigma^2(a_0)}}}{\sqrt{2\pi\sigma^2(a_0)}} e^{-\beta(V_\sigma(a_0) - \frac{M}{2}\Omega^2\sigma^2(a_0))} \\ &= Z^{-1} \sqrt{\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} da_0 \frac{e^{-\frac{(x_0 - a_0)^2}{2\sigma^2(a_0)}}}{\sqrt{2\pi\sigma^2(a_0)}} e^{-\beta W(a_0)}. \end{aligned} \quad (2.84)$$

Diese Gleichung hat die Form der klassischen kanonischen Dichtefunktion für das System Σ , die mit einer Gaußfunktion der Breite $2\sigma(a_0)$ gefaltet wurde.

2.6 Grenzwerte

In diesem Abschnitt betrachten wir zunächst wie sich die Verschmierungsbreiten $\sigma(a_0)$ und das angenäherte effektive Potential $W(a_0)$ verhalten, wenn die Probefrequenzen $\Omega(a_0)$ klein bzw. groß werden. Große (kleine) Probefrequenzen entsprechen dabei physikalisch dem Fall großer (kleiner) Quanteneffekte.

Außerdem untersuchen wir das Verhalten des angenäherten effektiven Potentials für hohe bzw. tiefe Temperaturen. Im Falle hoher Temperaturen erwarten wir, daß die Näherung in den klassischen Limes (2.2) übergeht. Bei tiefen Temperaturen ist der Einfluß von Quanteneffekten am größten, hier dürfte die Näherung am schlechtesten sein.

2.6.1 Grenzwerte bezüglich der Probefrequenz Ω

- Lassen wir Ω gegen Null gehen, so wird mit Hilfe der Regel von l'Hôpital aus der Gleichung für die Verschmierungsbreite (2.32)

$$\sigma_{\Omega \rightarrow 0}^2(a_0) = \frac{\beta \hbar^2}{12M}. \quad (2.85)$$

Das effektive Potential ist dann durch das verschmierte Potential gegeben, wobei σ gleich dem konstanten Wert (2.85) ist,

$$W_{\Omega \rightarrow 0}(a_0) = V_{\sigma = \frac{\beta \hbar^2}{12M}}(a_0). \quad (2.86)$$

Dieses effektive Potential entspricht dem Potential aus der ursprünglichen Näherung von Feynman (siehe Kap. 1), die nur für hohe Temperaturen gute Ergebnisse liefert.

- Lassen wir Ω sehr groß werden, so wird aus dem ersten Term des angenäherten effektiven Potentials und der Verschmierungsbreite

$$-\frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{f(a_0)}{\sinh(f(a_0))} \right) \xrightarrow{\Omega \rightarrow \infty} \frac{1}{2} \hbar \Omega(a_0) - \frac{1}{\beta} \ln(\beta \hbar \Omega(a_0)) \quad (2.87)$$

$$\sigma_{\Omega \rightarrow \infty}^2(a_0) = \frac{\hbar}{2M\Omega(a_0)}. \quad (2.88)$$

Die Verschmierungsbreite wird also sehr klein, so daß die Gaußfunktion im verschmierten Potential (2.31) näherungsweise als Deltafunktion betrachtet werden kann. Daraus folgt, daß V_σ näherungsweise gleich dem ursprünglichen Potential ist,

$$V_\sigma(a_0) \approx V(a_0). \quad (2.89)$$

Somit erhalten wir für das angenäherte effektive Potential

$$W_{\Omega \rightarrow \infty}(a_0) = \frac{1}{4} \hbar \Omega(a_0) - \frac{1}{\beta} \ln(\beta \hbar \Omega(a_0)) + V(a_0). \quad (2.90)$$

Aus diesen Betrachtungen können wir folgern, daß die Werte für die Verschmierungsbreite in einem Intervall liegen, dessen Grenzen durch (2.85) und (2.88) bestimmt werden. Extremalisieren von (2.32) nach Ω ergibt nämlich, daß das Extremum von σ bei $\Omega = 0$ liegt.

Der Maximalwert von σ wird nach (2.85) dann groß, wenn die Masse M der betrachteten Teilchen und/oder die Temperatur T sehr klein werden. In diesem Fall werden auch die Quanteneffekte des Systems groß. Somit läßt sich mit Hilfe des Maximalwertes von σ die Größe von Quanteneffekten verschiedener Systeme miteinander vergleichen.

2.6.2 Grenzwerte bezüglich der Temperatur

- Im Grenzfall hoher Temperaturen gilt $\beta \ll 1$, daher kann die Gleichung für die Verschmierungsbreite (2.32) in eine Taylorreihe um den Nullpunkt nach β entwickelt werden, was wiederum den Grenzwert (2.85) liefert. Da β sehr klein ist, ist auch die Verschmierungsbreite sehr klein, und wir können das verschmierte Potential wiederum näherungsweise durch das ursprüngliche Potential ersetzen. Für die optimale Probefrequenz ergibt sich mit (2.34)

$$\Omega^2(a_0) = V''(a_0). \quad (2.91)$$

Das effektive Potential hat dann die Form

$$W(a_0) = V(a_0) + \frac{\hbar^2 \beta}{24M} V'''(a_0). \quad (2.92)$$

Dieser Ausdruck entspricht der semiklassischen Wigner-Entwicklung [27]. Für sehr hohe Temperaturen kann man den zweiten Term vernachlässigen und wir erhalten den klassischen Grenzfall.

- Wenn die Temperatur gegen Null geht, so gilt für σ^2 der gleiche Limes (2.88) wie im Falle großer Ω . Wir erhalten für das effektive Potential

$$W(a_0) = \frac{1}{8} \frac{\hbar^2}{M \sigma^2(a_0)} + V_\sigma(a_0). \quad (2.93)$$

Da sich das Teilchen im effektiven Potential wie ein klassisches Teilchen verhält, befindet es sich für $T = 0$ K an der Minimumstelle $a_{0,\min}$ von W . Mittlere und freie Energie sind in diesem Fall gleich und durch $W(a_{0,\min})$ gegeben.

Wir erhalten also einen Wert für die Energie des Systems bei $T = 0$ K, indem wir (2.93) nach a_0 minimieren.

Kapitel 3

Der dreidimensionale Fall

Für ein beliebiges dreidimensionales Potential wird aus der euklidischen Probewirkung (2.36)

$$\mathcal{A}_0 = \int_0^{\hbar\beta} d\tau \frac{1}{2} M \dot{\underline{x}}(\tau)^2 + V_0(\underline{x}(\tau)) , \quad (3.1)$$

dabei hat das Probepotential die Form

$$V_0(\underline{x}) = \frac{1}{2} M (\underline{x} - \underline{a}_0) \underline{\underline{\Omega}}(\underline{a}_0) (\underline{x} - \underline{a}_0) + V_{\text{var}}(\underline{a}_0) . \quad (3.2)$$

Hier tritt statt einer Probefrequenz eine 3×3 Probefrequenzmatrix auf. Die Berechnung des angenäherten effektiven Potentials ergibt nach [21]

$$W(\underline{a}_0) = V_{\sigma^3}(\underline{a}_0) + \frac{1}{\beta} \sum_{i=1}^3 \left(\ln \left(\frac{\sinh f_i(\underline{a}_0)}{f_i(\underline{a}_0)} \right) - \frac{M}{2} \Omega_i^2(\underline{a}_0) \sigma_i^2(\underline{a}_0) \right) . \quad (3.3)$$

Die Ω_i^2 ($i = 1..3$) sind die Eigenwerte von $\underline{\underline{\Omega}}$. Die Verschmierungsbreiten σ_i , sowie die Größen f_i wurden analog zum eindimensionalen Fall definiert,

$$f_i(\underline{a}_0) = \frac{1}{2} \hbar \beta \Omega_i(\underline{a}_0) \quad (3.4)$$

$$\sigma_i^2(\underline{a}_0) = \frac{\beta \hbar^2}{4M f_i^2(\underline{a}_0)} \left(f_i(\underline{a}_0) \coth(f_i(\underline{a}_0)) - 1 \right) , \quad (3.5)$$

wobei $i = 1, 2, 3$.

Das dreidimensional verschmierte Potential ist durch

$$V_{\sigma^3}(\underline{a}_0) = \int d^3 \mu \prod_{i=1}^3 \left(\frac{e^{-\frac{\mu_i^2}{2\sigma_i^2(\underline{a}_0)}}}{\sqrt{2\pi\sigma_i(\underline{a}_0)}} \right) V(\underline{a}_0 + \underline{\underline{U}}\underline{\mu}) \quad (3.6)$$

gegeben. $\underline{\underline{U}}$ ist die orthogonale Matrix, die $\underline{\underline{\Omega}}$ diagonalisiert,

$$\underline{\underline{U}}^T \underline{\underline{\Omega}} \underline{\underline{U}} = M \begin{pmatrix} \Omega_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & \Omega_2^2 & 0 \\ 0 & 0 & \Omega_3^2 \end{pmatrix}. \quad (3.7)$$

Minimierung von W nach $\underline{\underline{\Omega}}$ ergibt für die einzelnen Matricelemente folgende Bedingung:

$$\Omega_{ij} = \partial_{x_i x_j} V_{\sigma^3}. \quad (3.8)$$

Die Matricelemente und Verschmierungsbreiten lassen sich wiederum selbstkonsistent berechnen.

Im Vergleich zum eindimensionalen Fall vergrößert sich der numerische Aufwand einerseits dadurch, daß zur Berechnung des verschmierten Potentials dreidimensionale Integrale gelöst werden müssen, andererseits muß nach jedem Iterationsschritt die Diagonalisierungsmatrix $\underline{\underline{U}}$ neu berechnet werden.

Die formale Verallgemeinerung des hier vorgestellten Verfahrens auf ein System aus N Teilchen ist einfach. Die numerischen Probleme werden dabei allerdings immer größer. So muß z. B. zur Berechnung des verschmierten Potentials ein $3N$ -dimensionales Integral gelöst werden. Ein Verfahren zur Berechnung dieses Integrals wird in [21] vorgestellt.

3.1 Rotationssymmetrische Potentiale

Bei sphärisch-symmetrischen Potentialen ist der numerische Aufwand im Vergleich zum allgemeinen dreidimensionalen Fall sehr viel geringer.

Die Probefrequenzmatrix $\underline{\underline{\Omega}}$ kann dann nämlich in longitudinale und transversale Anteile zerlegt werden. Diese hängen dann nur noch vom Betrag von \underline{a}_0 ab, den wir im folgenden mit $r_a := |\underline{a}_0|$ abkürzen.

Anschaulich kann diese Zerlegung der Probefrequenzmatrix analog zur klassischen Mechanik erklärt werden. Hier kann ein Teilchen im sphärisch-symmetrischen Potential $V(r)$ nach Diagonalisierung ebenfalls nur zwei Arten von orthogonalen Schwingungen ausführen, nämlich senkrecht zu r (transversal) und parallel zu r (longitudinal).

Im anisotropen Fall sind die longitudinalen und die transversalen Probefrequenzen Ω_L und Ω_T verschieden.

Das Probepotential kann in der Form

$$V_0(\underline{x}) = \frac{1}{2} M \Omega_T^2(r_a) (x^2 + y^2) + \frac{1}{2} M \Omega_L^2(r_a) (z - r_a)^2 + V_{\text{var}}(r_a) \quad (3.9)$$

geschrieben werden. Hierbei wurde die Rotationssymmetrie ausgenutzt, um das Koordinatensystem das von \underline{a}_0 aufgespannt wird so bzgl. des Systems, das von \underline{x} aufgespannt wird, zu drehen, daß $a_{0_1} = a_{0_2} = 0$ und $a_{0_3} = r_a$ ist. Für das verschmierte Potential V_{σ_L, σ_T} erhält man (siehe S. 250 in [3])

$$V_{\sigma_L, \sigma_T}(r_a) = \int \frac{dx dy dz}{\sqrt{2\pi\sigma_L^2(r_a)} \cdot 2\pi\sigma_T^2(r_a)} e^{-\frac{(z-r_a)^2}{2\sigma_L^2(r_a)} - \frac{x^2+y^2}{2\sigma_T^2(r_a)}} U\left(\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\right). \quad (3.10)$$

Wenn wir zu Kugelkoordinaten übergehen,

$$\begin{aligned} x &=: r \cos \varphi \sin \vartheta \\ y &=: r \sin \varphi \sin \vartheta \\ z &=: r \cos \vartheta \\ dx dy dz &\longrightarrow r^2 dr d\varphi \sin \vartheta d\vartheta \end{aligned} \quad (3.11)$$

und anschließend die Substitution

$$\lambda := \cos \vartheta \quad (3.12)$$

durchführen, so erhält (3.10) die Form

$$V_{\sigma_L, \sigma_T}(r_a) = \int_0^\infty dr \int_{-1}^1 d\lambda \frac{r^2}{\sqrt{2\pi\sigma_L^2(r_a)} \cdot 2\pi\sigma_T^2(r_a)} e^{-\frac{(\lambda r - r_a)^2}{2\sigma_L^2(r_a)} - \frac{r^2(1-\lambda^2)}{2\sigma_T^2(r_a)}} V(r). \quad (3.13)$$

Für das angenäherte effektive Potential gilt nun

$$\begin{aligned} W(r_a) &= V_{\sigma_L, \sigma_T}(r_a) - \frac{1}{\beta} \left[\ln \left(\frac{f_L(r_a)}{\sinh f_L(r_a)} \right) + 2 \ln \left(\frac{f_T(r_a)}{\sinh f_T(r_a)} \right) \right] \\ &\quad - \frac{M}{2} [\Omega_L^2(r_a) \sigma_L^2(r_a) + 2\Omega_T^2(r_a) \sigma_T^2(r_a)], \end{aligned} \quad (3.14)$$

mit $f_{L,T} := \frac{1}{2} \hbar \beta \Omega_{L,T}$.

Die optimalen Probefrequenzen erhält man wiederum durch Minimierung von $W(r_a)$ nach Ω_L^2 und Ω_T^2 ,

$$\Omega_L^2(r_a) = \frac{2}{M} \partial_{\sigma_L^2} V_{\sigma_L, \sigma_T}(r_a) \quad (3.15)$$

$$\Omega_T^2(r_a) = \frac{1}{M} \partial_{\sigma_T^2} V_{\sigma_L, \sigma_T}(r_a). \quad (3.16)$$

Die Verschmierungsbreiten σ_L und σ_T werden nach (3.5) berechnet.

3.1.1 Der isotrope Fall

Im isotropen Fall gibt es nur eine Probefrequenz Ω für alle drei Raumrichtungen und damit auch nur eine Verschmierungsbreite σ . D. h. wir setzen

$$\Omega := \Omega_L = \Omega_T \quad \text{und} \quad \sigma := \sigma_L = \sigma_T . \quad (3.17)$$

Die Integration über λ in (3.13) kann nun analytisch ausgeführt werden. Zur Berechnung des verschmierten Potentials (und damit der Probefrequenz) müssen also nur noch eindimensionale Integrale numerisch gelöst werden.

Wir erhalten für das verschmierte Potential und das angenäherte effektive Potential

$$V_\sigma(r_a) = \int_0^\infty dr \frac{r}{r_a \sqrt{2\pi\sigma^2}} \left(e^{-\frac{(r-r_a)^2}{2\sigma^2(r_a)}} - e^{-\frac{(r+r_a)^2}{2\sigma^2(r_a)}} \right) V(r) \quad (3.18)$$

$$W(r_a) = V_\sigma(r_a) - \frac{3}{\beta} \ln \left(\frac{f(r_a)}{\sinh f(r_a)} \right) - \frac{3}{2} M \Omega^2(r_a) \sigma^2(r_a) , \quad (3.19)$$

wobei $f = \frac{1}{2} \hbar \beta \Omega$.

Extremalisieren von W nach Ω^2 liefert für die optimale Probefrequenz

$$\Omega^2(r_a) = \frac{2}{3M} \partial_{\sigma^2} V_\sigma(r_a) . \quad (3.20)$$

3.1.2 Näherung für das verschmierte Potential

Wir können die Integrationen zur Berechnung des verschmierten Potentials analytisch berechnen, wenn wir das ursprüngliche Potential in eine Taylorreihe entwickeln.

Dazu schreiben wir das verschmierte Potential für den anisotropen Fall (3.10) zunächst in der Form

$$V_{\sigma_L, \sigma_T}(r_a) = \int \frac{dx dy dz}{\sqrt{2\pi\sigma_L^2} \cdot 2\pi\sigma_T^2} e^{-\frac{z^2}{2\sigma_L^2} - \frac{x^2+y^2}{2\sigma_T^2}} V(x^2 + y^2 + (z + r_a)^2) . \quad (3.21)$$

Wenn wir nun davon ausgehen, daß zu den Integralen nur eine kleine Umgebung um r_a^2 einen Beitrag liefert, so können wir das Potential in eine Taylorreihe um den Punkt r_a^2 entwickeln,

$$\begin{aligned} V(x^2 + y^2 + (z + r_a)^2) &= V(r_a^2) + \partial_{r^2} V(r^2)|_{r^2=r_a^2} \cdot (x^2 + y^2 + z^2 + 2r_a z) \\ &+ \frac{1}{2} \partial_{r^2 r^2} V(r)|_{r^2=r_a^2} \cdot (x^2 + y^2 + z^2 + 2r_a z)^2 + \dots \end{aligned} \quad (3.22)$$

Das Potential V und seine Ableitungen hängen jetzt nur noch von r_a ab. Ersetzen wir V in (3.21) durch diese Entwicklung, so können die Integrationen über x, y und z analytisch gelöst werden. Wir erhalten für das anisotrop verschmierte Potential

$$\begin{aligned} V_{\sigma_L, \sigma_T}(r_a^2) &= V(r_a^2) + \partial_{r^2} V(r)|_{r^2=r_a^2} (2\sigma_T^2 + \sigma_L^2) \\ &+ \frac{1}{2} \partial_{r^2 r^2} V(r)|_{r^2=r_a^2} (3\sigma_L^4 + 4\sigma_L^2 \sigma_T^2 + 8\sigma_T^2 + 4\sigma_L^2 r_a^2). \end{aligned} \quad (3.23)$$

Im rotationssymmetrischen dreidimensionalen Fall bringt diese Näherung wenig Vorteile, da die zwei- bzw. eindimensionalen Integrale, die bei der Berechnung des anisotropen bzw. isotropen Potentials auftauchen, mit einem relativ geringen numerischen Aufwand berechnet werden können. Eine ähnliche Näherung taucht aber oft bei der Berechnung von Mehrteilchen-Systemen mit Hilfe des FKA auf [17, 20]. Wir werden diese Näherung verwenden, um abzuschätzen, wie groß die Abweichungen der Ergebnisse zu den nach (3.13) bzw. (3.18) berechneten verschmierten Potentialen sind.

3.1.3 Erwartungswerte

Wir verallgemeinern nun die Gleichungen für die Erwartungswerte aus Abschnitt 2.5 auf den dreidimensionalen rotationssymmetrischen Fall. Wir beschränken uns hier auf die Gleichungen für den anisotropen Fall (die Gleichungen für den isotropen Fall ergeben sich, indem $\sigma = \sigma_L = \sigma_T$ und $f = f_L = f_T$ gesetzt wird).

Für die Zustandsumme gilt

$$Z(\beta) = \left(\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \int_0^\infty dr_a r_a^2 e^{-\beta W(r_a)}. \quad (3.24)$$

Die Gleichung zur Berechnung der freien Energie (2.74) bleibt formal unverändert. Die mittlere Energie ist durch

$$\begin{aligned} E(\beta) &= -\partial_\beta \ln Z(\beta) = \frac{3}{2} \cdot \beta^{-1} + Z^{-1}(\beta) \cdot \left(\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \\ &\times \int_0^\infty dr_a r_a^2 (W(r_a) + \beta (\partial_\beta W(r_a))) e^{-\beta W(r_a)} \end{aligned} \quad (3.25)$$

gegeben, wobei für die Ableitung des effektiven Potentials nach β gilt

$$\partial_\beta W(r_a) = \frac{1}{\beta^2} \left[\ln \left(\frac{f_L(r_a)}{\sinh f_L(r_a)} \right) + 2 \ln \left(\frac{f_T(r_a)}{\sinh f_T(r_a)} \right) \right]$$

$$+ \left. f_L(r_a) \coth f_L(r_a) + 2f_T(r_a) \coth f_T(r_a) - 3 \right]. \quad (3.26)$$

Die Dichtefunktion läßt sich ganz analog zum eindimensionalen Fall berechnen, wir erhalten

$$\begin{aligned} \rho(r_0, \beta) &= Z^{-1}(\beta) \left(\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} 2\pi \quad (3.27) \\ &\times \int_0^\infty dr_a \int_{-1}^1 d\lambda \frac{r_a^2}{\sqrt{2\pi\sigma_L^2(r_a)} \cdot 2\pi\sigma_T^2(r_a)} e^{-\frac{(\lambda r_a - r_0)^2}{2\sigma_L^2(r_a)} - \frac{r_a^2(1-\lambda^2)}{2\sigma_T^2(r_a)}} e^{-\beta W(r_a)}. \end{aligned}$$

Diese Gleichung stellt, ähnlich wie im eindimensionalen Fall, eine Faltung der kanonischen Dichtefunktion des klassischen Systems mit Gaußfunktionen der Breite $2\sigma_L$ bzw. $2\sigma_T$ dar.

Kapitel 4

Numerisches Verfahren und Tests

Um den Feynman-Kleinert-Ansatz zu testen, betrachten wir zunächst Systeme, die bereits mit Hilfe des Ansatzes berechnet wurden. Wir untersuchen einen anharmonischen Oszillator [3, 6, 7] und das Coulombsystem [3, 8].

In diesem Abschnitt benutzen wir natürliche Einheiten (A. U.), d. h. Planksches Wirkungsquantum \hbar , der Boltzmannfaktor k_B , die Elementarladung e , die Lichtgeschwindigkeit c und die Elektronenmasse m_e werden gleich eins gesetzt. Daraus ergibt sich, daß Energien in Einheiten von E_0 , Temperaturen in Einheiten von T_0 , Zeiten in Einheiten von t_0 und Längen in Einheiten des Bohrschen Radius a_0 angegeben werden:

$$\begin{aligned}\hbar = k_B = c &= m_e = e = 1 \\ E_0 &= 27.21 \text{ eV} \\ T_0 &= E_0 \hat{=} 3.16 \cdot 10^5 \text{ K} \\ t_0 &= 1/E_0 \hat{=} 3.17 \cdot 10^{-6} \text{ s} \\ a_0 &= 0.529 \text{ \AA} .\end{aligned}\tag{4.1}$$

Unsere Rechnungen führten wir auf einer AIX-Workstation mit 100 Megaflop Peak-Performance durch. Alle Angaben zur Rechenzeit beziehen sich auf die CPU-Zeit dieser Maschine.

4.1 Aufbau der Programme

Unsere Programme liefern für ein beliebiges eindimensionales bzw. rotationssymmetrisches Potential V die Erwartungswerte der mittleren und freien Energie sowie die Dichtefunktion für eine gegebene Temperatur T .

Alle Programme sind so aufgebaut, daß wir für N_P Punkte, die zwischen x_{\min} und x_{\max} liegen, jeweils folgendes berechnen:

- 1.) Für jeden Punkt x bestimmen wir durch selbstkonsistente Iterationen die optimale Probefrequenz $\Omega(x)$ und die optimale Verschmierungsbreite $\sigma(x)$.
- 2.) Mit Hilfe der Probefrequenzen und Verschmierungsbreiten berechnen wir das effektive Potential.
- 3.) Aus dem effektiven Potential berechnen wir die Zustandssumme, die freie und die mittlere Energie.
- 4.) Aus den Verschmierungsbreiten und dem effektiven Potential berechnen wir die Dichtefunktion.

4.2 Der anharmonische Oszillator

Wir betrachten ein Elektron, das sich in einem eindimensionalen Potential der Form

$$V(x) = \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{4}gx^4 \quad (4.2)$$

befindet.

Um unsere Ergebnisse mit denen von Kleinert [3, 7] vergleichen zu können, setzen wir $g = 40$.

4.2.1 Numerisches Verfahren

Wir verzichten auf eine analytische Berechnung des verschmierten Potentials (2.31), da unser Programm auch für ein beliebiges eindimensionales Potential funktionieren soll.

Die Gleichungen, die wir für jeden Punkt x selbstkonsistent lösen, sind (2.32) und (2.33).

Als Startwert für die Iteration setzen wir die Probefrequenz gleich Null. Daraus ergibt sich für die Verschmierungsbreite in natürlichen Einheiten nach (2.85) $\sigma^2 = \beta/12$. Mit dieser Verschmierungsbreite bestimmen wir nach (2.33) eine neue Probefrequenz, mit der wir nach (2.32) eine neue Verschmierungsbreite berechnen. Wir fahren so fort, bis wir die optimalen Verschmierungsbreiten und Probefrequenzen am Punkt x gefunden haben.

Das effektive Potential wird nach (2.30), die Erwartungswerte und die Dichtefunktion nach den Gleichungen (2.73) bis (2.84) berechnet.

4.2.2 Ergebnisse

Wir führten die selbstkonsistenten Iterationen für 500 Punkte durch. Diese lagen äquidistant zwischen $-20 a_0$ und $20 a_0$. Zur Berechnung der Probefrequenzen

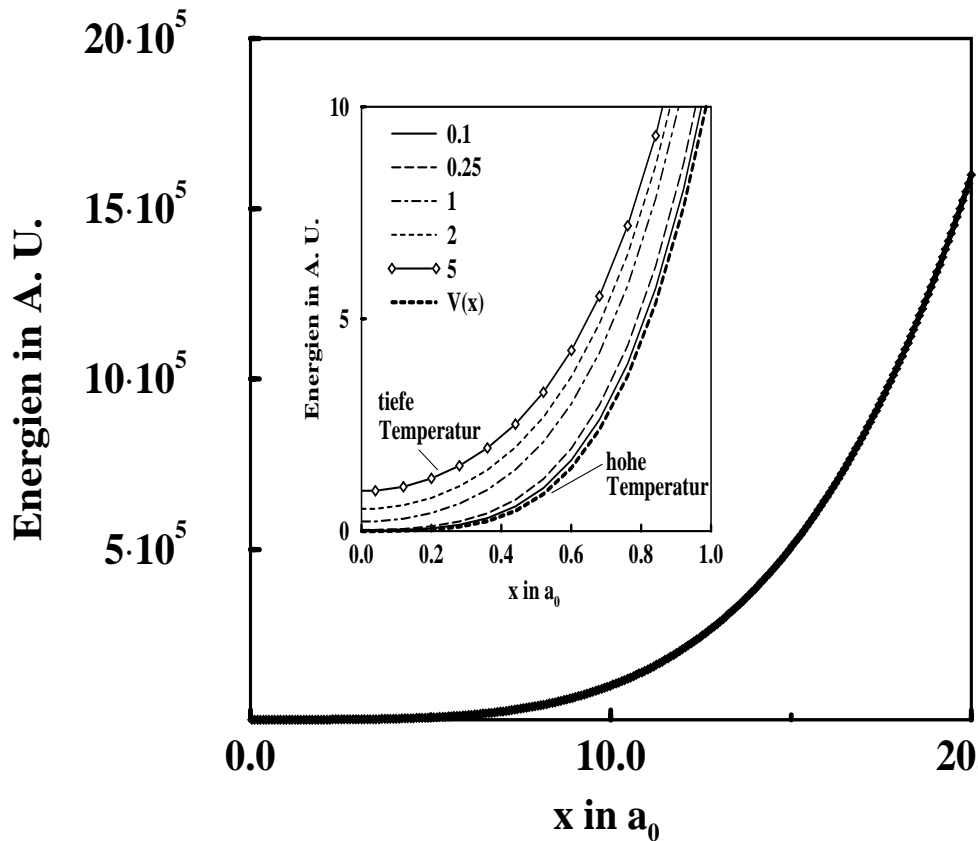


Abbildung 4.1: Effektives Potential für den anharmonischen Oszillator bei verschiedenen Temperaturen, zum Vergleich ist das Oszillatorpotential $V(x)$ mit eingezeichnet. Der Einschub stellt eine Vergrößerung des Bereiches um den Nullpunkt dar. (In der Legende sind β -Werte in Einheiten von $1/T_0$ angegeben.)

und Verschmierungsbreiten benötigten wir zwischen 2 (für $\beta = 0.1$) und 13 (für $\beta = 5$) selbstkonsistente Zyklen, das Verfahren konvergiert also relativ schnell. Die Rechenzeit für die Berechnung der mittleren und freien Energie, sowie der Dichtefunktion lag zwischen 0.13 s ($\beta = 0.1$) und 0.15 s ($\beta = 5$).

Da das Potential des anharmonischen Oszillators symmetrisch ist, sind auch die berechneten Funktionen symmetrisch zur y-Achse. Somit liefert die Darstellung der gesamten x-Achse keine zusätzliche Information. Wir haben deshalb in den Abbildungen 4.1 bis 4.5 jeweils nur den positiven Abschnitt der x-Achse dargestellt.

Abb. 4.1 zeigt das effektive Potential bei verschiedenen Temperaturen, verglichen mit dem Potential des anharmonischen Oszillators $V(x)$. Unterschiede werden

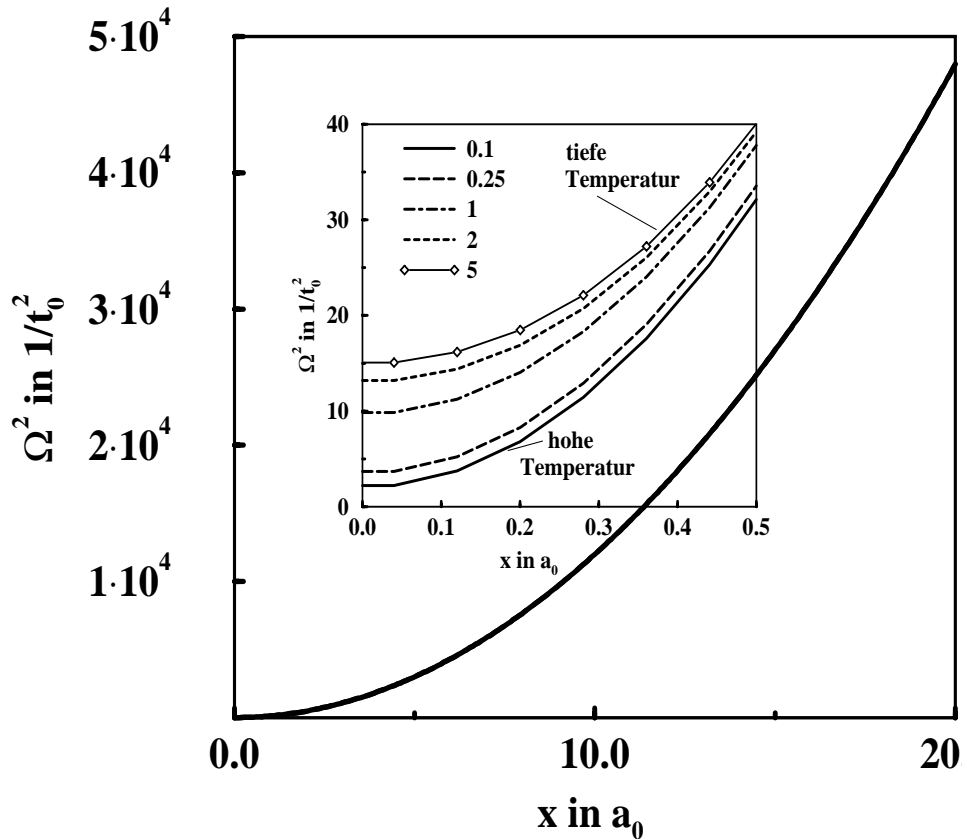


Abbildung 4.2: Verlauf der Probefrequenz für den anharmonischen Oszillator bei verschiedenen Temperaturen. Der Einschub stellt eine Vergrößerung des Bereiches um den Nullpunkt dar. (Legendenbeschriftung wie in Abb. 4.1.)

erst in der Vergrößerung sichtbar. Bei kleinen Temperaturen sind die Quanteneffekte groß, hier wird folglich auch der Unterschied zwischen effektivem Potential und $V(x)$ groß. Mit steigenden Temperaturen nähert sich das effektive Potential dem ursprünglichen Potential immer mehr an. Für hohe Temperaturen sind effektives Potential und $V(x)$ wie erwartet fast identisch.

Der Verlauf der zu den einzelnen Potentialen gehörenden Probefrequenzen ist in Abb. 4.2 dargestellt. Die einzelnen Graphen sehen denen aus Abb. 4.1 sehr ähnlich. Der Unterschied besteht darin, daß für kleine x die Probefrequenzen steiler ansteigen als das Potential, für große x hingegen steigt das Potential stärker an. Die Verschmierungsbreiten, die sich aus den jeweiligen Probefrequenzen ergeben, sind in Abb. 4.3 dargestellt. Sie haben jeweils am Nullpunkt ihr Maximum und fallen mit größer werdendem x immer mehr ab, da die Quanteneffekte des

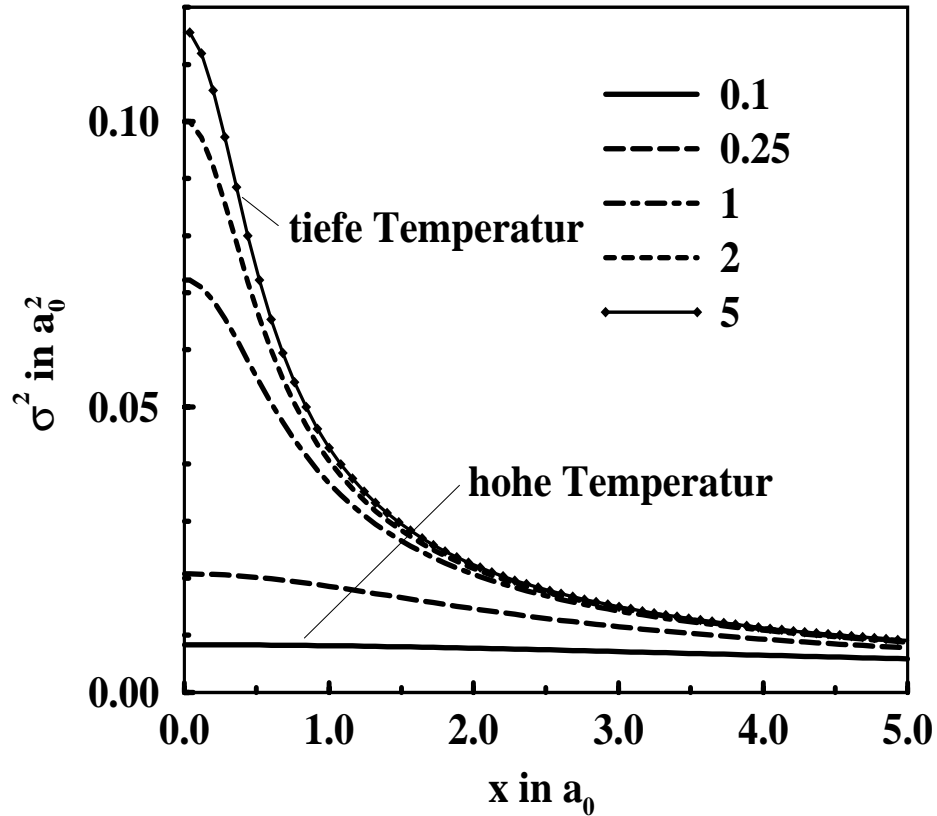


Abbildung 4.3: Verlauf der Verschmierungsbreite für den anharmonischen Oszillator bei verschiedenen Temperaturen. (Legendenbeschriftung wie in Abb. 4.1).

Systems am Nullpunkt am größten sind. Für größer werdende Temperaturen wird das Maximum der Verschmierungsbreite, wie nach (2.85) erwartet, immer kleiner, ihr Verlauf nähert sich immer mehr dem einer Geraden, die parallel zur x-Achse verläuft.

Schließlich haben wir in den Abbildungen 4.4 und 4.5 die freie und mittlere Energie gegen die Temperatur, sowie die Dichtefunktion für verschiedene Temperaturen dargestellt. Vergleichen wir diese Abbildungen mit Abb. 5.2 auf S. 240 bzw. Abb. 5.7 auf S. 248 in [3], so sehen wir, daß die von uns berechneten Graphen mit denen von Kleinert übereinstimmen. Unser Programm liefert also die richtigen Ergebnisse.

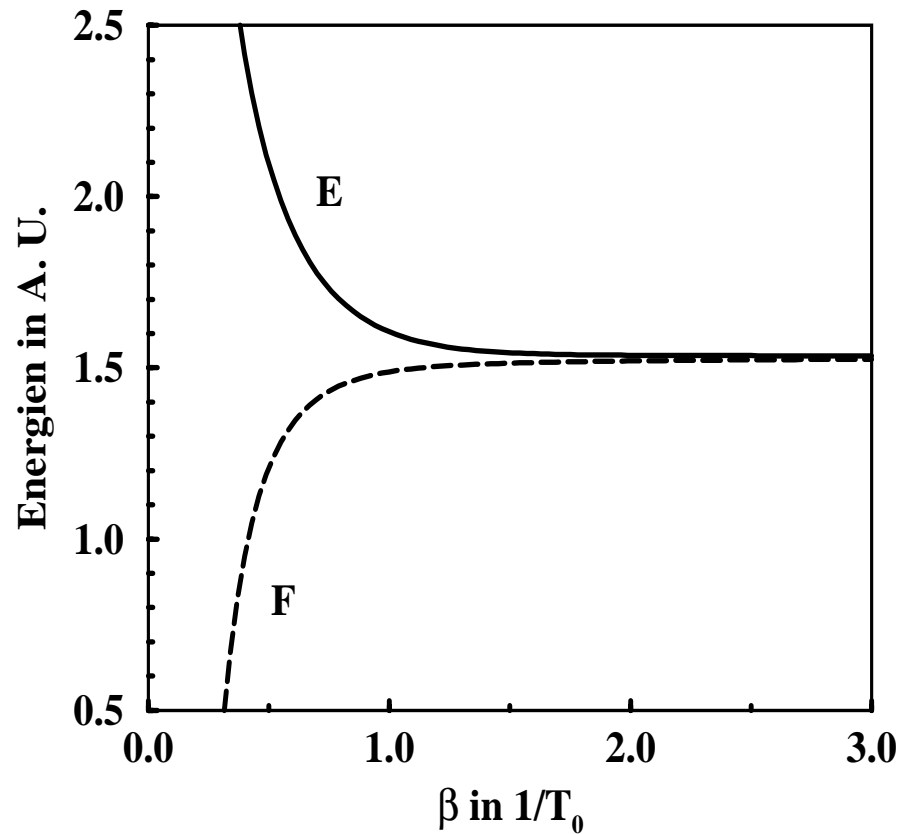


Abbildung 4.4: Verlauf der freien Energie F und der mittleren Energie E in Abhängigkeit der inversen Temperatur β für den anharmonischen Oszillator.

4.3 Das Coulomb-Potential

Zum Testen des rotationssymmetrischen dreidimensionalen Falles betrachten wir ein Elektron im Coulomb-Potential, das in natürlichen Einheiten durch

$$V(r) = -\frac{1}{r} \quad (4.3)$$

gegeben ist.

4.3.1 Numerisches Verfahren

Das verschmierte Potential haben wir auf verschiedene Arten berechnet, nämlich

- 1.) isotrop nach (3.18),

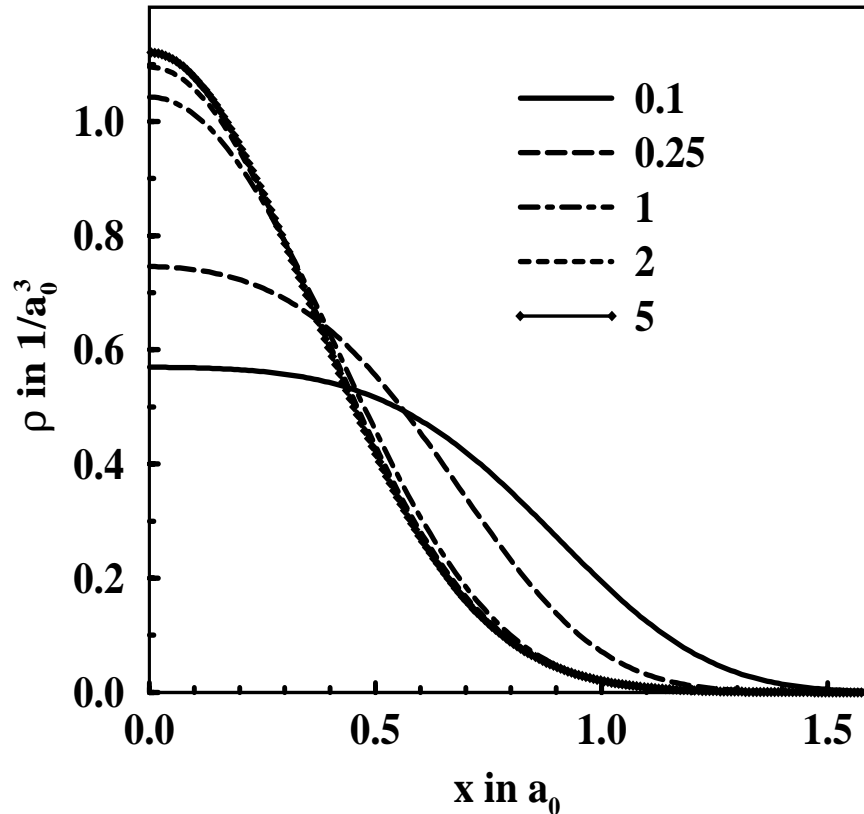


Abbildung 4.5: Die Dichtefunktionen für den anharmonischen Oszillator für verschiedene Temperaturen. (Legendenbeschriftung wie in Abb. 4.1.)

- 2.) anisotrop nach (3.13),
- 3.) isotrop mit Hilfe der Entwicklung aus Abschnitt 3.1.2 nach (3.23) (wobei wir $\sigma = \sigma_L = \sigma_T$ gesetzt haben),
- 4.) anisotrop mit Hilfe der Entwicklung aus Abschnitt 3.1.2 nach (3.23).

Die angenäherten Potentiale wurden nach (3.14) bzw. (3.19) berechnet.

Die mittlere und die freie Energie, sowie die Dichtefunktion wurden nach den Gleichungen aus Abschnitt 3.1.3 berechnet. Die Gleichungen die zur Bestimmung der isotropen bzw. anisotropen Probefrequenzen und Verschmierungsbreiten selbstkonsistent gelöst wurden, sind durch (3.20) und (3.5) bzw. durch (3.15), (3.16) und (3.5) gegeben.

Als Startwert für die selbstkonsistenten Iterationen setzen wir, wie schon im vorherigen Abschnitt, die Probefrequenz gleich Null, woraus folgt, daß die Verschmie-

rungsbreiten durch (2.85) gegeben sind.

Die eindimensionalen numerischen Integrationen zur Bestimmung des isotrop verschmierten Potentials und der dazugehörigen Probefrequenzen wurden mit Hilfe der IMSL-Routine DQDAG (siehe Anhang A.1) durchgeführt. Die zweidimensionalen Integrationen im anisotropen Fall wurden mit Hilfe der Routine DCUHRE (siehe Anhang A.2) durchgeführt.

4.3.2 Ergebnisse

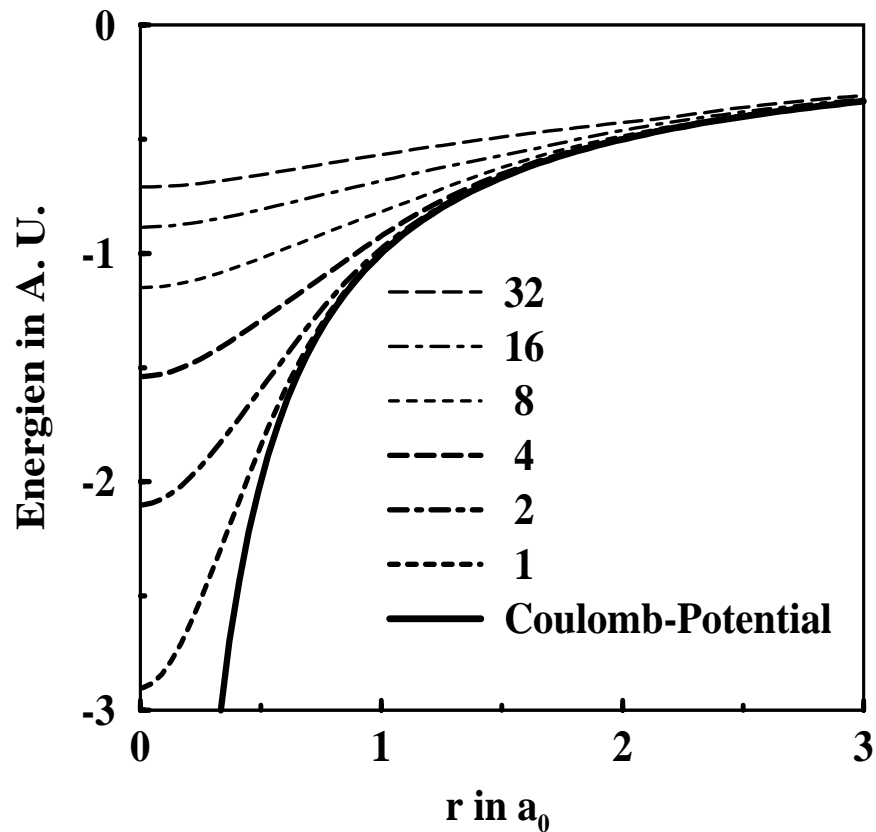


Abbildung 4.6: Effektives Potential bei verschiedenen Temperaturen für das Coulomb-System im anisotropen Fall (der isotrope Fall liefert fast identische Ergebnisse). (In der Legende ist β in Einheiten von $1/T_0$ angegeben.)

Wir berechneten die Probefrequenzen und Verschmierungsbreiten für 300 Punkte, die zwischen $0.1 a_0$ und $12 a_0$ lagen. Das selbstkonsistente Verfahren konvergiert beim Coulomb-Potential schlechter als beim eindimensionalen anharmonischen

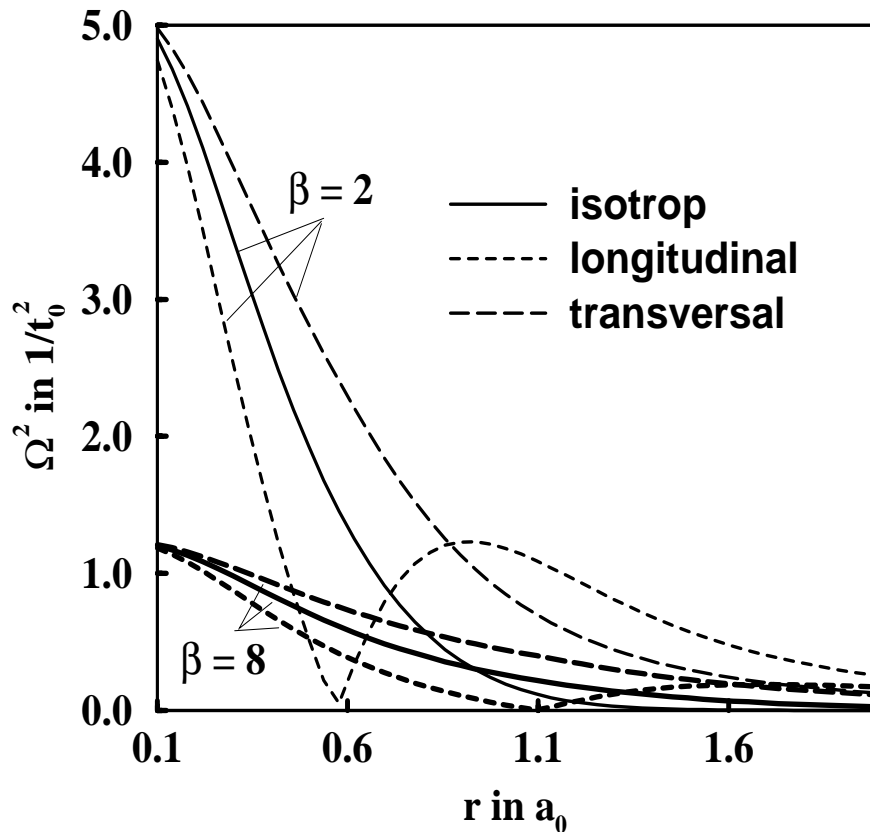


Abbildung 4.7: Verlauf der Probefrequenzen beim isotropen und anisotropen Ansatz bei zwei verschiedenen Temperaturen für das Coulomb-Potential.

Oszillator. In den Fällen 1.) bis 4.) benötigten wir zur Bestimmung der optimalen Probefrequenzen zwischen 15 (für $\beta = 1$) und 40 (für $\beta \geq 8$) selbstkonsistente Zyklen. Im Falle großer β konvergierten einige Punkte überhaupt nicht. In allen vier Fällen lag die Rechenzeit für die Berechnung der mittleren und freien Energie und der Dichtefunktion für eine Temperatur bei etwa 0.15 s. Auf das selbstkonsistente Verfahren entfiel dabei nur ein geringer Teil der Rechenzeit, der Hauptanteil fiel auf die numerische Integration zur Berechnung der Dichtefunktion.

Das effektive Potential für verschiedene β ist in Abb. 4.6 dargestellt. Wie beim anharmonischen Oszillator nähert sich das effektive Potential für kleiner werdende β dem ursprünglichen Potential an. Für kleine r divergiert das effektive Potential nicht, sondern bleibt in jedem Punkt endlich und glatt. Der Verlauf der Probefrequenzen und Verschmierungsbreiten für eine hohe und eine tiefe Temperatur ist in den Abb. 4.7 und 4.8 dargestellt. Man sieht, daß die Frequenzen für kleine r

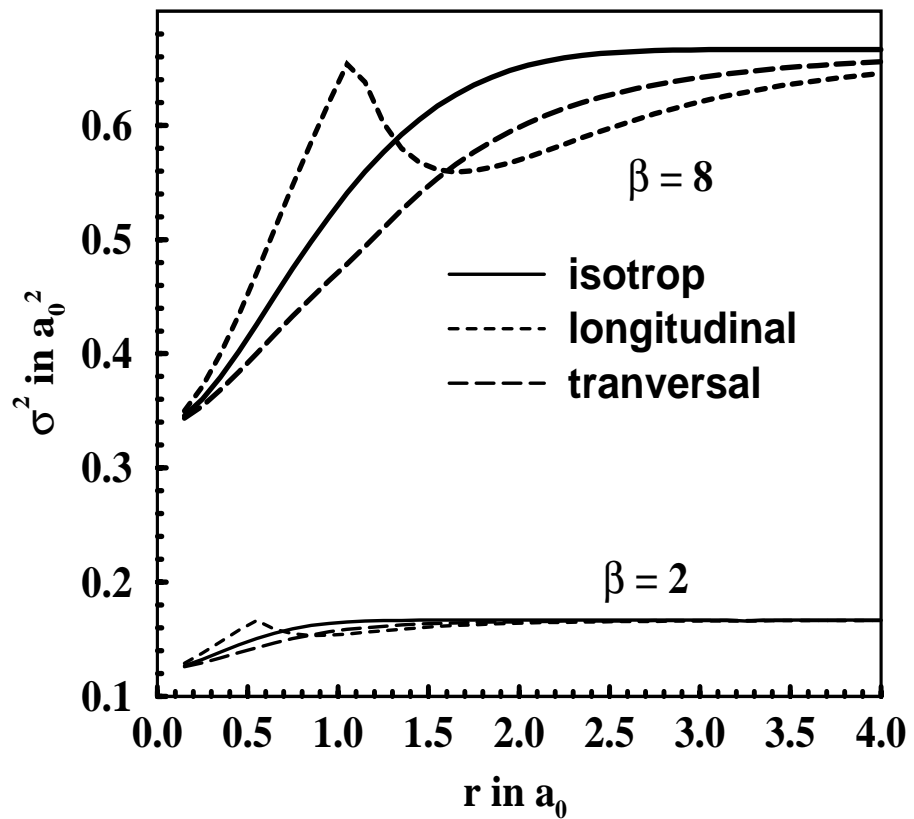


Abbildung 4.8: Verlauf der Verschmierungsweiten beim isotropen und anisotropen Ansatz bei zwei verschiedenen Temperaturen für das Coulomb-Potential. (Graphenbeschriftung wie in Abb. 4.7.)

stark ansteigen. Dieser Anstieg ist für große β viel größer als für kleine. Die Verschmierungsbreiten zeigen ein umgekehrtes Verhalten, d. h. sie sind für kleine r sehr klein, steigen dann stark an und konvergieren für große r gegen den Wert aus (2.85).

Am auffälligsten bei diesen beiden Abbildungen ist, daß die longitudinale Probenfrequenz eine Nullstelle hat, bzw. daß sich im Verlauf der longitudinalen Verschmierungsbreite ein Peak ausbildet, der um so stärker wird, je größer β ist. Der Peak liegt jeweils an der Stelle, an der das effektive Potential einen Wendepunkt hat. Sein Zustandekommen könnte mit (2.34) zusammenhängen. Wie dieser Peak genau entsteht und ob er eine physikalische Bedeutung hat konnten wir nicht herausfinden. Im Bereich dieses Peaks liegen auch die Punkte, für die das selbstkonsistente Verfahren nicht konvergierte.

Freie und mittlere Energie

Abb. 4.9 zeigt den Verlauf der mittleren und freien Energie in Abhängigkeit von β für den isotropen und den anisotropen Fall. Der Unterschied zwischen beiden Fällen ist gering. Im Grenzfall kleiner Temperaturen konvergieren E und F gegen den gleichen Wert, der, wenn man (2.93) auf drei Dimensionen verallgemeinert, bestimmt werden kann und bei etwa $0.42 E_0$ liegt. Das ergibt eine Abweichung vom exakten Ergebnis $0.5 E_0$ von 16 %.

$\beta [1/T_0]$	$E^{\text{FKA}} [\text{A.U.}]$	$E_{\text{aniso}}^{\text{entw}} [\text{A.U.}]$	$E_{\text{iso}}^{\text{entw}} [\text{A.U.}]$
1	1.42	1.42	1.42
2	0.67	0.67	0.67
4	0.29	0.28	0.27
8	0.012	-0.047	-0.14
16	-0.38	-0.29	-0.35
32	-0.42	-0.32	-0.39

Tabelle 4.1: Vergleich der mittleren Energien für das Coulomb-System. Neben FKA-Werten (die in der hier dargestellten Genauigkeit im isotropen und anisotropen Fall gleich sind), sind auch die Werte (entw.) aus der in Abschnitt 3.1.2 vorgestellten Näherung dargestellt.

Um die Genauigkeit der Entwicklung aus Abschnitt 3.1.2 zu testen, haben wir die Energiewerte aus dem entwickelten verschmierten Potential mit denen aus dem numerisch berechneten Potential in Tabelle 4.1 miteinander verglichen. Wir sehen, daß die Übereinstimmung für kleine β relativ gut ist und für steigende β

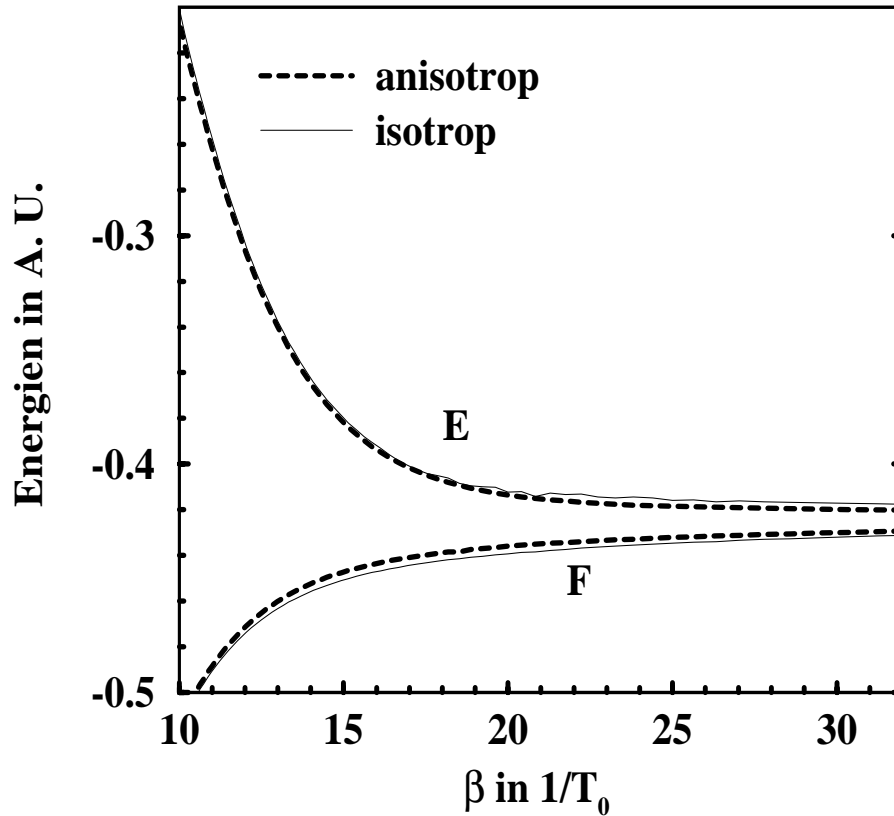


Abbildung 4.9: Verlauf der freien Energie F und der mittleren Energie E in Abhängigkeit der inversen Temperatur β für das Coulomb-Potential.

abnimmt. Dies war zu erwarten, da die Verschmierungsbreiten bei kleinen β relativ klein sind, so daß der Anteil, den die unmittelbare Umgebung von r_a zum verschmierten Potential beiträgt relativ groß ist. Mit steigendem β werden die Verschmierungsbreiten und damit auch der Fehler der Taylorreihe immer größer. Die Berücksichtigung höherer Ordnungen in der Taylorreihe (3.22) bringt keine Verbesserung, da die höheren Ableitungen beim Coulomb-Potential immer größere numerische Probleme verursachen, wie aus Abb. 4.10 ersichtlich wird.

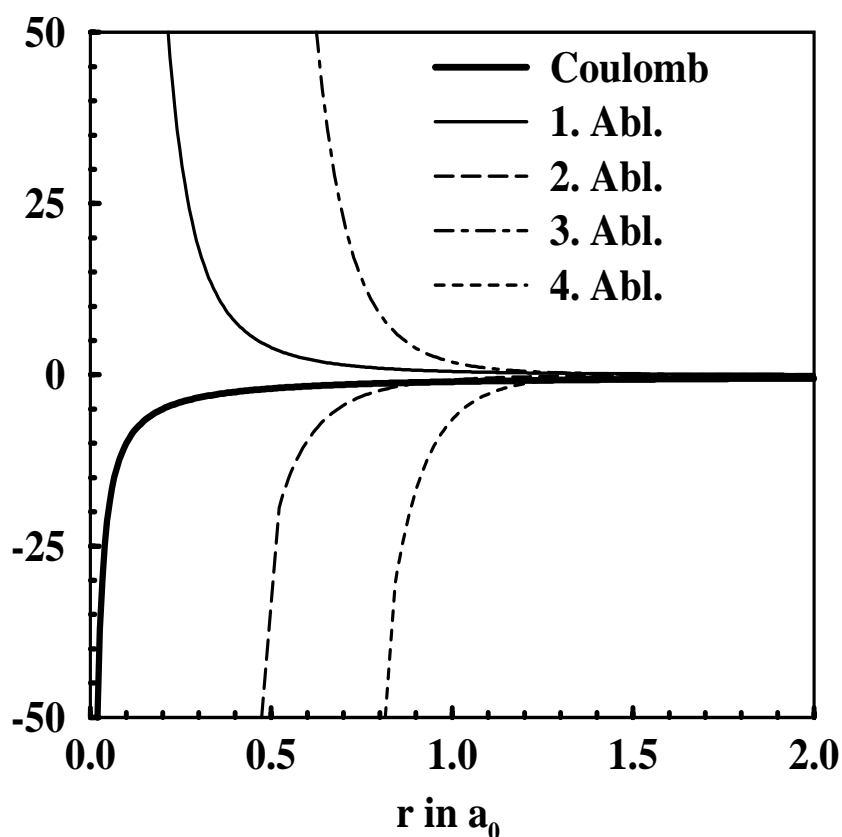


Abbildung 4.10: Das Coulomb-Potential verglichen mit den Ableitungen von $-1/\sqrt{r^2}$ nach r^2 . Der Pol, der beim Coulomb-Potential in der Nähe der Null liegt, wandert, je höher die Ableitung wird, immer mehr nach rechts. Für die Entwicklung aus Abschnitt 3.1.2 wurde die 1. und die 2. Ableitung benutzt.

Die Dichtefunktion beim Coulomb-Potential

Die Gleichung für die Dichteverteilung eines Elektrons im Coulomb-Potential ist nach [28] durch

$$\rho(r) = \sum_n |\Psi_n(r)|^2 e^{-\beta E_n} + \int dk |\Phi_k(r)|^2 e^{-\beta E_k} \quad (4.4)$$

gegeben. Die Ψ_n sind die Wellenfunktionen des Elektrons im Coulomb-Potential und die Φ_k die des freien Teilchens. Für die Energieeigenwerte des gebundenen Elektrons in natürlichen Einheiten gilt

$$E_n = -\frac{1}{2n^2}. \quad (4.5)$$

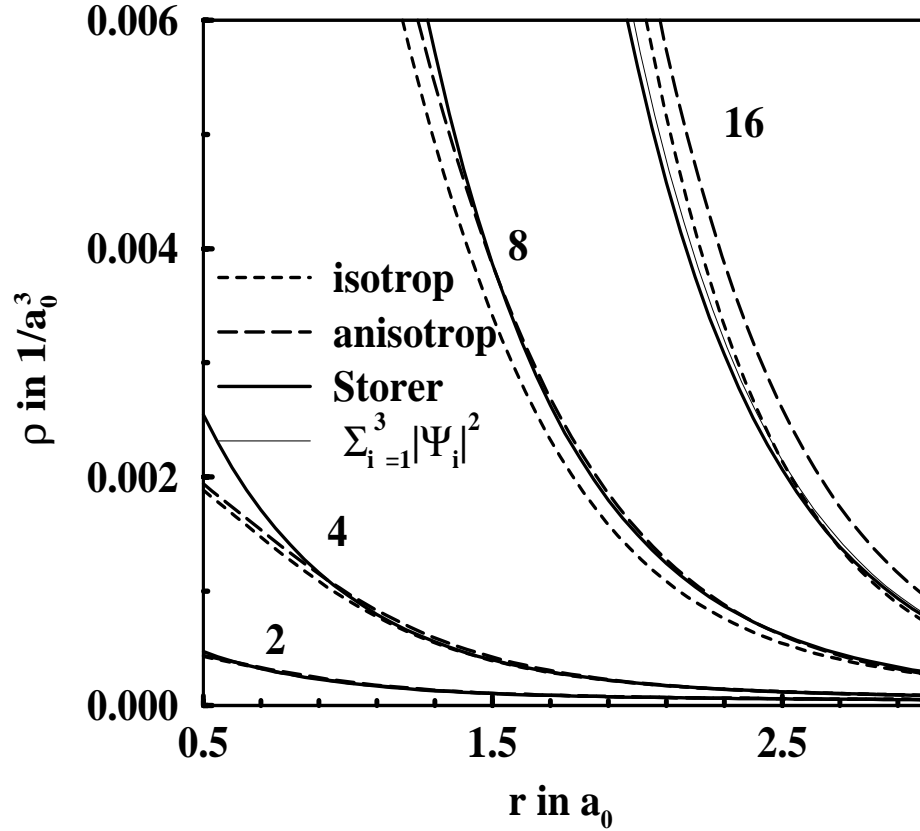


Abbildung 4.11: Vergleich der Dichtefunktionen aus dem Feynman-Kleinert-Ansatz mit den nach Storer berechneten für das Coulomb-Potential. Für $\beta = 16$ wurde die Dichtefunktion, die sich aus den exakten Wellenfunktionen für $n \leq 3$ ergibt, eingezeichnet. (Graphenbeschriftung wie in Abb. 4.7.)

Für $n \leq 3$ lassen sich die $|\Psi_n|^2$ noch relativ einfach berechnen. Das Betragsquadrat von Ψ_n bestimmen wir mit Hilfe der exakten Wellenfunktionen, die auf S. 70 in [29] zu finden sind,

$$\begin{aligned}
 |\Psi_1|^2 &= \frac{1}{\pi} e^{-2r + \frac{\beta}{2}} \\
 \sum_{l,m} |\Psi_{2,l,m}|^2 &= \frac{1}{32\pi} e^{-r + \frac{\beta}{8}} (4 - 4r + 2r^2) \\
 \sum_{l,m} |\Psi_{3,l,m}|^2 &= \frac{1}{6561} e^{-\frac{2}{3}r + \frac{\beta}{18}} (243 - 324r + 216r^2 - 48r^3 + 3r^4) . \quad (4.6)
 \end{aligned}$$

Summieren wir über die Betragsquadrate für $n \leq 3$, so bekommen wir eine Abschätzung für die Dichtefunktion bei tiefen Temperaturen, denn in diesem Fall kann man davon ausgehen, daß Zustände mit $n > 3$ nur einen unwesentlichen Beitrag zu ρ leisten.

Für höhere Temperaturen lassen sich die Dichtefunktionen mit Hilfe eines Iterationsverfahrens von Storer [28] berechnen.

In Abb. 4.11 haben wir unsere Ergebnisse mit denen von Storer verglichen. Um zu sehen, ob das Verfahren die richtigen Werte für tiefe Temperaturen liefert, haben wir zusätzlich oben beschriebene Abschätzung für tiefe Temperaturen eingezeichnet.

Für $\beta = 2$ und $\beta = 4$ stimmen die nach Feynman-Kleinert berechneten Werte sehr gut mit denen von Storer überein.

Ob die Abweichung bei kleinen r durch Fehler beim Storer-Verfahren oder durch Fehler des Feynman-Kleinert-Verfahrens zustande kommt, ist nicht ganz klar. Die Abbildungen aus dem Artikel von Storer [28] bzw. Abb. 5.10 auf S.253 in [3], liefern hierzu keinen Aufschluß. Dort sind die mit einem Faktor $(2\pi\beta)^{\frac{3}{2}}$ multiplizierten, unnormierten Dichtefunktionen halblogarithmisch dargestellt. Aus dieser Art der Darstellung lassen sich keinerlei Feinheiten ersehen.

Bei hohen Temperaturen sind isotrope und anisotrope Näherung gleich gut, im mittleren Temperaturbereich ($\beta = 8$) liefert das anisotrope Verfahren bessere Ergebnisse und bei tiefen Temperaturen ($\beta = 16$) ist das isotrope Verfahren besser. In diesem Fall stimmt die Dichtefunktion nach Storer fast mit der oben gemachten Abschätzung überein.

Eine anschauliche Erklärung für das Verhalten der berechneten Dichtefunktionen bieten die exakten Wellenfunktionen des Wasserstoffs.

Bei sehr tiefen Temperaturen sind nur die untersten Energieniveaus besetzt. Der größte Beitrag der Dichtefunktion wird durch das isotrope s-Orbital geliefert, d. h. hier ergibt die isotrope Näherung die besseren Ergebnisse.

Im mittleren Temperaturbereich sind auch die anisotropen p-Orbitale (Hantelfunktionen) besetzt, d. h. hier ist der anisotrope Ansatz besser.

Für hohe Temperaturen schließlich wird der Einfluß von Quanteneffekten immer geringer und beide Ansätze konvergieren gegen den klassischen Limes.

Kapitel 5

Das Lennard-Jones-Potential

Nach ersten Tests wollen wir nun Zwei-Teilchen-Systeme untersuchen, deren Bindung durch das Lennard-Jones-Potential beschrieben wird. Dieses rotationssymmetrische Potential hat die Form

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\alpha}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\alpha}{r} \right)^6 \right]. \quad (5.1)$$

Bei der numerischen Berechnung dieser Systeme ist es sinnvoll, die Einheiten so zu wählen, daß sie in etwa die gleiche Größenordnung besitzen. Wir geben daher in diesem Kapitel Temperaturen in Kelvin, Zeiten in Picosekunden, Energien in Millielektronenvolt, Längen in Angström und Massen in Atommasseneinheiten an. Somit ergibt sich für die verwendeten Konstanten:

$$\begin{aligned} \text{Planck'sches Wirkungsquantum: } \hbar &= 0.658218 \text{ meVps} \\ \text{Boltzmannkonstante: } k_B &= 0.0861708 \text{ meV/K} \\ \text{Atommasseneinheit: } u &= 0.103641 \text{ meVps}^2/\text{\AA}^2. \end{aligned} \quad (5.2)$$

Angaben zur Rechenzeit beziehen sich, wie im vorigen Kapitel, auf die CPU-Zeit einer AIX-Workstation mit 100 Megaflop Peak-Performance.

5.1 Die betrachteten Systeme

Die Massen und Lennard-Jones-Parameter der betrachteten Systeme sind in Tabelle 5.1 dargestellt.

Neben den reinen Edelgasclustern betrachten wir auch Systeme, die aus einem K^+ -Ion und einem Edelgasatom bestehen. Diese Systeme haben gegenüber reinen Edelgasclustern den Vorteil, daß sie aufgrund des viel tieferen Potentialtopfes noch bei relativ hohen Temperaturen stabil sind.

System	Masse [u]	ϵ [meV]	α [Å]
Ar – Ar	39.948	10.3	3.405
K ⁺ – Ne	20.179	36.18	2.649
Ne – Ne	20.179	3.13	2.82
K ⁺ – He	4.0026	18.22	2.592

Tabelle 5.1: Masse und Lennard-Jones-Parameter der betrachteten Systeme (Quellen: [30] und [31]).

Wir untersuchen Ar – Ar-Cluster, bei denen aufgrund der relativ großen Masse nur kleine Quanteneffekte auftreten. Größere Quanteneffekte sind bei Ne – Ne-Clustern zu erwarten. Bei He – He-Clustern treten sehr große Quanteneffekte auf. Außerdem sind sie wegen der schwachen Bindungskräfte nur bei sehr niedrigen Temperaturen ($T \leq 1\text{K}$) stabil. Aufgrund dieser Eigenschaften kann man den Feynman-Kleinert-Ansatz hier nicht anwenden. Wir haben uns deshalb auf das K⁺ – He-System beschränkt.

5.2 Numerisches Verfahren

Für kleine r divergiert das Lennard-Jones-Potential (Hardcore-Anteil), und somit auch die Integrale zur Berechnung des verschmierten Potentials (3.13) bzw. (3.18).

Um den Feynman-Kleinert-Ansatz dennoch anwenden zu können, verwenden wir ein modifiziertes Lennard-Jones-Potential, das für kleine r auf einen konstanten Wert gesetzt wird

$$V(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\alpha}{r_{\min}} \right)^{12} - \left(\frac{\alpha}{r_{\min}} \right)^6 \right], & r < r_{\min} \\ 4\epsilon \left[\left(\frac{\alpha}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\alpha}{r} \right)^6 \right], & r \geq r_{\min} . \end{cases} \quad (5.3)$$

Im Gegensatz zu den Rechnungen im vorherigen Kapitel verwenden wir hier nicht mehr die Integrationsroutinen DCUHRE und DQDAG zur Berechnung des verschmierten Potentials und der Probefrequenzen.

Den Grund hierfür zeigt Abb. 5.1, in der die Flächen dargestellt sind, die für verschiedene r_a jeweils zum isotrop verschmierten Potential (3.18) beitragen. Es ist zu sehen, daß jeweils nur die unmittelbare Umgebung von r_a einen Beitrag liefert. Die Effizienz der Routine DCUHRE beruht aber gerade darauf, daß zu allen Integralen, die die Routine gleichzeitig berechnet, die gleiche Umgebung einen Beitrag liefert.

Eine Möglichkeit die hier auftretenden Integrale sehr effizient zu berechnen, bieten Gauß-Hermite-Integrationen (siehe Anhang A.3). Um dieses Integrationsverfahren verwenden zu können, müssen wir die Gleichungen für das verschmierte Potential und die Probefrequenzen in einer geeigneten Form schreiben.

Wir gehen hierzu vom anisotrop verschmierten Potential in kartesischen Koordi-

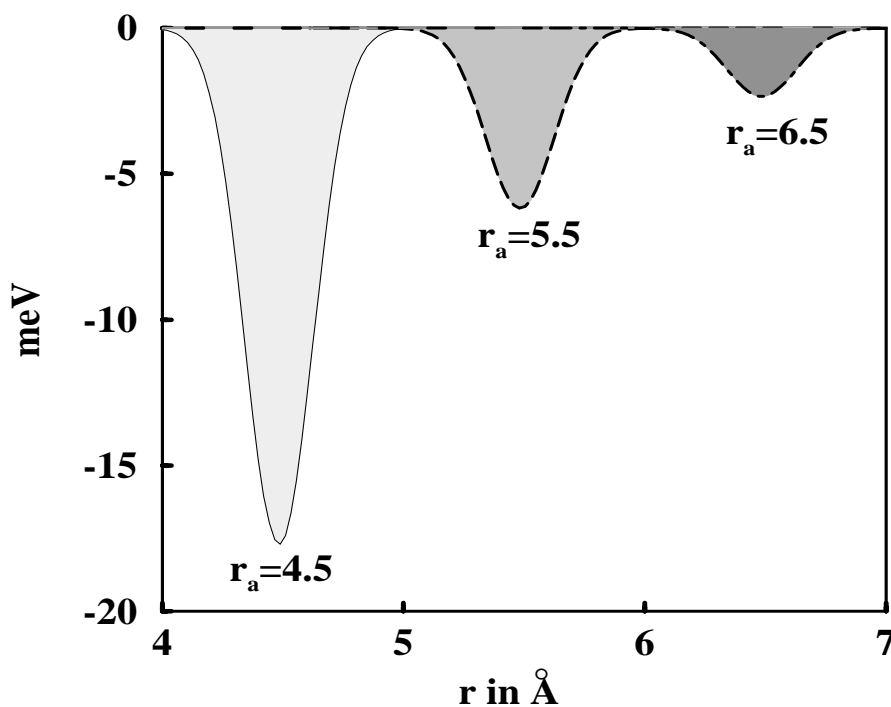


Abbildung 5.1: Integranden zur Bestimmung des verschmierten Potentials für Ar–Ar für verschiedene r_a .

naten (3.10) aus, transformieren dieses zunächst auf Zylinderkoordinaten,

$$\begin{aligned}
 x &=: r' \cos \varphi \\
 y &=: r' \sin \varphi \\
 z &=: z' \\
 dx dy dz &\longrightarrow r' dr' d\varphi dz'
 \end{aligned} \tag{5.4}$$

und substituieren dann z' und r' durch

$$z' =: z \sqrt{2\sigma_L^2} r_a \quad \text{und} \quad r' =: r \sqrt{2\sigma_T^2}. \tag{5.5}$$

Die Gleichung für das verschmierte Potential hat nun die Form

$$V_{\sigma_L^2, \sigma_T^2}(r_a) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dz e^{-z^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dr r e^{-r^2} \Theta(r) U[R(r, z, r_a)], \quad (5.6)$$

mit $R(r, z, r_a) := \sqrt{\left(\sqrt{2\sigma_L^2}z + r_a\right)^2 + 2\sigma_T^2 r^2}.$

Dabei ist die Thetafunktion durch

$$\Theta(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ 1, & x \geq 0 \end{cases} \quad (5.7)$$

definiert. Wir benutzen sie, um formal von $-\infty$ bis ∞ zu integrieren.

Für die anisotropen Probefrequenzen gilt in den neuen Koordinaten

$$\Omega_L(r_a) = \frac{2}{M} \int_{-\infty}^{+\infty} dz e^{-z^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dr r e^{-r^2} \Theta(r) U'[R(r, z, r_a)] \frac{\sqrt{2\sigma_L^2}z^2 + r_a z}{\sqrt{2\sigma_L^2}R(r, z, r_a)} \quad (5.8)$$

$$\Omega_T(r_a) = \frac{1}{M} \int_{-\infty}^{+\infty} dz e^{-z^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dr r e^{-r^2} \Theta(r) U'[R(r, z, r_a)] \frac{r^2}{R(r, z, r_a)}. \quad (5.9)$$

Im isotropen Fall gehen wir von der Gleichung für V_σ in Kugelkoordinaten (3.18) aus, substituieren r durch $(r'\sqrt{2\sigma^2} + r_a)$ in der ersten bzw. durch $(r'\sqrt{2\sigma^2} - r_a)$ in der zweiten Exponentialfunktion und erhalten für das isotrop verschmierte Potential, sowie die Probefrequenz

$$V_\sigma(r_a) = \int_{-\infty}^{+\infty} dr' e^{-r'^2} \Theta\left(r' + \frac{r_a}{\sqrt{2\sigma^2}}\right) \frac{R_+(r', r_a)}{r_a \sqrt{\pi}} U[R_+(r', r_a)] - \int_{-\infty}^{+\infty} dr' e^{-r'^2} \Theta\left(r' - \frac{r_a}{\sqrt{2\sigma^2}}\right) \frac{R_-(r', r_a)}{r_a \sqrt{\pi}} U[R_-(r', r_a)] \quad (5.10)$$

$$\Omega^2(r_a) = \frac{2}{M} \left\{ -\frac{1}{2\sigma^2} V_\sigma(r_a) + \int_{-\infty}^{+\infty} dr' e^{-r'^2} \Theta\left(r' + \frac{r_a}{\sqrt{2\sigma^2}}\right) \times \frac{r'^2 R_+(r', r_a)}{r_a \sqrt{\pi} \sigma^2} U[R_+(r', r_a)] - \int_{-\infty}^{+\infty} dr' e^{-r'^2} \Theta\left(r' - \frac{r_a}{\sqrt{2\sigma^2}}\right) \right.$$

$$\times \left. \frac{r'^2 R_-(r', r_a)}{r_a \sqrt{\pi} \sigma^2} U[R_-(r', r_a)] \right\}, \quad (5.11)$$

mit $R_{\pm}(r', r_a) := \sqrt{2\sigma^2} r' \pm r_a$.

Nun haben alle Integrale die Form von (A.6) bzw. (A.9) und lassen sich durch Gauß-Hermite-Integrationen berechnen.

5.2.1 Besonderheiten bei großen Quanteneffekten

Wenn die Quanteneffekte des betrachteten Systems groß sind, d. h. bei kleinen Massen und/oder Temperaturen, konvergieren die selbstkonsistenten Iterationen zur Berechnung der Probefrequenzen und Verschmierungsbreiten an vielen Punkten nicht mehr. Diese nicht konvergenten Punkte treten besonders im Bereich der Peaks (vgl. Abb. 5.8) auf.

Wir haben dieses Problem gelöst, indem wir die Probefrequenzen und Verschmierungsbreiten für nicht konvergente Punkte mit Hilfe einer zusätzlichen Minimierungsroutine berechnet haben.

Kernstück dieser Minimierungsroutine ist die IMSL-Routine DNEQNF (siehe Anhang A.4). Für den anisotropen Fall haben wir mit Hilfe dieser Routine das Gleichungssystem, das sich aus (3.15) und (3.16) ergibt,

$$\begin{aligned} \partial_{\sigma_L^2} V_{\sigma_L, \sigma_T}(r_a) - \frac{1}{2} M \Omega_L^2(r_a) &= 0 \\ \text{und } \partial_{\sigma_T^2} V_{\sigma_L, \sigma_T}(r_a) - M \Omega_T^2(r_a) &= 0, \end{aligned} \quad (5.12)$$

numerisch gelöst. Im isotropen Fall gilt für die numerisch zu lösende Gleichung nach (3.20)

$$\partial_{\sigma^2} V_{\sigma}(r_a) - \frac{3}{2} M \Omega^2 = 0. \quad (5.13)$$

Mit Hilfe dieser zusätzlichen Minimierungsroutine konnten wir für viele nicht konvergente Punkte die optimalen Probefrequenzen und Verschmierungsbreiten doch noch bestimmen.

5.2.2 Der rein longitudinale Fall

In Abb. 5.2 vergleichen wir für Ar – Ar die nach dem anisotropen Ansatz berechneten Dichtefunktionen mit denen aus dem isotropen Ansatz. Die anisotropen Funktionen werden mit steigenden Temperaturen immer niedriger und breiter. Ein solches Verhalten entspricht unseren Erwartungen. Die isotropen Funktionen hingegen zeigen ein umgekehrtes Verhalten, d. h. der isotrope Ansatz liefert beim Lennard-Jones-Potential physikalisch sinnlose Ergebnisse.

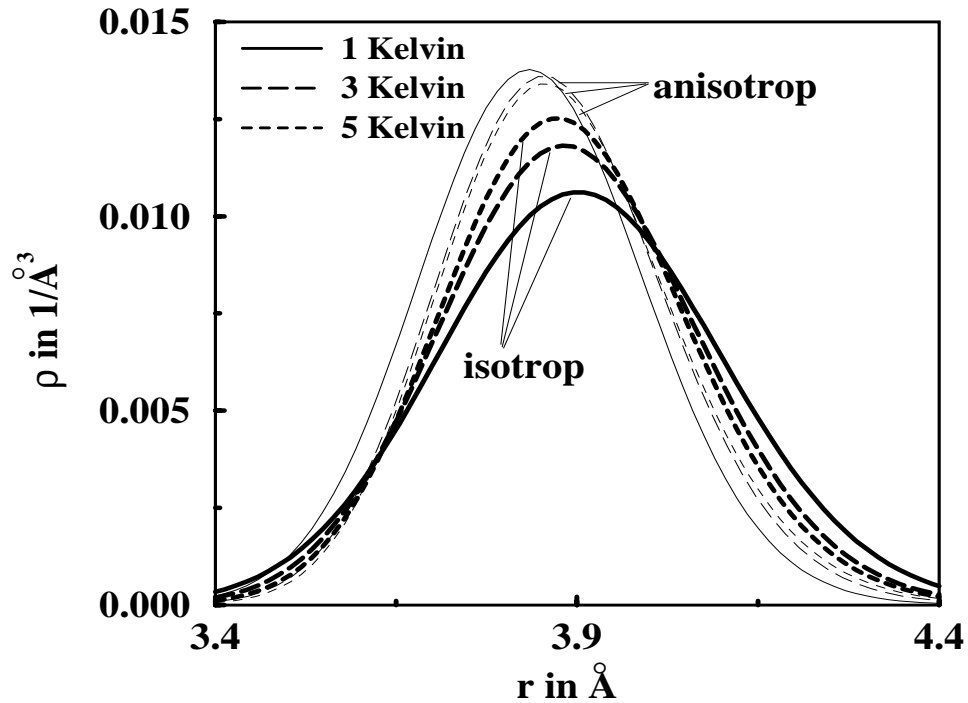


Abbildung 5.2: Vergleich der anisotropen mit den isotropen Dichtefunktionen für Ar – Ar bei verschiedenen Temperaturen.

Um zu verstehen warum der isotrope Ansatz, der beim Coulomb-Potential gute Ergebnisse liefert, hier nicht mehr funktioniert, vergleichen wir die Probefrequenzen für das Coulomb-Potential (Abb. 4.7) mit den Probefrequenzen für Ar – Ar (Abb. 5.7).

Beim Coulomb-System haben alle Probefrequenzen in etwa die gleiche Größenordnung. Die anisotrop-transversalen Frequenzen liegen über den anisotrop-longitudinalen. Beim Lennard-Jones-Potential sind die transversalen Frequenzen sehr viel kleiner als die longitudinalen.

Um herauszufinden, wie sich dieses Verhalten auf die effektiven Potentiale auswirkt, schreiben wir das effektive Potential in folgender Form auf:

$$W = V_{\sigma_L, \sigma_T} + V_{\Omega_L} + V_{\Omega_T}, \quad (5.14)$$

dabei beschreiben die Summanden V_{Ω_L} bzw. V_{Ω_T} die Anteile des effektiven Potentials (3.14), die explizit von Ω_L bzw. Ω_T abhängen. Im isotropen Fall werden diese beiden Anteile addiert. In den Abb. 5.3 und 5.4 haben wir die Summanden von (5.14) zusammen mit dem effektiven und dem ursprünglichen Potential für das Coulomb- und das Lennard-Jones-Potential aufgetragen.

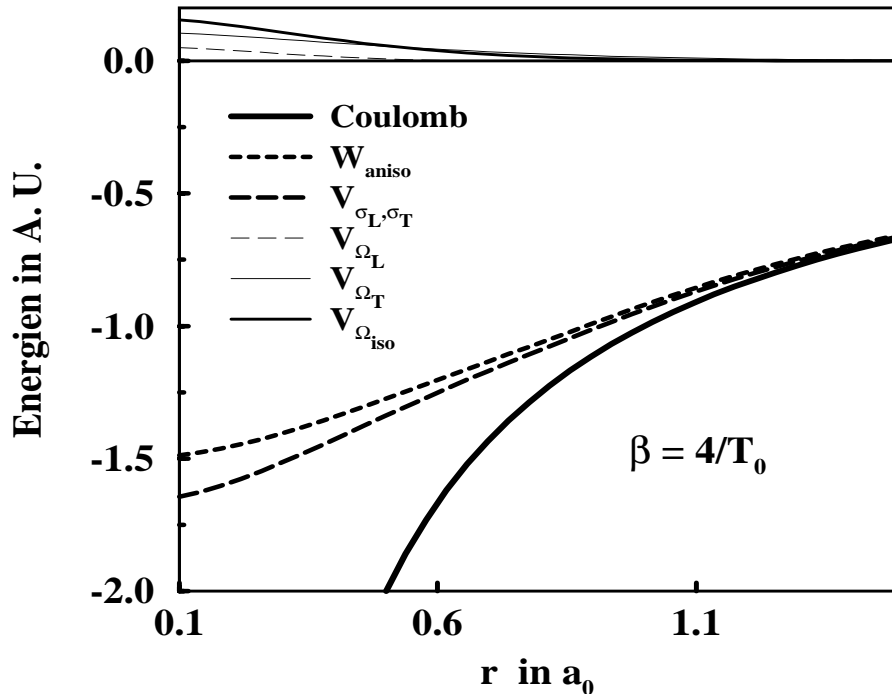


Abbildung 5.3: Vergleich der Beiträge zum effektiven Potential für das Coulomb-System.

Aus diesen Abbildungen erkennt man, daß das verschmierte Potential unter dem effektiven Potential liegt. Die Energiebeiträge der Probefrequenzen können als Korrekturterme aufgefaßt werden, die zum verschmierten Potential hinzuaddiert werden müssen, um das effektive Potential zu erhalten.

Beim Coulomb-Potential ist der Beitrag von $V_{\Omega_{\text{iso}}}$ etwa gleich der Summe von V_{Ω_L} und V_{Ω_T} , so daß das effektive Potential im isotropen und anisotropen Fall etwa gleich ist. Beim Lennard-Jones-Potential ist $V_{\Omega_{\text{iso}}}$ viel kleiner als $(V_{\Omega_L} + V_{\Omega_T})$. Dies hängt wohl damit zusammen, daß der Beitrag von V_{Ω_T} zum effektiven Potential, im Vergleich zum Beitrag von V_{Ω_L} , überhaupt nicht ins Gewicht fällt, da die longitudinalen Frequenzen sehr viel größer sind als die transversalen.

Im isotropen Fall wird davon ausgegangen, daß die transversalen und longitudinalen Frequenzen gleich sind. Dadurch wird der Energiebeitrag der longitudinalen Raumrichtung so sehr verringert, daß das Verfahren keine sinnvollen Ergebnisse liefert.

In zwei Dimensionen wird dieses Verhalten sehr anschaulich in Abb. 5.5 verdeutlicht. Je mehr sich die longitudinale Frequenz von der transversalen unterscheidet, desto "länger" wird die Ellipse, die von beiden Frequenzen aufgespannt wird und

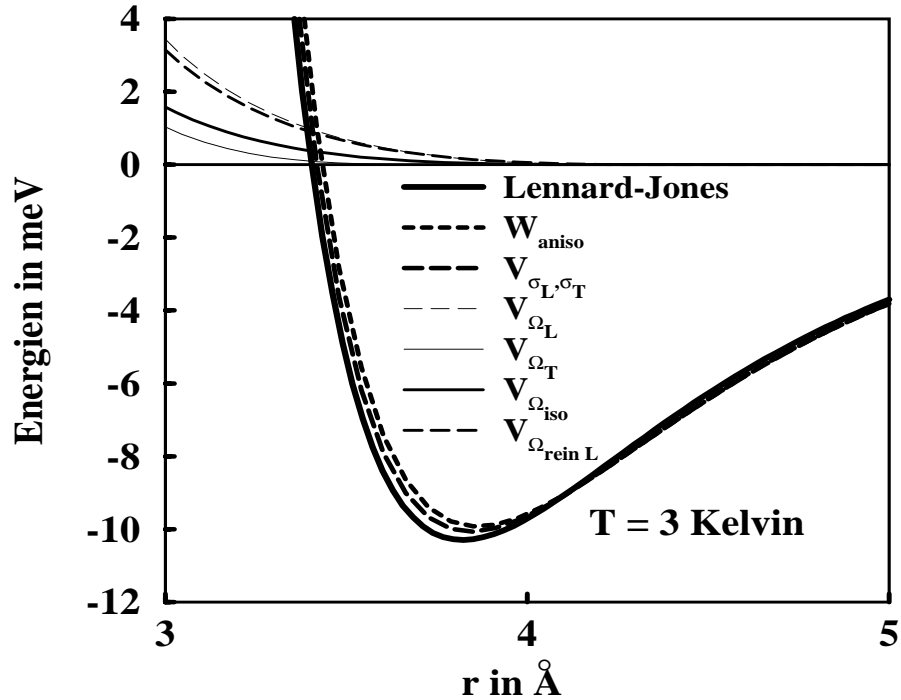


Abbildung 5.4: Vergleich der Beiträge zum effektiven Potential für Ar–Ar.

desto größer ist die Fläche der Ellipse im Vergleich zu der des Kreises, dessen Radius durch die isotrope Frequenz bestimmt wird.

Da die anisotrop-transversalen Frequenzen praktisch keinen Beitrag zum anisotropen effektiven Potential leisten, machen wir statt des isotropen einen rein longitudinalen Ansatz, indem wir die transversalen Frequenzen gleich Null setzen. Für das rein longitudinale effektive Potential ergibt sich aus (3.19)

$$W(r_a) = V_\sigma(r_a) - \left\{ \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{f(r_a)}{\sinh f(r_a)} \right) + \frac{1}{2} M \Omega^2(r_a) \sigma^2(r_a) \right\}, \quad (5.15)$$

für die Probefrequenz gilt dabei

$$\Omega^2(r_a) = \frac{2}{M} \cdot \partial_{\sigma^2} V_\sigma(r_a). \quad (5.16)$$

Die Verschmierungsbreiten werden weiterhin nach (3.5) berechnet.

Den Term in geschweiften Klammern in (5.15) haben wir ebenfalls in Abb. 5.4 dargestellt ($V_{\Omega_{\text{rein L}}}$), dieser stimmt sehr gut mit dem anisotrop-longitudinalen Energiebeitrag überein. Die Ergebnisse des rein longitudinalen Falles für die Dichtefunktion und die mittlere Energie bei verschiedenen Temperaturen sind mit den

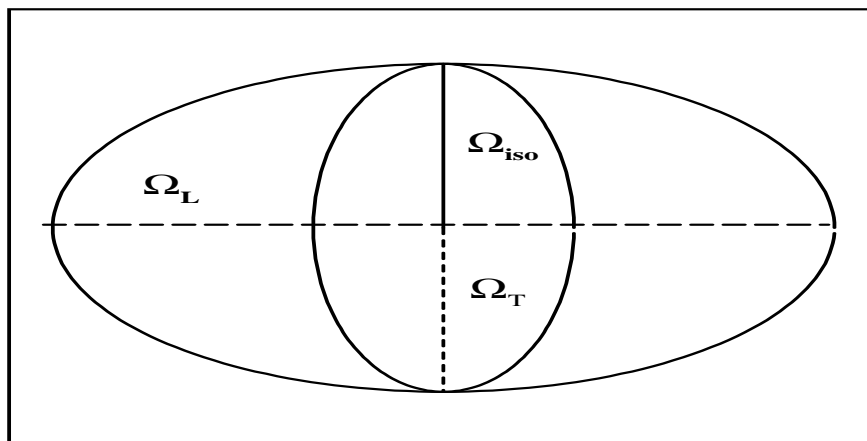


Abbildung 5.5: Darstellung zur anschaulichen Erklärung des rein longitudinalen Ansatzes.

anisotropen Ergebnissen vergleichbar. Deshalb betrachten wir im folgenden statt des isotropen Falles den rein longitudinalen Fall.

5.3 Ergebnisse

Die Temperaturen, bei denen wir die Cluster untersuchten, lagen zwischen 1 und 12 Kelvin.

Wir führten die selbstkonsistenten Iterationen für 400 Punkte, die äquidistant zwischen $r_{\min} = 1.5 \text{ \AA}$ und $r_{\max} = 20 \text{ \AA}$ lagen, durch. Für Werte kleiner als r_{\min} wurde das Potential nach (5.3) auf einen konstanten Wert gesetzt.

Die Gauß-Hermite-Integrationen führten wir bei Ar – Ar mit 20 und bei den anderen Systemen mit jeweils 30 Stützstellen durch.

Eine Vergrößerung der Anzahl der Stützstellen brachte keine besseren Ergebnisse. Ebenso wenig änderten sich die Ergebnisse bei Verkleinerung von r_{\min} bzw. Vergrößerung von r_{\max} .

Im Anhang B sind die Anzahl der Zyklen dargestellt, die jeweils nötig waren, um die Probefrequenzen und Verschmierungsbreiten für alle Punkte zu bestimmen. Außerdem ist dort jeweils auch die Zahl der Punkte angegeben, für die das selbstkonsistente Verfahren nicht konvergierte.

Man erkennt daraus, daß das Verfahren sehr schnell konvergiert und daß die in Abschnitt 5.2.1 beschriebene Minimierungsroutine nur bei Ne – Ne und $K^+ - He$

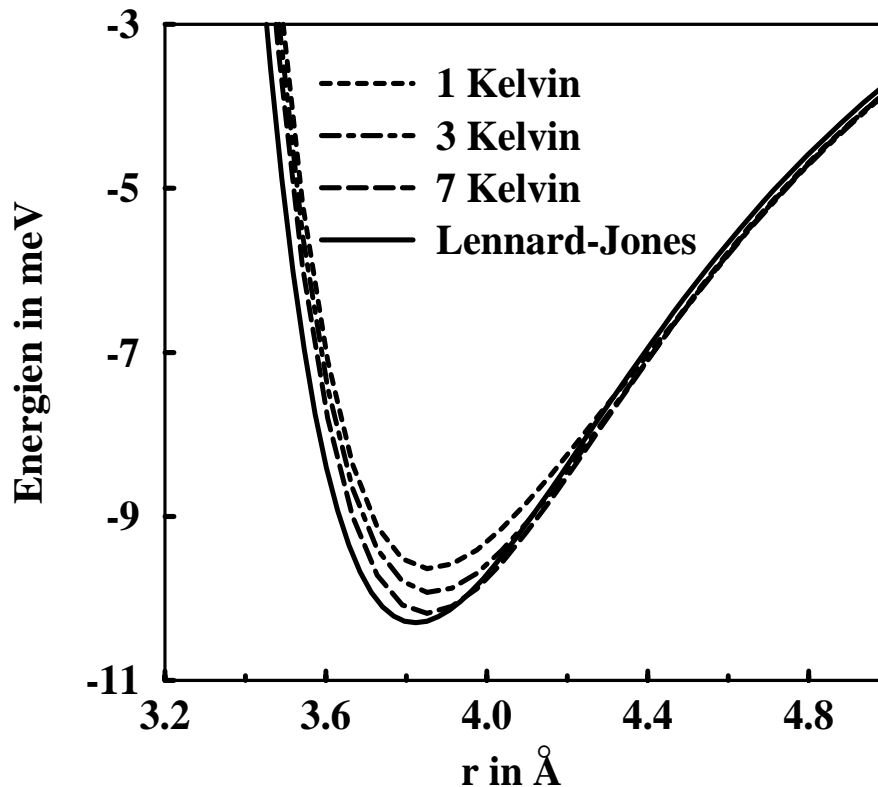


Abbildung 5.6: Effektives Potential für Ar–Ar bei verschiedenen Temperaturen, zum Vergleich ist das Lennard-Jones-Potential mit eingezeichnet.

für kleine Temperaturen notwendig wird.

Die Rechenzeit zur Berechnung der freien und mittleren Energie, sowie der Dichtefunktion für eine Temperatur lag bei etwa 0.2 s, wobei der größte Anteil, wie schon beim Coulomb-Potential, auf die numerische Integration zur Berechnung der Dichtefunktion entfiel.

Da die Ergebnisse für die effektiven Potentiale, Probefrequenzen und Verschmierungsbreiten für alle betrachteten Systeme qualitativ gleich sind, stellen wir hier nur die Ergebnisse für Ar – Ar dar.

Abb. 5.6 zeigt das effektive Potential für verschiedene Temperaturen im Vergleich zum Lennard-Jones-Potential. Der Unterschied zwischen L-J-Potential und den effektiven Potentialen ist nur im Bereich des Minimums deutlich zu erkennen. Hier zeigt sich wie schon im vorherigen Kapitel, daß bei tiefen Temperaturen, also großen Quanteneffekten, das Minimum des effektiven Potentials flacher wird und sich bei hohen Temperaturen dem ursprünglichen Potential annähert.

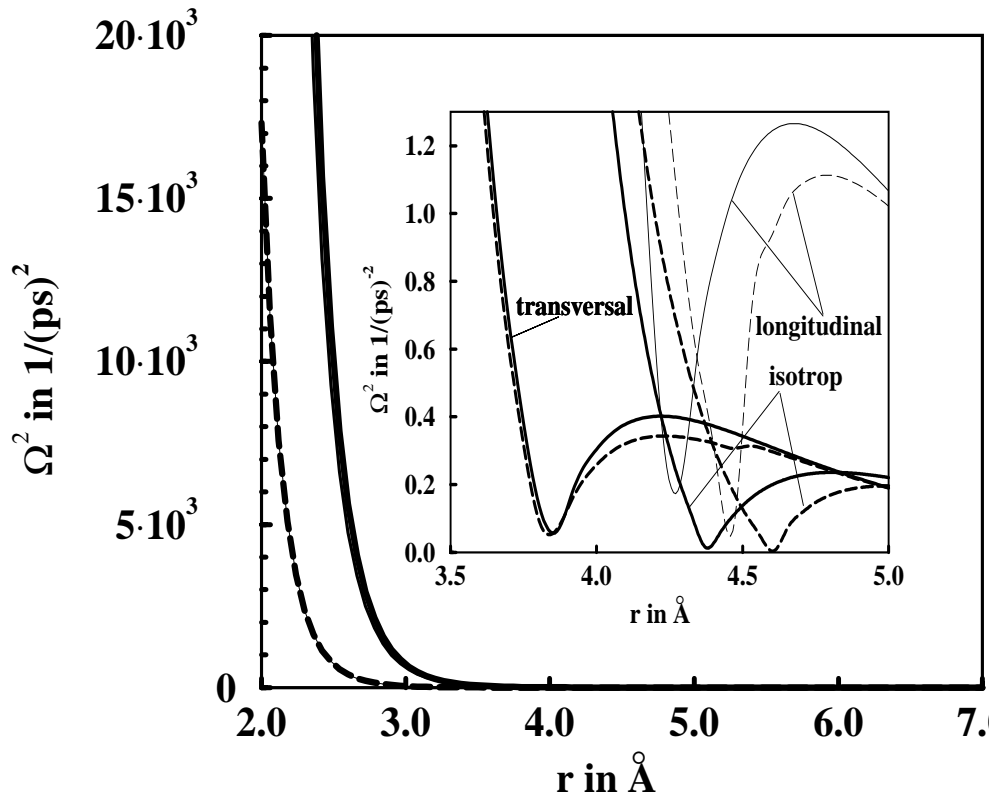


Abbildung 5.7: Verlauf der Probefrequenzen beim isotropen und anisotropen Ansatz bei $T = 1$ Kelvin (---) und $T = 10$ Kelvin (—) für Ar–Ar. Der Einschub stellt eine Vergrößerung des Bereiches von 3.5 bis 5.0 dar.

In Abb. 5.7 sind die Probefrequenzen dargestellt. Für kleine r werden diese sehr groß. Die isotropen und anisotrop-longitudinalen Frequenzen liegen, wie in Abschnitt 5.2.2 schon beschrieben, deutlich über den anisotrop-transversalen Frequenzen. In der Vergrößerung sieht man, daß sich nun, im Gegensatz zum Coulomb-Potential, bei allen Frequenzen ein Peak ausbildet.

Dieser Peak ist auch bei den Verschmierungsbreiten in Abb. 5.8 zu sehen. Für hohe Temperaturen werden die Peaks immer kleiner. Die Verschmierungsbreite unterscheidet sich dann nur noch für kleine r von ihrem durch (2.85) gegebenen Maximalwert.

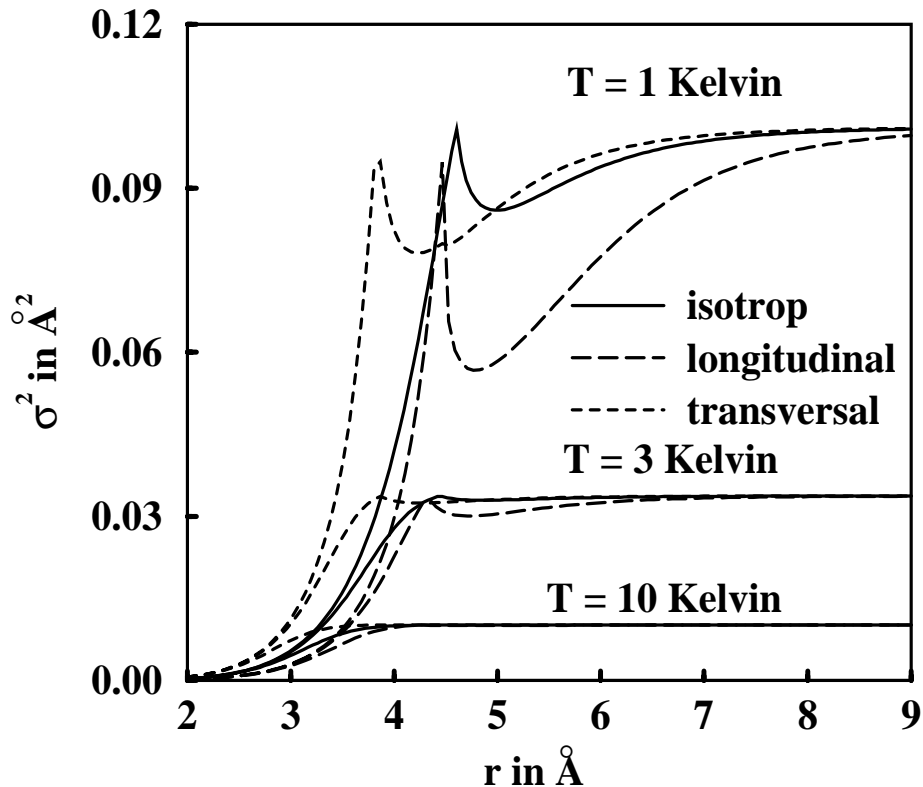


Abbildung 5.8: Verlauf der Verschmierungsbreiten beim isotropen und anisotropen Ansatz für Ar – Ar bei drei verschiedenen Temperaturen.

5.3.1 Energien und Dichtefunktionen

Wir vergleichen unsere Ergebnisse mit den Werten aus Pfadintegral-Monte-Carlo-Simulationen (PIMC), die wir als exakt betrachten. Die benötigte Rechenzeit für die Berechnung einer Zwei-Teilchen-Dichte mit PIMC liegt, abhängig von dem untersuchten System und der Temperatur, im Bereich von etwa 600 s.

Die Werte für die mittleren Energien haben wir sowohl tabellarisch (Tabellen 5.2 bis 5.5), als auch graphisch (Abb. 5.9 bis 5.12) dargestellt. In den Abbildungen 5.13 bis 5.16 werden für die einzelnen Systeme jeweils Dichtefunktionen bei drei verschiedenen Temperaturen miteinander verglichen.

Im folgenden stellen wir die Ergebnisse für die einzelnen Systeme vor:

Argon-Cluster: Bei den mittleren Energien erzielten wir eine sehr gute Übereinstimmung mit den PIMC-Werten. Die maximale relative Abweichung beträgt nur 0.61 %. Die durch die Entwicklung des Potentials (vgl. Abschnitt

T [K]	E^{PIMC} [meV]	$E_{\text{aniso}}^{\text{FKA}}$ [meV]	$E_{\text{rein L}}^{\text{FKA}}$ [meV]	$E_{\text{aniso}}^{\text{entw}}$ [meV]	$E_{\text{rein L}}^{\text{entw}}$ [meV]	ΔE [%]
1.0	-9.17	-9.17	-9.04	-8.92	-8.85	0.00
2.0	-9.03	-9.07	-8.92	-8.88	-8.49	0.44
3.0	-8.94	-8.96	-8.80	-8.80	-8.46	0.22
4.0	-8.85	-8.85	-8.68	-8.70	-8.42	0.00
5.0	-8.75	-8.73	-8.56	-8.58	-8.36	0.23
6.0	-8.64	-8.62	-8.44	-8.46	-8.29	0.23
7.0	-8.51	-8.49	-8.31	-8.33	-8.19	0.24
8.0	-8.38	-8.36	-8.17	-8.19	-8.08	0.24
9.0	-8.26	-8.21	-8.02	-8.04	-7.95	0.61
10.0	-8.07	-8.04	-7.84	-7.85	-7.79	0.37

Tabelle 5.2: Vergleich der mittleren Energien für Ar–Ar. Neben den PIMC- und den anisotropen (aniso) und rein longitudinalen (rein L) FKA-Werten, sind auch die Werte aus der in Abschnitt 3.1.2 vorgestellten Näherung dargestellt. (ΔE gibt die prozentuale Abweichung der PIMC- von den anisotropen FKA-Werten an.)

3.1.2) berechneten anisotropen Werte, sind etwa so gut wie die isotropen FKA-Werte. Insgesamt liefert diese Entwicklung aber selbst bei hohen Temperaturen schlechtere Ergebnisse als beim Coulomb-Potential (vgl. Tabelle 4.1).

Die Ergebnisse für die Dichtefunktionen zeigen ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung mit den PIMC-Werten, lediglich bei einer Temperatur von 1 Kelvin ist eine deutliche Abweichung zwischen den beiden Verfahren zu erkennen. Für diese Temperatur liefert der rein longitudinale Ansatz bessere Ergebnisse als der anisotrope.

K^+ -Neon-Cluster: Die maximale relative Abweichung der mittleren Energie von den PIMC-Werten ist mit 0.8 % fast genauso klein wie bei Ar – Ar. Die Abweichungen bei den Dichtefunktionen sind nun bei allen Temperaturen deutlich zu erkennen. Bei niedrigen Temperaturen liefert der rein longitudinale Ansatz wieder die besseren Ergebnisse.

Neon-Cluster: Bei diesen Clustern zeigen die mittleren Energien schon eine deutliche Abweichung von den PIMC-Werten (die maximale relative Abweichung liegt bei 10 %). Auffällig ist, daß die rein longitudinalen Energien besser sind als die anisotropen.

Die Ergebnisse für die Dichtefunktion sind in etwa so gut wie bei $K^+ - \text{Ne}$.

T [K] [K]	E^{PIMC} [meV]	$E_{\text{aniso}}^{\text{FKA}}$ [meV]	$E_{\text{rein L}}^{\text{FKA}}$ [meV]	ΔE [%]
1.0	-32.49	-32.23	-32.20	0.8
2.0	-32.39	-32.21	-32.08	0.56
3.0	-32.31	-32.19	-31.96	0.37
4.0	-32.21	-32.11	-31.84	0.31
5.0	-32.13	-31.99	-31.72	0.44
6.0	-32.04	-31.88	-31.60	0.50
7.0	-31.98	-31.77	-31.48	0.66
8.0	-31.88	-31.66	-31.36	0.69
9.0	-31.80	-31.55	-31.24	0.79
10.0	-31.68	-31.44	-31.12	0.76

Tabelle 5.3: Vergleich der mittleren Energien für $K^+ - Ne$.
(ΔE und Legende wie in Tabelle 5.2.)

K^+ -Helium-Cluster: Die relative Abweichung der Energiewerte liegt hier zwischen 11 % und 13 %, wobei die rein longitudinalen Werte wiederum besser als die anisotropen sind.

Die Dichtefunktionen sind viel schlechter als bei den vorherigen Systemen, selbst bei der relativ hohen Temperatur von 12 Kelvin gibt es noch eine große Abweichung der Werte aus beiden Verfahren. Der Hauptunterschied zwischen den Dichtefunktionen liegt darin, daß die FKA-Dichtefunktionen symmetrisch und die PIMC-Funktionen asymmetrisch sind.

Wir haben erwartet, daß die Ergebnisse des Feynman-Kleinert-Ansatzes für die mittlere Energie mit steigender Temperatur besser werden. Dieses Verhalten konnten wir nicht bestätigen. Bei Ar–Ar und $K^+ - Ne$ sind die relativen Abweichungen zwischen PIMC- und FKA-Werten so gering, daß sie im Bereich der numerischen Genauigkeit liegen. Das bedeutet, daß hier die numerischen Fehler die des FKA überwiegen. Bei Ne–Ne und $K^+ - He$ werden die relativen Abweichungen mit steigender Temperatur, entgegen den Erwartungen immer größer. Dies liegt wohl daran, daß die Temperaturen, die wir als hoch bezeichnen, noch sehr weit unter den Temperaturen liegen, bei denen der klassische Limes gilt. Dieser kann bei Zweier-Clustern überhaupt nicht erreicht werden, da diese Cluster vorher "auseinanderfallen". Bei Ne–Ne und $K^+ - He$ liegen die mittleren Energien, die nach dem rein longitudinalen Ansatz berechnet wurden, immer unter den anisotropen Werten. Dies legt die Vermutung nahe, daß die Quanteneffekte dieser Systeme so groß sind, daß der FKA keine "vernünftigen" Ergebnisse mehr liefert.

T [K] [K]	E^{PIMC} [meV]	$E_{\text{aniso}}^{\text{FKA}}$ [meV]	$E_{\text{reinL}}^{\text{FKA}}$ [meV]	ΔE [%]
0.5	-2.12	-1.93	-2.04	3.77
1.0	-2.06	-1.92	-1.98	3.88
1.5	-2.03	-1.88	-1.92	5.42
2.0	-1.97	-1.84	-1.86	5.58
2.5	-1.93	-1.78	-1.80	6.74
3.0	-1.88	-1.69	-1.70	9.57

Tabelle 5.4: Vergleich der mittleren Energien für $\text{Ne} - \text{Ne}$. (ΔE gibt die prozentuale Abweichung der PIMC-Werte von den isotropen Werten an. Legende wie in 5.2.)

T [K] [K]	E^{PIMC} [meV]	$E_{\text{aniso}}^{\text{FKA}}$ [meV]	$E_{\text{reinL}}^{\text{FKA}}$ [meV]	ΔE [%]
3.0	-13.26	-11.18	-11.79	11.09
6.0	-12.99	-11.11	-11.43	12.01
9.0	-12.66	-10.88	-11.07	12.56
12.0	-12.38	-10.58	-10.72	13.41

Tabelle 5.5: Vergleich der mittleren Energien für $K^+ - \text{He}$. (ΔE und Legende wie in Tabelle 5.4.)

Warum die rein longitudinalen Rechnungen bei tiefen Temperaturen besser sind als die anisotropen, kann, ähnlich wie beim Coulomb-Potential, anschaulich folgendermaßen erklärt werden. Bei tiefen Temperaturen sind die meisten Freiheitsgrade des Systems "eingefroren". Das rein longitudinale Probesystem besitzt nur einen Freiheitsgrad und liefert somit die besseren Ergebnisse. Bei höheren Temperaturen können mehr Freiheitsgrade angeregt werden, hier ist der anisotrope Ansatz besser.

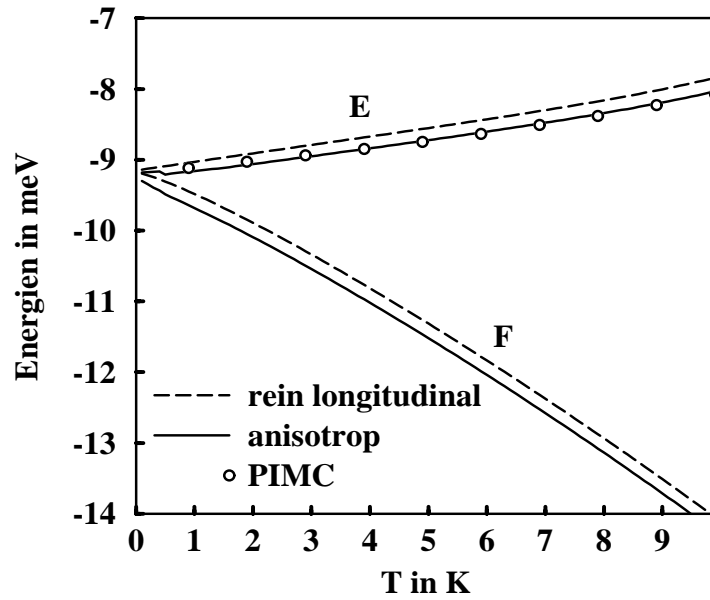


Abbildung 5.9: Verlauf der freien Energie F und der mittleren Energie E in Abhängigkeit der Temperatur für Ar – Ar.

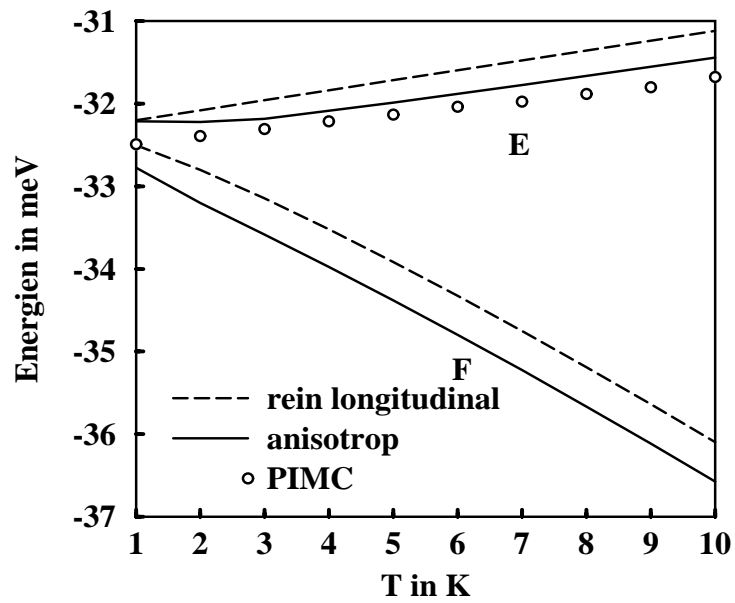


Abbildung 5.10: Verlauf der freien Energie F und der mittleren Energie E in Abhängigkeit der Temperatur für $K^+ - Ne$.

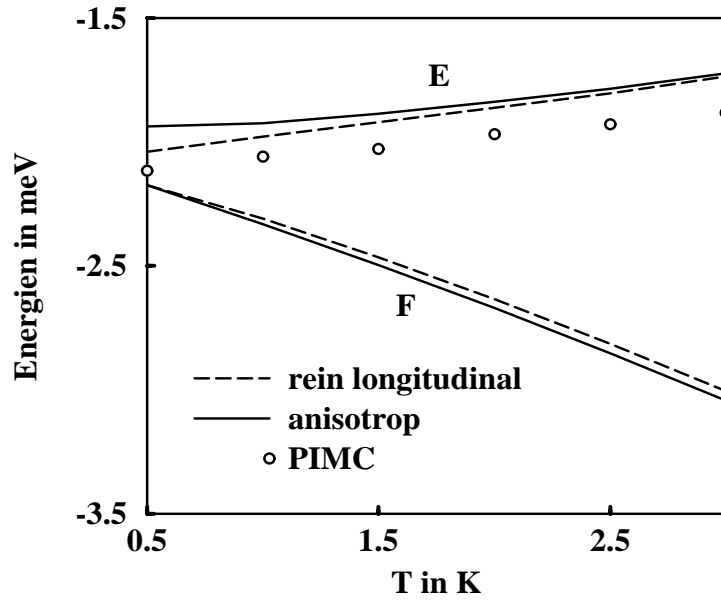


Abbildung 5.11: Verlauf der freien Energie F und der mittleren Energie E in Abhängigkeit der Temperatur für $\text{Ne}-\text{Ne}$.

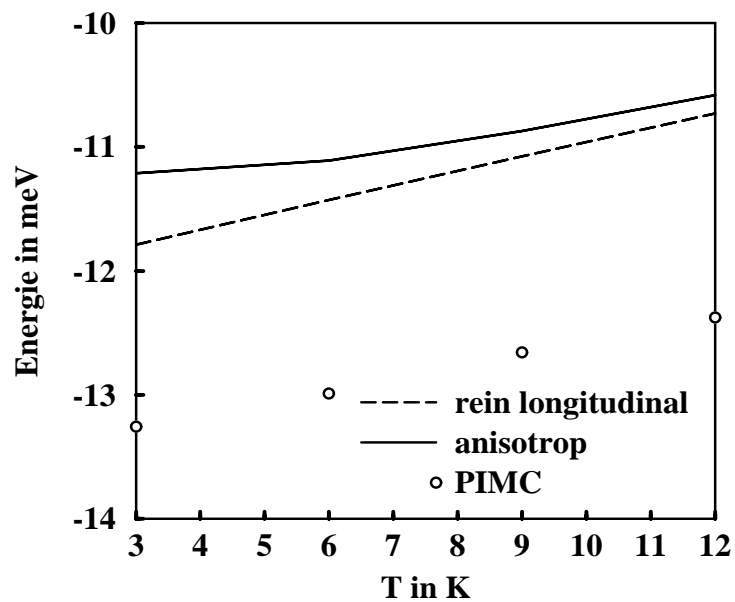


Abbildung 5.12: Verlauf der mittleren Energie E in Abhängigkeit der Temperatur für K^+-He .

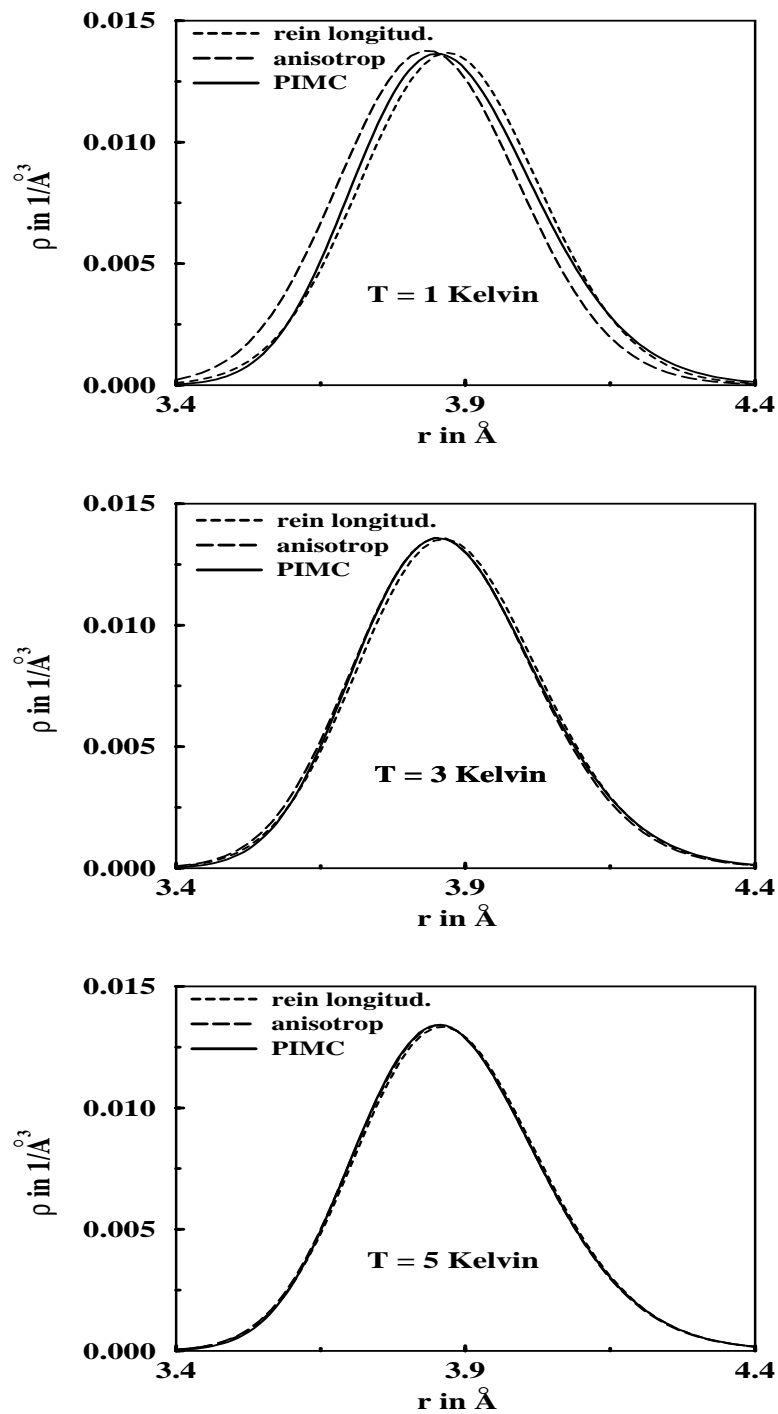


Abbildung 5.13: Vergleich der Dichtefunktionen aus dem Feynman-Kleinert-Ansatz mit dem Ergebnis aus einer PIMC-Simulation für Ar–Ar bei verschiedenen Temperaturen T .

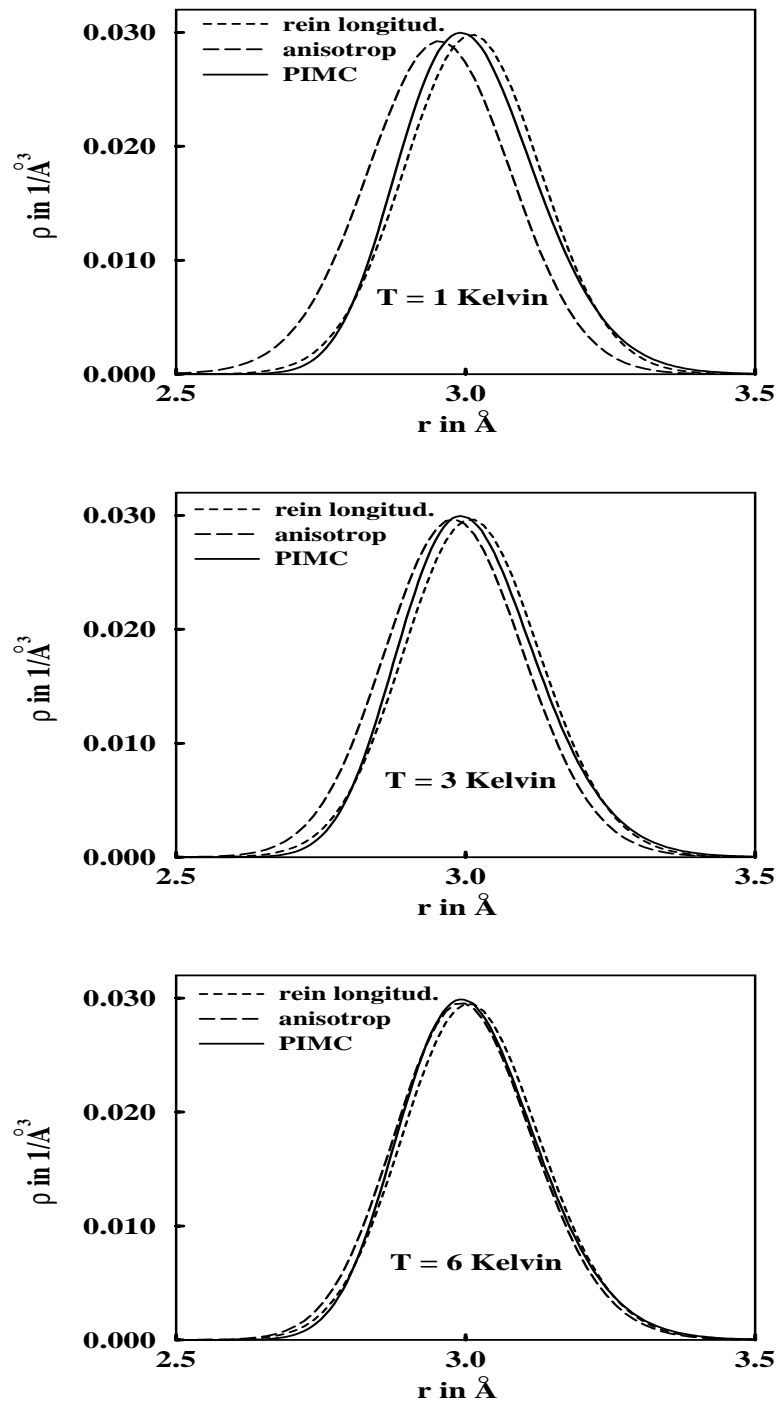


Abbildung 5.14: Vergleich der Dichtefunktionen aus dem Feynman-Kleinert-Ansatz mit dem Ergebnis aus einer PIMC-Simulation für $\text{K}^+ - \text{Ne}$ bei verschiedenen Temperaturen T .

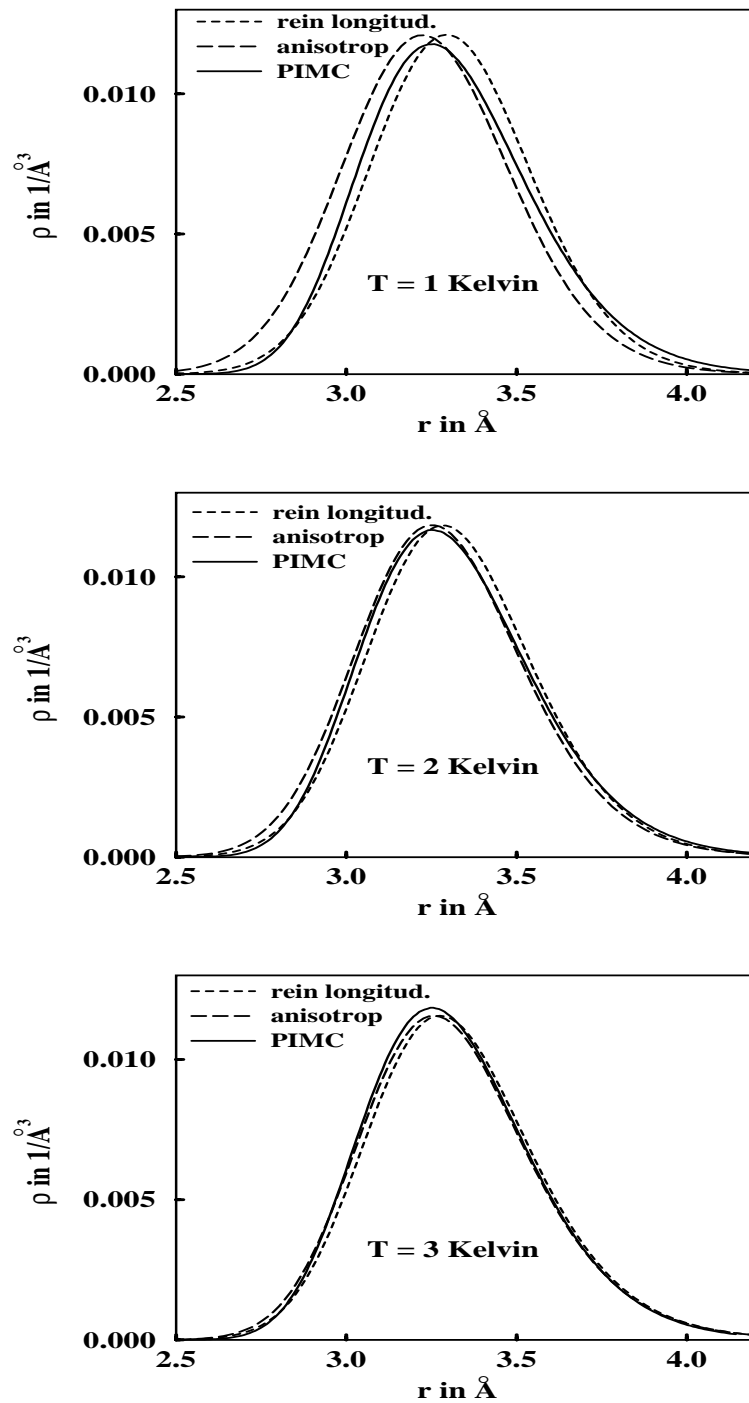


Abbildung 5.15: Vergleich der Dichtefunktionen aus dem Feynman-Kleinert-Ansatz mit dem Ergebnis aus einer PIMC-Simulation für Ne-Ne bei verschiedenen Temperaturen T .

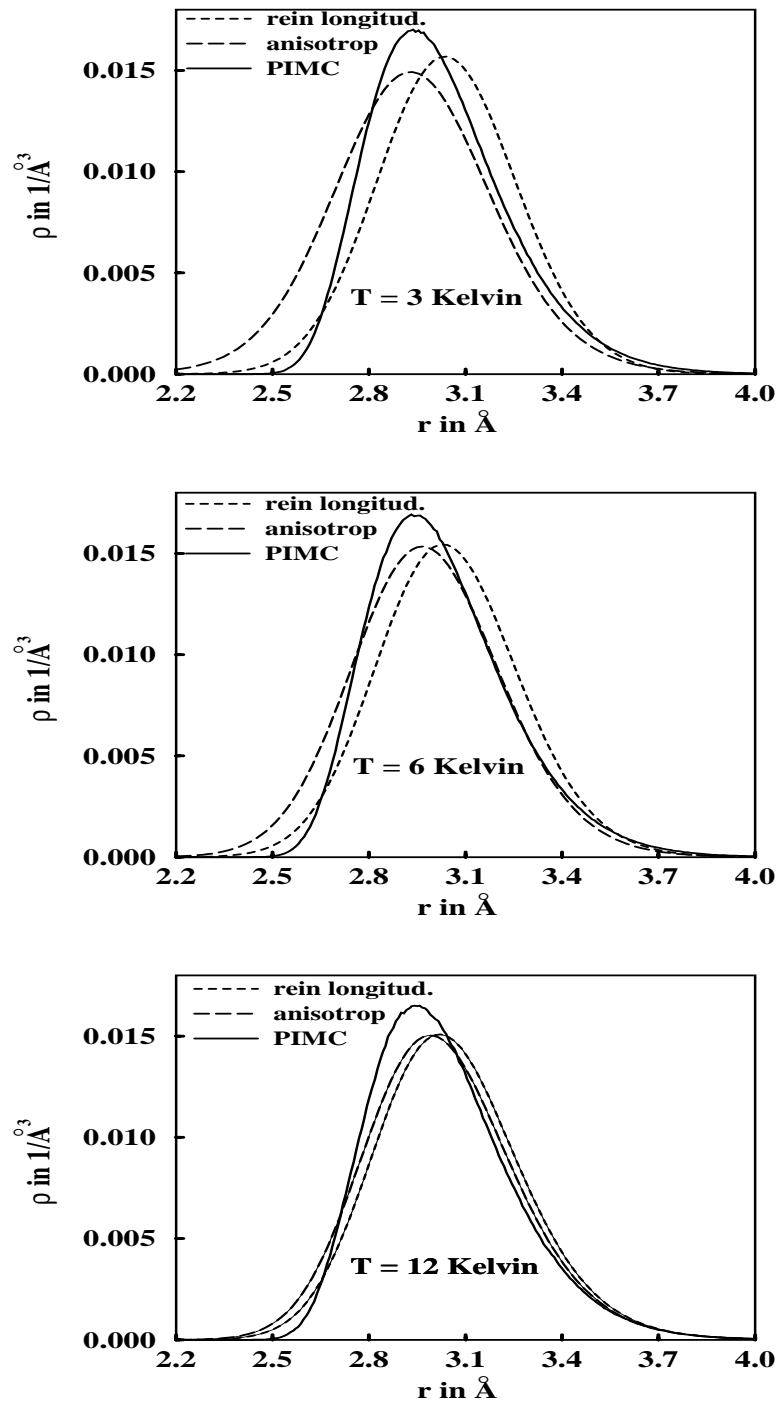


Abbildung 5.16: Vergleich der Dichtefunktionen aus dem Feynman-Kleinert-Ansatz mit dem Ergebnis aus einer PIMC-Simulation für $K^+ - \text{He}$ bei verschiedenen Temperaturen T .

Kapitel 6

Mögliche Verbesserungen ?

Unsere Ergebnisse zeigen, daß der FKA für Zwei-Teilchen-Systeme mit kleinen bis mittleren Quanteneffekten Ergebnisse liefert, die die Genauigkeit von PIMC-Rechnungen erreichen. Will man Systeme mit großen Quanteneffekten berechnen, so muß der Ansatz irgendwie verbessert werden. Wir stellen hier verschiedene Ideen zur Verbesserung des Ansatzes vor und untersuchen sie auf ihre Anwendbarkeit.

6.1 Taylorentwicklung zur Berechnung von ρ

Bei diesem Verbesserungsansatz gingen wir davon aus, daß die Gleichung zur Berechnung der Dichtefunktion (3.27) bei hohen Temperaturen gute Ergebnisse liefert, die für kleinere Temperaturen immer schlechter werden.

Wir haben die Dichtefunktion ρ bei einer hohen Temperatur T_0 , also einem kleinen Beta $\beta_0 = 1/k_B T_0$, berechnet, und dann diese Funktion um β_0 entwickelt,

$$\begin{aligned} \rho(\beta) &= \rho(\beta_0) + \left. \frac{d\rho}{d\beta} \right|_{\beta_0} \cdot (\beta - \beta_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2\rho}{d\beta^2} \right|_{\beta_0} \cdot (\beta - \beta_0)^2 \\ &+ \frac{1}{6} \left. \frac{d^3\rho}{d\beta^3} \right|_{\beta_0} \cdot (\beta - \beta_0)^3 + \dots \end{aligned} \quad (6.1)$$

Mit Hilfe dieser Entwicklung haben wir dann die Dichtefunktion für niedrigere Temperaturen berechnet. Die Ergebnisse hingen sehr von der Ordnung ab, bis zu der man die Entwicklung durchführte. Je höher die Ordnung, die noch berücksichtigt wurde, desto größer waren die Maxima der Dichtefunktionen. Das Verfahren divergierte also.

Es war uns nicht möglich theoretisch zu zeigen, warum dieses Verfahren sinnvoll ist, da wir für eine bestimmte Temperatur weder eine Fehlerabschätzung für die

Taylorentwicklung noch für den Feynman-Kleinert-Ansatz machen können. Da die Ergebnisse außerdem sehr unbefriedigend waren, wurde diese Möglichkeit der Verbesserung nicht weiter verfolgt.

6.2 Berücksichtigung höherer Ordnungen

Kleinert macht in Kap. 5.9 in [3] den Vorschlag zur Berechnung des effektiven Potentials, auch Terme höherer Ordnung c_l mit $l \neq 0$ explizit zu berücksichtigen. Das bedeutet, daß aus der Definition des effektiven Potentials (2.22) nun folgendes wird:

$$e^{-\beta V_{\text{eff}}} = \sqrt{\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx(0) \prod_{l=l_{\text{max}}+1}^{\infty} \left[\frac{M\beta\omega_l^2}{\pi} \int dc_l \right] \delta(x(0) - a_0) \quad (6.2)$$

$$\times \exp \left(-M\beta \sum_{l=l_{\text{max}}+1}^{\infty} \omega_l^2 |c_l|^2 - \frac{1}{\hbar} \int_0^{\beta\hbar} d\tau V(x(\tau)) \right),$$

wobei l_{max} gleich der Ordnung ist, die noch explizit berücksichtigt werden soll. Die Probefrequenzen Ω und die Verschmierungsbreiten σ hängen jetzt nicht mehr nur von a_0 , sondern auch von den c_l ($l = 1..l_{\text{max}}$) ab. Daraus folgt, daß auch das angenäherte effektive Potential von c_l abhängt. Für die Zustandssumme gilt dann

$$Z = \sqrt{\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2}} \int da_0 \prod_{l=1}^{l_{\text{max}}} \left[\frac{M\beta\omega_l^2}{\pi} \int dc_l \right] e^{-\beta W(a_0, c_1, c_2, \dots, c_{l_{\text{max}}})}. \quad (6.3)$$

Dieses effektive Potential liefert keine verbesserten Werte für die mittleren Energien, da für den Tieftemperaturimes nach wie vor die in Abschnitt 2.6 hergeleitete Gl. (2.93) gilt. Möglicherweise lassen sich jedoch die Dichtefunktionen verbessern.

Der numerische Aufwand zur Berechnung des effektiven Potentials und der Dichtefunktion ist allerdings enorm, da hierzu hochdimensionale Integrale berechnet werden müssen.

Letztendlich läuft das Verfahren auf die Berechnung von Pfadintegralen in der Fourierdarstellung mit Hilfe von Monte-Carlo-Methoden (PIFMC) [32] hinaus. Der numerische Aufwand wird im Vergleich dazu zusätzlich durch die selbstkonsistenten Iterationen zur Bestimmung der optimalen σ und Ω vergrößert.

Dieses Verfahren würde nur Vorteile bringen, wenn man mit einem kleineren l_{max} die gleichen Ergebnisse wie PIFMC bekommen würde.

Freeman und Doll haben mit Hilfe von PIFMC-Simulationen Argon-Cluster berechnet [33]. Sie erzielten bereits für $l_{\text{max}} = 5$ sehr gute Ergebnisse. Dieser Wert

dürfte durch das hier vorgestellte Verfahren kaum zu unterbieten sein, so daß wir diesen Weg nicht weiter verfolgten.

6.3 Kumulantenentwicklung

Dieser Verbesserungsansatz ist unter dem Titel "Systematische Verbesserung der Feynman-Kleinert-Näherung" in Kap 5.13 in [3] (bzw. weiter entwickelt in Kap. 5.13 in [12]) zu finden.

Der Unterschied zum ursprünglichen Ansatz besteht darin, daß das effektive Potential nicht durch die Jensen-Peierls-Ungleichung, sondern mit Hilfe einer Kumulantenentwicklung abgeschätzt wird.

Kleinert geht von folgender Gleichung für das effektive Potential aus:

$$e^{-\beta V_{\text{eff}}} = Z_{\Omega} \left\langle e^{-\frac{1}{\hbar} \mathcal{A}_{\text{P}}} \right\rangle_{\Omega}, \quad (6.4)$$

wobei $Z_{\Omega} = \frac{\frac{1}{2}\beta\hbar\Omega}{\sinh(\frac{1}{2}\beta\hbar\Omega)}$ und

$$\mathcal{A}_{\text{P}} := \int_0^{\hbar\beta} d\tau V(x(\tau)) - \frac{1}{2}M\Omega(x(\tau) - a_0)^2. \quad (6.5)$$

Der hier auftretende Erwartungswert ist durch

$$\begin{aligned} \langle \dots \rangle_{\Omega} &:= \int_{-\infty}^{+\infty} dx(0) \int_{x(0) \sim x(\hbar\beta)} \mathcal{D}x[\tau] \dots \delta(x(0) - a_0) e^{-\frac{\mathcal{A}_{\text{P}}}{\hbar}} \\ &= Z_{\Omega} \sqrt{\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2}} \prod_{l=1}^{\infty} \left[\frac{M\beta\omega_l^2}{\pi} \int d c_l \right] \dots e^{-\beta M \sum_{l=1}^{\infty} ([\omega_l^2 + \Omega^2] |c_l|^2)} \end{aligned} \quad (6.6)$$

definiert.

Entwickeln wir die Exponentialfunktion auf der rechten Seite in (6.4) in eine Taylorreihe um den Punkt Null, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \left\langle e^{-\frac{1}{\hbar} \mathcal{A}_{\text{P}}} \right\rangle_{\Omega} &= \left\langle 1 - \frac{1}{\hbar} \mathcal{A}_{\text{P}} + \frac{1}{2!\hbar^2} \mathcal{A}_{\text{P}}^2 - \frac{1}{3!\hbar^3} \mathcal{A}_{\text{P}}^3 \right\rangle_{\Omega} \dots \\ &= 1 - \frac{1}{\hbar} \langle \mathcal{A}_{\text{P}} \rangle_{\Omega} + \frac{1}{2!\hbar^2} \langle \mathcal{A}_{\text{P}}^2 \rangle_{\Omega} - \frac{1}{3!\hbar^3} \langle \mathcal{A}_{\text{P}}^3 \rangle_{\Omega} \dots \end{aligned} \quad (6.7)$$

Die in der letzten Gleichung auftretenden Erwartungswerte können so umsummiert werden, daß wiederum eine Exponentialfunktion entsteht

$$\left\langle e^{-\frac{1}{\hbar} \mathcal{A}_{\text{P}}} \right\rangle_{\Omega} = e^{-\frac{1}{\hbar} \langle \mathcal{A}_{\text{P}} \rangle_{\Omega} + \frac{1}{2!\hbar^2} \langle \mathcal{A}_{\text{P}}^2 \rangle_{\Omega, c} - \frac{1}{3!\hbar^3} \langle \mathcal{A}_{\text{P}}^3 \rangle_{\Omega, c} \dots} \quad (6.8)$$

Bei den Erwartungswerten, die mit einem c versehen sind, handelt es sich um Kumulanten. Für die Kumulanten zweiter und dritter Ordnung gilt

$$\langle \mathcal{A}_P^2 \rangle_{\Omega, c} = \langle \mathcal{A}_P^2 \rangle_{\Omega} - \langle \mathcal{A}_P \rangle_{\Omega}^2 \quad (6.9)$$

$$\langle \mathcal{A}_P^3 \rangle_{\Omega, c} = \langle \mathcal{A}_P^3 \rangle_{\Omega} - 3\langle \mathcal{A}_P^2 \rangle_{\Omega} \langle \mathcal{A}_P \rangle_{\Omega} + 2\langle \mathcal{A}_P \rangle_{\Omega}^3. \quad (6.10)$$

Mit dieser Entwicklung ergibt sich aus (6.4) für das effektive Potential die Näherung

$$W_3(a_0) = -\frac{1}{\beta} \ln Z_{\Omega} + \frac{1}{\beta} \left(-\frac{1}{\hbar} \langle \mathcal{A}_P \rangle_{\Omega} + \frac{1}{2! \hbar^2} \langle \mathcal{A}_P^2 \rangle_{\Omega, c} - \frac{1}{3! \hbar^3} \langle \mathcal{A}_P^3 \rangle_{\Omega, c} \right). \quad (6.11)$$

Vernachlässigt man die Kumulanten zweiter und dritter Ordnung in dieser Gleichung, so erhalten wir das ursprüngliche effektive Potential (2.30).

Das Problem dieses verbesserten angenäherten effektiven Potentials liegt in der Berechnung der Kumulanten für ein beliebiges Potential.

Kleinert wendet diese Verbesserung nur auf den anharmonischen Oszillator bei $T = 0$ Kelvin an, was die Berechnung der Kumulanten sehr vereinfacht.

Bei der Herleitung des FKA in Abschnitt 2.4.2 haben wir den Erwartungswert einer Observablen $\mathcal{O}(x(\tau))$ berechnet, indem wir diese Fourier-transformiert haben. Die Erwartungswerte, die wir hier berechnen müssen, bestehen aus einem Produkt von zwei Observablen $\mathcal{O}_1(\tau_1)\mathcal{O}_2(\tau_2)$. Sie lassen sich nicht ohne weiteres durch eine Fouriertransformation berechnen. Dann haben wir nämlich statt eines einzelnen Integrals über k in Gl. (2.43) zwei Integrale über k_1 und k_2 , die sich nicht mehr durch geschicktes Umformen lösen lassen.

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Kumulanten besteht darin, sie im Dirac-Formalismus zu berechnen. Die Transformation von (6.6) in den Dirac-Formalismus stellt allerdings ein nicht triviales Problem dar. Die Analogie zwischen den Erwartungswerten in beiden Formalismen gilt nämlich nur für "komplette" Pfadintegrale:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx(0) \int_{x(0) \sim x(\beta \hbar)} \mathcal{D}x[\tau] \dots e^{-\frac{\mathcal{A}_P}{\hbar}} \equiv \sum_n \langle n | \dots e^{-\beta \hat{H}} | n \rangle, \quad (6.12)$$

dabei stellen die $|n\rangle$, ($n \in \mathcal{N}$) ein komplettes System von Basisfunktionen dar, \hat{H} ist der Hamilton-Operator.

Die Erwartungswerte (6.6), die wir zur Bestimmung der Kumulanten berechnen müssen, enthalten im Vergleich zu (6.12) eine zusätzliche Deltafunktion. In [10] löst Kleinert dieses Problem, indem er die δ -Funktion durch ihr Fourierintegral ersetzt und die Wirkung \mathcal{A}_P dann so erweitert, daß er ein "komplettes" Pfadintegral erhält. Für den Erwartungswert einer Observablen $f(x(\tau))$ gilt dann im

Dirac-Formalismus nach S. 259 in [10]

$$\begin{aligned} \langle f(x(\tau)) \rangle_{\Omega} &= Z_{\Omega}^{-1} \sum_n \left(\sqrt{\frac{2\pi\hbar^2\beta}{M}} M\beta\Omega^2 \int_{-i\infty}^{i\infty} \frac{dx_{\lambda}}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} dx_a \right. \\ &\quad \times \Psi_n(x_a - a_0 - x_{\lambda}) \hat{f}(x_a) \Psi_n(x_a - a_0 - x_{\lambda}) \\ &\quad \left. \times \exp\left(-\hbar\beta\Omega\left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2}M\beta\Omega^2 x_{\lambda}^2\right) \right), \end{aligned} \quad (6.13)$$

dabei sind Ψ_n die Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators mit der Quantenzahl n .

Sind die Ψ_n eine Eigenfunktion zum Operator \hat{f} (wie das zum Beispiel für \hat{x}^2 gilt), so kann der Operator durch seine Eigenwerte ersetzt werden und die Eigenfunktionen verschwinden aufgrund ihrer Normierung bei der Integration über x_a . Das Integral über x_{λ} läßt sich ohne weiteres ausführen. Wenn die Ψ_n keine Eigenfunktion zu \hat{f} sind, so sind die Erwartungswerte nach (6.13) außerordentlich schwer zu bestimmen.

Für Potentiale, die Potenzen von \hat{x}^2 enthalten (wie z. B. den anharmonischen Oszillator), sind diese Erwartungswerte also relativ einfach zu bestimmen. Für andere Potentiale (wie das Lennard-Jones-Potential) ist eine Bestimmung der Erwartungswerte nach diesem Verfahren nicht ohne weiteres möglich.

6.4 Selbstkonsistente Phononentheorie

D. Acocella, G. K. Horton und E. R. Cowley führen den Feynman-Kleinert-Ansatz in [21] auf die selbstkonsistente Phononentheorie [34] zurück, und verbessern ihn analog zu dieser [22].

Acocella et. al. gehen von der Gleichung für das Probepotential nach Bestimmung des Variationsanteils V_{var} aus,

$$V_0(x) = -\frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{f(a_0)}{\sinh f(a_0)} \right) + V_{\sigma}(a_0) - \frac{1}{2} V_{\sigma}''(a_0) (x - a_0)^2, \quad (6.14)$$

dabei wurde die Probefrequenz nach (2.34) ersetzt.

Diese Gleichung kann, wenn man den von $f(a_0)$ abhängigen Term einmal außer acht läßt, als eine Taylorentwicklung des verschmierten Potentials V_{σ} um den Punkt a_0 aufgefasst werden, bei der die ungeraden Ableitungen fehlen. Die ungeraden Ableitungen verschwinden aufgrund der quadratischen Näherung durch einen harmonischen Oszillator. Die Idee des verbesserten Ansatzes besteht darin, auf der rechten Seite von Gl. (6.14) die dritte Ordnung in Form von

$$\frac{1}{3} V_{\sigma}'''(a_0) (x - a_0)^3 \quad (6.15)$$

hinzuzufügen.

Daß ein solcher Ansatz sinnvoll ist, kann an den $K^+ - \text{He}$ -Dichtefunktionen (Abb. 5.16) erkannt werden. Die PIMC-Rechnungen liefern für diese Dichtefunktionen eine asymmetrische Form, während der ursprüngliche FKA symmetrische Dichtefunktionen liefert. Würde man ungerade Terme im effektiven Potential berücksichtigen, so wäre man sicherlich in der Lage mit dem FKA auch asymmetrische Dichtefunktionen zu berechnen.

Acocella et. al. bestimmen den Beitrag von (6.15) zum effektiven Potential, indem sie diesen Term als Störung des ursprünglichen effektiven Potentials (2.30) betrachten.

Der Störungsterm erster Ordnung ist gleich dem Erwartungswert der Störung bezüglich des ungestörten Systems. Setzen wir (6.15) in (2.54) ein, so sehen wir, daß dieser Term verschwindet.

Zur Berechnung des Störungsterms zweiter Ordnung benötigt man Kenntnis über die Nichtdiagonalelemente der Dichtematrix, die der Feynman-Kleinert-Ansatz nicht liefert.

Für Festkörper kann dieser Störungsterm analog zur selbstkonsistenten Phononentheorie berechnet werden [22]. Acocella et. al. erzielen mit diesem verbesserten effektiven Potential sehr gute Ergebnisse für festes Neon.

Eine Übertragung des Ergebnisses für Festkörper auf Cluster ist nicht trivial. Bei Clustern treten, wegen ihrer endlichen Größe, Randeffekte auf, die berücksichtigt werden müssen. Deshalb macht die Definition von Brillouin-Zonen, wie sie zur Berechnung des Störungsterms benötigt werden, keinen Sinn. Man müßte die Symmetrien von Clustern ausnutzen, um Strukturen zu finden, die zu den Brillouin-Zonen bei Festkörpern äquivalent sind.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Probleme und Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefaßt.

Die Berechnung des anharmonischen Oszillators und des Coulomb-Systems bereiteten relativ geringe Schwierigkeiten.

Größere Probleme traten bei den Lennard-Jones-Systemen auf. Zum einen waren dies die Suche nach einem effizienten Integrationsverfahren (das wir dann mit Gauß-Hermite-Integrationen gefunden haben) und zum anderen die Behandlung der Punkte, an denen die selbstkonsistenten Iterationen nicht konvergierten (für die wir die optimalen Probefrequenzen durch numerische Minimierung bestimmt haben). Den rein longitudinalen Ansatz fanden wir zufällig durch einen Programmfehler. Die Begründung für das Versagen des isotropen und das Funktionieren des rein longitudinalen Ansatzes beim L-J-Potential stellte ein großes Problem dar, das erst kurz vor Beendigung dieser Arbeit gelöst wurde.

Ein ungeklärtes Problem bleibt die Entstehung der Peaks bei den Verschmierungsbreiten beim Lennard-Jones-Potential. Es wäre interessant herauszufinden, ob diese Peaks irgendeine physikalische Bedeutung haben und ob sie unsere Ergebnisse in irgendeiner Weise beeinflussen.

Die Ergebnisse, die wir für Zwei-Teilchen-Systeme mit mittleren Quanteneffekten erzielten, erreichen die Genauigkeit von PIMC-Rechnungen, wobei wir für unsere Rechnungen eine um den Faktor 1000 geringere Rechenzeit benötigten.

Ein Ziel der Arbeit war, Zwei-Teilchen-Dichtefunktionen für ein $K^+ - He$ -System zu bestimmen, um den FKA für PIDFT-Rechnungen zu $K^+ - He_N$ -Clustern verwenden zu können. Dieses Ziel konnten wir mit dem ursprünglichen FKA nicht erreichen.

Die verschiedenen Ideen zur Verbesserung des Ansatzes brachten für die hier betrachteten Systeme leider auch keinen Erfolg. Um den FKA zu verbessern, benötigt man Kenntnisse über die Nicht-Diagonalelemente der Dichtefunktion,

die der Ansatz nicht liefert. Möglicherweise können diese Matrixelemente durch andere Verfahren bestimmt werden (wie das z. B. für Festkörper mit Hilfe der selbstkonsistenten Phonentheorie geschieht). Die Chancen dafür, daß man ein solches Verfahren für Cluster findet, hängen davon ab, ob man einen Formalismus findet, mit dessen Hilfe die Symmetrien von Clustern ausgenutzt werden können. Bei Festkörpern geht man davon aus, daß sie aus einem unendlich ausgedehnten Gitter bestehen und kann so z. B. Brillouin-Zonen definieren. Bei Clustern spielen Randeffekte eine große Rolle, d. h. hier muß man andere Symmetrien ausnutzen, möglicherweise kann dies mit Hilfe von Kugelflächenfunktionen erreicht werden.

Eine der hier nicht behandelten Stärken des FKA liegt darin, daß er sowohl für Systeme mit mittleren Quanteneffekten, als auch für klassische Systeme gute Ergebnisse liefert, so daß er sich z. B. zur Berechnung eines Festkörpers im gesamten Temperaturbereich verwenden läßt [18]. Bisher benötigte man hierfür zwei verschiedene Rechenverfahren, nämlich Pfad-Integral-Monte-Carlo-Simulationen (bei tiefen Temperaturen) und klassische Monte-Carlo-Simulationen (bei hohen Temperaturen). Diese Stärke des Ansatzes konnten wir nicht ausnutzen, da Cluster evaporieren, bevor ihre Temperatur so hoch ist, daß sie als klassisches System betrachtet werden können.

Möglichkeiten für die Verwendung des Ansatzes in der Clusterphysik liegen darin, den FKA im dreidimensionalen Fall für N-Teilchen-Systeme [21] auf die Berechnung von N-Teilchen-Clustern anzuwenden. Sicherlich lassen sich so für Systeme mit kleinen bis mittleren Quanteneffekten (etwa Argon-Cluster) gute Ergebnisse erzielen. Die Berechnung von N-Teilchen-Systemen mit großen Quanteneffekten ist mit dem nichtverbesserten FKA wohl nicht möglich.

Anhang A

Numerische Integrationen und Minimierung

A.1 Die IMSL-Routine DQDAG

Die Integrationsroutine DQDAG integriert eine Funktion $f(x)$ auf dem Intervall $[a, b]$ mit Hilfe der Gauß-Kronrod-Formel

$$\int_{a_1}^{b_1} f(x) \approx \sum_{k=1}^{m+1} w_k f(x_k) + \sum_{l=1}^m v_l f(y_l) . \quad (\text{A.1})$$

Hierbei sind die Stützstellen y_l und die Koeffizienten v_l durch die Gauß-Legendreschen-Formeln [35] gegeben. Die y_l sind die Nullstellen der Legendreschen Polynome

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} (x^2 - 1)^n , \quad (\text{A.2})$$

mit $P_0(x) = 1$.

Für die Koeffizienten v_l gilt

$$v_l = \frac{2(1 - x_l^2)}{n^2 [P_{n-1}(x_l)]^2} . \quad (\text{A.3})$$

Die Stützstellen und Koeffizienten der ersten Summe w_k und x_l werden so bestimmt, daß das Integral möglichst gut approximiert wird, näheres hierzu in [36]. Der Algorithmus der Routine ist folgendermaßen aufgebaut:

- 1.) Das Intervall $[a, b]$ wird in zwei gleiche Teilintervalle unterteilt.
- 2.) Die Integrale über $f(x)$ werden über beide Teilintervalle mittels der Gauß-Kronrod-Formel berechnet.

- 3.) Für beide Teilintervalle wird eine Fehlerabschätzung gemacht.
- 4.) Die Fehlerabschätzungen für alle Teilintervalle werden miteinander verglichen.
- 5.) Wenn es Fehler gibt, die größer als eine geforderte Genauigkeit sind, wird das Teilintervall mit dem größten Fehler geteilt, gehe zu 2.).
- 6.) Das Integral wird berechnet, indem die Ergebnisse für alle Teilintervalle aufaddiert werden.

Die Anzahl der Stützstellen bei der Routine DQDAG kann vorgegeben werden. Wir wählten $m = 15$, so daß sich eine Gesamtzahl von 31 ($m + m + 1$) Stützstellen ergab.

A.2 Die Integrationsroutine DCUHRE

Die Integrationsroutine DCUHRE wurde von J.Berntsen,¹ T. Espelid² und A. Genz³ geschrieben. Sie basiert auf einem Algorithmus [37], der auf folgender Abschätzung für das n-dimensionale Integral über f beruht:

$$\int_{a_n}^{b_n} \dots \int_{a_1}^{b_1} f(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n \approx I_7 . \quad (\text{A.4})$$

Dabei ist I_7 durch

$$\begin{aligned} I_7 = & A_7 f(0, 0, \dots, 0) + B_7 \sum_{FS} f(\lambda_1, 0, \dots, 0) + C_7 \sum_{FS} f(\lambda_2, 0, \dots, 0) \\ & + D_7 \sum_{FS} f(\mu, \mu, 0, \dots, 0) + E_7 \sum_{FS} f(\nu, \nu, \nu, 0, \dots, 0) \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

gegeben. FS bedeutet hier "fully symmetric", d. h. Summation über alle Permutationen von Koordinaten, Vorzeichenwechsel eingeschlossen. Die Parameter A_7, \dots, E_7 , sowie $\lambda_1, \lambda_2, \mu, \nu$ werden so bestimmt, daß man eine optimale Näherung für das Integral erhält.

Der Algorithmus zur Berechnung des Integrals ist ähnlich aufgebaut wie der in Abschnitt A.1 vorgestellte. Der wesentliche Unterschied besteht darin, daß bei

¹The Computing Centre, University of Bergen, Thormohlens gt. 55, N-5008 Bergen, Norway

²Department of Informatics, University of Bergen, Thormohlens gt. 55, N-5008 Bergen, Norway

³Computer Science Department, Washington State University, Pullman, WA 99163-1210, USA

der Routine DCUHRE N_I Integrale gleichzeitig berechnet werden. Dabei wird die Rechenzeit gegenüber N_I Einzelintegrationen nur dann verkürzt, wenn die Regionen, die einen großen Beitrag zu den einzelnen Integralen liefern, in etwa gleich sind.

A.3 Gauß-Hermite-Integrationen

Die Gauss-Hermite-Formel [35] nähert Integrale über Funktionen der Form $e^{-x^2} f(x)$ in folgender Weise:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-x^2} f(x) \approx \sum_{i=1}^n A_i f(x_i), \quad (\text{A.6})$$

wobei n die Anzahl der verwendeten Stützstellen ist. Die Stützstellen x_i sind durch die Nullstellen der Hermiteschen Polynome

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x^2}) \quad (\text{A.7})$$

gegeben. Für die Koeffizienten A_i gilt

$$A_i = \frac{2^{n+1} n! \sqrt{\pi}}{[H'_n(x_i)]^2}. \quad (\text{A.8})$$

Für Gauß-Hermite-Integrationen in zwei Dimensionen gilt die Gleichung

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{-y^2} g(x, y) \approx \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n A_i B_j g(x_i, y_j), \quad (\text{A.9})$$

wobei x_i, y_i bzw. A_i, B_j wie oben bestimmt werden.

In unseren Programmen wurden die Stützstellen und Koeffizienten mit Hilfe der IMSL-Routine DGQRUL berechnet.

A.4 Die IMSL-Routine DNEQNF

Die Minimierungsroutine DNEQNF bestimmt die Nullstellen eines Gleichungssystems der Form

$$\begin{aligned} f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \\ &\vdots \\ f_n(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0, \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

mit Hilfe eines abgewandelten Newtonschen Iterationsverfahren.

Für $n = 1$ berechnet sich beim Newton-Verfahren der m -te Iterationsschritt aus dem vorherigen nach der Formel [35]

$$x_m = x_{m-1} - \frac{f(x_{m-1})}{f'(x_{m-1})}. \quad (\text{A.11})$$

Für $n = 2$ gilt

$$x_{1m} = x_{1m-1} + h_{m-1} \quad \text{und} \quad x_{2m} = x_{2m-1} + k_{m-1}, \quad (\text{A.12})$$

wobei die Größen h_{m-1} und k_{m-1} durch folgende Beziehung definiert sind:

$$\begin{aligned} & - f_1(x_{1m-1}, x_{2m-1}) \\ & = \partial_{x_1} f_1(x_{1m-1}, x_{2m-1})h_{m-1} + \partial_{x_2} f_1(x_{1m-1}, x_{2m-1})k_{m-1} \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

$$\begin{aligned} & - f_2(x_{1m-1}, x_{2m-1}) \\ & = \partial_{x_1} f_2(x_{1m-1}, x_{2m-1})h_{m-1} + \partial_{x_2} f_2(x_{1m-1}, x_{2m-1})k_{m-1}. \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

Der Startpunkt x_0 des Verfahrens, sowie die maximale Anzahl von Iterationsschritten N_{\max} werden bei der Routine DNEQNF vorgegeben. Nach den obigen Anweisungen werden dann die Punkte x_m ($m > 0$) berechnet, bis das Verfahren konvergiert ist oder die maximale Anzahl von Iterationsschritten erreicht wurde.

Anhang B

Tabelle mit Ergebnissen zum Lennard-Jones-Potential

Ar – Ar	T [K]		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
	Number of Cycles	iso	20	5	4	4	4	3	3	3	3	3	
		aniso	20	8	6	5	5	5	5	5	5	4	
	Number of Pts. with no Conv.	iso	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
aniso		5	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
Ne – K ⁺	T [K]		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
	Number of Cycles	iso	20	20	20	11	7	5	5	4	4	4	
		aniso	20	20	20	20	17	10	8	7	6	6	
	Number of Pts. with no Conv.	iso	7	5	3	0	0	0	0	0	0	0	
aniso		9	5	5	5	3	0	0	0	0	0		
Ne – Ne	T [K]		0.5	1	1.5	2	2.5	3					
	Number of Cycles	iso	20	20	19	10	7	6					
		aniso	20	20	20	19	12	10					
	Number of Pts. with no Conv.	iso	22	14	0	0	0	0					
aniso		25	16	11	0	0	0						
He – K ⁺	T [K]		3	6	9	12							
	Number of Cycles	iso	20	20	18	9							
		aniso	20	20	20	18							
	Number of Pts. with no Conv.	iso	20	13	0	0							
aniso		23	15	10	0								

Tabelle B.1: Zahl der benötigten selbstkonsistenten Zyklen und Anzahl der Punkte ohne Konvergenz für die betrachteten Lennard-Jones-Systeme bei verschiedenen Temperaturen.

Literaturverzeichnis

- [1] P. Borrmann, *Pfadintegrale und Cluster*, Dissertation, Oldenburg (1995)
- [2] P. Borrmann, G. Franke, J. Chem. Phys. **98**, 2484 (1993)
- [3] H. Kleinert, *Pfadintegrale*, Wissenschaftsverlag, Mannheim (1993)
- [4] R. P. Feynman, *Statistical Mechanics*, Addison Wesley New York (1994)
- [5] R. Giachetti, V. Tognetti, Phys. Rev. Lett. **55**, 912 (1985)
- [6] R. P. Feynman, H. Kleinert, Phys. Rev. A **34**, 5080 (1986)
- [7] H. Kleinert, Phys. Lett. A **118**, 267 (1986)
- [8] W. Janke, H. Kleinert, Phys. Rev. A **118**, 371 (1986)
- [9] H. Kleinert, H. Meyer, Phys. Lett. A **184**, 321 (1994)
- [10] H. Kleinert, Phys. Lett. B **280**, 251 (1992)
- [11] H. Kleinert, Phys. Lett. A **173**, 332 (1992)
- [12] H. Kleinert, α -Version der dritten Auflage von *Path Integrals in Quantum Mechanics, Statistics and Polymer Physics*, World Scientific Publishing Co., Singapore (1995)
- [13] R. Giachetti, V. Tognetti, Phys. Rev. B **33**, 7647 (1986)
- [14] R. Giachetti, V. Tognetti, R. Vaia, Phys. Rev. A **37**, 2165 (1988)
- [15] R. Giachetti, V. Tognetti, R. Vaia, Phys. Rev. A, **38**, 1521 (1988)
- [16] A. Cuccoli, V. Tognetti, R. Vaia, Phys. Rev. B, **41**, 9588 (1990)
- [17] A. Cuccoli, A. Macchi, M. Neumann, V. Tognetti, R. Vaia, Phys. Rev. B **45**, 2088 (1992)

-
- [18] S. Liu, G. K. Horton, E. R. Cowley, Phys. Lett. A **152**, 79 (1991)
- [19] Z. Zhu, S. Liu, G. K. Horton, E. R. Cowley, Phys. Rev. B **45**, 7122 (1992)
- [20] S. Liu, G. K. Horton, E. R. Cowley, Phys. Rev. B **44**, 11714 (1991)
- [21] D. Acocella, G. K. Horton, E. R. Cowley, Phys. Rev. B **51**, 11406 (1995)
- [22] D. Acocella, G. K. Horton, E. R. Cowley, Phys. Rev. Lett. **74**, 4887 (1995)
- [23] Bronstein, Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, Nauka, Teubner und Deutsch, Berlin (1991)
- [24] W. H. Miller, J. Chem. Phys. **63**, 1166 (1975)
- [25] E. R. Hansen, *A table of series and products*, Prentice Hall, Inc, London 1975
- [26] Parr, Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Science Publications, Oxford (1994)
- [27] M. Hillery, R. F. O'Connell, M. O. Scully, E. P. Wigner, Phys. Rep. **106**, 122 (1984)
- [28] R. G. Storer, J. of Math. Phys. **9**, 964 (1967)
- [29] T. Mayer-Kuckuk, *Atomphysik*, Teubner, Stuttgart (1985)
- [30] W. Ludwig, *Festkörperphysik*, Akad. Verl.-Ges., Frankfurt (1970)
- [31] Ahlrichs et al, J. Chem. Phys. **88**, 6296 (1988)
- [32] G. Franke, *Struktur und Thermodynamik kleiner Edelgascluster*, Dissertation Oldenburg (1994)
- [33] D. L. Freeman, J. D. Doll, J. Chem. Phys. **80**, 5709 (1984)
- [34] H. Horner, Z. f. Physik **205**, 72 (1967)
- [35] F. Scheid, *Numerische Analysis*, McGraw-Hill Book Company GmbH, Düsseldorf (1979)
- [36] R. Piessens, *Quadpack, a subroutine package for automatic integration*, Springer, Berlin (1983)
- [37] P. van Dooren, L. de Ridder, J. Comp. Appl. Math. **2**, 207 (1976)

Danksagung

Ich danke Eberhard Hilf und Peter Borrmann, die diese Arbeit angeregt und betreut haben.

Außerdem bedanke ich mich bei Habbo Heinze, der diese Arbeit Korrektur gelesen hat und mir viele Tips und Anregungen zur Verbesserung gab.

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

Oldenburg, 14. Januar 1999