Numerische Auswertung von Funktionalintegralen über kohärente Zustände

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
des Fachbereichs Physik
der Universität Dortmund

vorgelegt von

Bernd Burghardt

Mai 1999

ეძღვნება ტანიუშა კისელიოვას

Inhaltsverzeichnis

Symbole

Vektoren werden durch Kleinbuchstaben in Fettdruck ($\boldsymbol{v}, \boldsymbol{\alpha}$), *Matrizen* durch Großbuchstaben in Fettdruck ($\boldsymbol{F}, \boldsymbol{U}$) dargestellt.

Symbol	Bezeichnung	Seiten
$\hat{a}$, $\hat{a}^\dagger$	Vernichtungsoperator und der dazu adjugierte Erzeugungsoperator	4
$\hat{H}_0$	Hamilton-Operator des harmonischen Oszillators	4
ω_0	Grundfrequenz des harmonischen Oszillators	4
$\hat{q}$	reskalierter Ortsoperator	5
$\hat{p}$	reskalierter Impulsoperator	5
$\vert n\rangle$	Eigenzustand des harmonischen Oszillators	5
$\vert\alpha\rangle$	kohärenter Zustand	5
$A_+(\alpha,\alpha')$	Wick-Symbol des Operators $\hat{A}$	8
$A_-(\alpha,\alpha')$,		
$A_-(\alpha)$	Anti-Wick-Symbol des Operators $\hat{A}$	8
$\int\limits_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\pi}$	$\int\limits_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\pi} := \iint\limits_{\mathbb{R}\times\mathbb{R}} \frac{\mathrm{d}\,\mathrm{Re}\,\alpha\,\mathrm{d}\,\mathrm{Im}\,\alpha}{\pi}$	6
$\hat{F}$	Chernoff-Operator	13
$\hat{F}_\mathrm{u}$	zeitunabhängiger Faktor von $\hat{F}$	61
$\hat{F}_\mathrm{t}$	zeitabhängiger Faktor von $\hat{F}$	61
$F_\mathrm{t}(\alpha;t,t')$	antinormalgeordnetes Symbol von $\hat{F}_\mathrm{t}$	61
$\mathfrak{U}_+(\alpha,\alpha';t)$	normalgeordnetes Funktionalintegral über kohärente Zustände (NCSPI)	15
$\mathfrak{U}_-(\alpha,\alpha';t)$	antinormalgeordnetes Funktionalintegral über kohärente Zustände (ACSPI)	15
$\mathfrak{U}_{\mathrm{s}+}(\alpha,\alpha';t)$	NCSPI mit Split-Operator Methode (sNCSPI)	15
$\mathfrak{U}_{\mathrm{s}-}(\alpha,\alpha';t)$	ACSPI mit Split-Operator Methode (sACSPI)	15
$\hat{U}(t)$	Zeitentwicklungsoperator zu einem Hamilton-Operator $\hat{H}$	19
$\hat{U}_d(t)$	Zeitentwicklungsoperator eines auf d-Dimensionen eingeschränkten Hamilton-Operators $\hat{H}_d$	18
$\hat{U}^{(N)}(t)$	Approximation des Zeitentwicklungsoperators $\hat{U}$	19
$\hat{U}_d^{(N)}(t)$	Approximation des Zeitentwicklungsoperators $\hat{U}_d$	18
$\boldsymbol{U}_{kl}^{+}$	Propagationsmatrix zum NCSPI	24
$\boldsymbol{U}_{kl}^{-}$	Propagationsmatrix zum ACSPI	24
$\boldsymbol{U}_{kl}^{\mathrm{s}+}$	Propagationsmatrix zum NCSPI mit Split-Operator Methode	24
$\boldsymbol{U}_{kl}^{\mathrm{s}-}$	Propagationsmatrix zum ACSPI mit Split-Operator Methode	24
$\boldsymbol{U}$	Propagationsmatrix allgemein	24
Δt	elementarer Zeitschritt von $\boldsymbol{U}$	24
$\Delta t'$	effektiver Zeitschritt von $\boldsymbol{U}$	27
$\vert\psi\rangle, \vert\phi\rangle$	Zustände. Elemente des Hilbert-Raums $\mathsf{L}^2(\mathbb{R})$.	
$\psi(x) = \langle x\vert\psi\rangle$	Wellenfunktion im Ortsraum	
$\psi(\alpha) = \langle\alpha\vert\psi\rangle$	Wellenfunktion in der komplexen Ebene	
$\vert\Psi(t)\rangle$	zeitabhängiger Zustand	

Kapitel 1

Einleitung

Trotz der großen Erfolge, die die Newtonsche Mechanik und die klassische Elektrodynamik bei der Beschreibung physikalischer Systeme erzielen konnten, gibt es Phänomene, deren Beschreibung durch diese klassischen Theorien unmöglich ist. Die Erklärung der Strahlungscharakteristik eines Hohlraumstrahlers und des photoelektrischen Effekts begründeten zu Beginn des 20. Jahrhunderts die Quantenmechanik. Ihre Formulierung erreichte in den Jahren 1925/26 einen ihrer Höhepunkte, als Werner Heisenberg, Max Born und Pascual Jordan 1925 die Matrizenmechanik formulierten und Erwin Schrödinger ein Jahr später seine berühmte Differentialgleichung aufstellte.

Ein anderer Zugang zur Quantenmechanik wurde 1948 von Feynman [30] entwickelt. Ausgehend vom Begriff der Wirkung aus der klassischen Mechanik war er in der Lage die Lösung der Schrödinger-Gleichung in Form eines Funktionalintegrals (Feynmansches Wegintegral) anzugeben. Für konkrete Systeme ist die Berechnung von Funktionalintegralen allerdings ähnlich schwer wie das direkte Auffinden einer Lösung der Schrödinger-Gleichung selbst. Feynman [31, 32] behandelte mit der von ihm entwickelten Methode das Polaron-Problem – und in der Tat ist bis heute kein besserer Lösungsansatz für dieses Problem bekannt. Andererseits gestaltet sich die Behandlung des Wasserstoff-Problems mittels Funktionalintegralen ziemlich schwierig – eine Lösung ist mittlerweile gefunden und in die Lehrbücher [43] eingegangen. Die Methode ist allerdings deutlich anspruchsvoller als die üblichen Lehrbuchlösungen [45]. Neben der ursprünglichen Feynmanschen Funktionalintegral-Formulierung gibt es noch weitere Funktionalintegrale, von denen eines im Mittelpunkt dieser Arbeit steht: Das Funktionalintegral über kohärente Zustände.

Obwohl die kohärenten Zustände erst in den 60er-Jahren zu ihrem Namen kamen [34], wurden sie schon 1926 von Erwin Schrödinger benutzt [72]:

> *„Es mutet im ersten Moment recht bizarr an, einen Vorgang, der nach der bisherigen Auffassung der Punktmechanik angehört, durch ein System solcher Eigenschwingungen zu beschreiben. Ich möchte hier an dem gewählten*

> *einfachen Beispiel den Übergang zur makroskopischen Mechanik in concreto demonstrieren, indem ich zeige, daß eine* Gruppe *von Eigenschwingungen mit* hoher *Ordnungszahl n („Quantenzahl“) und relativ kleinen Ordnungszahldifferenzen („Quantenzahldifferenzen“) einen „Massenpunkt“ darzustellen vermag, welcher die nach der gewöhnlichen Mechanik zu erwartende „Bewegung“ ausführt, d. h. mit der Frequenz ν_0 oszilliert. Ich wähle eine Zahl $A \gg 1$ (d. h. „groß gegen 1“) und bilde folgendes Aggregat von Eigenschwingungen*
>
> $$\begin{aligned} \psi &= \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{A}{2}\right)^n \frac{\psi_n}{n!} \\ &= e^{\pi\, i\, \nu_0 t} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{A}{2} e^{2\pi\, i\, \nu_0 t}\right)^n \frac{1}{n!} e^{-\frac{x^2}{2}} H_n(x). \end{aligned}$$ “

Kohärente Zustände haben eine Reihe von interessanten Eigenschaften: Sie besitzen eine minimale Unschärfe, sind Eigenzustände des Vernichtungsoperators und bilden ein vollständiges System im Hilbert-Raum. Diese Eigenschaften erlauben es allgemeinere Formen von kohärenten Zuständen zu betrachten [7, 24, 33, 67]. Für die vorliegende Arbeit reicht es aus sich auf die bereits von Schrödinger definierten Zustände zu beschränken.

Funktionalintegrale über kohärente Zustände wurden zuerst 1960 von J. R. Klauder [41, 42] eingeführt und haben mittlerweile ihren Weg in die Lehrbücher gefunden [40, 73]. Sie werden jedoch überwiegend als analytische Methode eingesetzt. Als numerisches Werkzeug wurden sie bisher nur selten benutzt [2, 20, 60, 61].

Exakte analytische Lösungen der Schrödinger-Gleichung sind nur für wenige Modelle bekannt. Möchte man Lösungen für andere Systeme berechnen, so ist man auf Näherungsverfahren angewiesen. Dies können entweder analytische Verfahren, wie Störungsrechnung, Variationsverfahren oder semiklassische Verfahren, oder numerische Methoden sein. Numerische Verfahren gewinnen durch die zunehmende Rechenleistung heutiger Computer an Attraktivität, da mit ihnen immer komplexere Systeme untersucht werden können.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ausgehend von Funktionalintegralen über kohärente Zustände, ein numerisches Verfahren zur Lösung der explizit zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung zu entwickeln. Die Machbarkeit der Methode wird dabei an eindimensionalen Problemen demonstriert. Hierbei stehen jedoch nicht die physikalischen Ergebnisse im Vordergrund sondern vielmehr die Eigenschaften des numerischen Verfahrens bezüglich Realisierbarkeit, Effizienz und Stabilität.

Verfahren zur Berechnung der Zeitentwicklung von Anfangszuständen haben ein weites Anwendungsgebiet: Sie dienen der theoretischen Untersuchung der Dynamik von Molekülen [59]. Hier werden u. a. Streuprobleme und Molekülschwingungen betrachtet. Zunehmendes Interesse gilt dabei Systemen, die sich in einem zeitabhängigen äußeren Feld (z. B. Laser-Pulse) befinden. Ein weiteres Anwendungsgebiet für Wellenpaketpropagationsverfahren ist die Untersuchung von quantenmechanischen Systemen, deren korrespondierende klassische Systeme sich chaotisch verhalten [63].

Der hier vorgestellten Methode am ähnlichsten ist die Arbeit von Marchioro und Beck [61]; in dieser wird jedoch an Stelle eines deterministischen Verfahrens eine Monte-Carlo-Methode benutzt. Die Anwendung von Funktionalintegralen über kohärente Zustände auf Probleme der statistischen Physik wurde in [74] betrachtet und in [17] in ein numerisches Verfahren umgesetzt. Das dort entwickelte numerische Verfahren wird in der vorliegenden Arbeit erheblich erweitert um dynamische Probleme behandeln zu können.

Gliederung

In der vorliegenden Arbeit werden zunächst (Kapitel 2) kohärente Zustände definiert und einige ihrer Eigenschaften vorgestellt. Die anschließende Herleitung der Funktionalintegrale wird im Hinblick auf die spätere numerische Umsetzung vorgenommen und ist etwas allgemeiner als die in den oben angegebenen Lehrbüchern benutzte.

Im Kapitel 3 werden die vorher definierten Funktionalintegrale in ein numerisches Verfahren für zeitunabhängige Hamilton-Operatoren umgesetzt. Dazu wird zunächst in allgemeiner Form ein Quadraturverfahren vorgestellt, mit dessen Hilfe die Funktionalintegrale auf eine Matrizenmultiplikation zurückgeführt werden können. Dies erlaubt (im zeitunabhängigen Fall) große Propagationszeitschritte zu erzielen.

Im Kapitel 4 wird am Doppelmuldenpotential und am Morse-Potential die Zuverlässigkeit des Verfahren demonstriert, und die Abhängigkeit von den technischen Parametern untersucht, wie Größe des Quadraturgitters oder Entwicklungsordnung. Dabei werden Tunnelphänomene anhand der Doppelmulde näher betrachtet.

Im nachfolgenden Kapitel wird die Methode auf zeitabhängige Probleme ausgeweitet und angewandt. Zentrales Beispiel ist die periodisch getriebene Doppelmulde.

Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung.

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits in [17], [18] und [19] veröffentlicht.

Kapitel 2

Kohärente Zustände und Funktionalintegrale

In diesem Kapitel werden die kohärenten Zustände definiert und einige ihrer Eigenschaften dargestellt. Weiterhin werden die sogenannten normalgeordneten und antinormalgeordneten Symbole definiert. Sie sind eine an die kohärenten Zustände angepaßte Darstellungsform von Operatoren. Anschließend werden die Symbole für einige Operatoren, die später in konkreten Beispielen benutzt werden, bestimmt. Das Hauptaugenmerk dieses Kapitels liegt auf der Definition verschiedener Funktionalintegrale über kohärenter Zustände. Dies geschieht mittels einer von Chernoff stammenden Verallgemeinerung der Trotter-Formel. Mit Hilfe dieser Funktionalintegrale wird im nächsten Kapitel ein numerisches Verfahren zur Lösung der Schrödinger-Gleichung entwickelt. Anschließend folgen noch weitere Überlegungen zu diesen Funktionalintegralen.

2.1 Definition und Eigenschaften kohärenter Zustände

In ihrer einfachsten Variante werden kohärente Zustände mit Hilfe des eindimensionalen harmonischen Oszillators definiert

$$\hat{H}_0 = \hbar\omega_0 \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + 1/2\right), \tag{2.1}$$

wobei $\hat{a}^\dagger$ der Erzeugungs- und $\hat{a}$ der Vernichtungsoperator ist. Sie stehen mit den Orts- und Impulsoperatoren ($\hat{Q}$ bzw. $\hat{P}$) wie folgt im Zusammenhang

$$\hat{a} := \frac{1}{\sqrt{2\hbar}}(\sqrt{m\omega_0}\,\hat{Q} + \mathrm{i}\,\frac{1}{\sqrt{m\omega_0}}\,\hat{P}). \tag{2.2}$$

Zur Reduktion des Schreibaufwandes sollen hier nur dimensionslose Orts- und Impulsoperatoren ($\hat{q}$ bzw. $\hat{p}$) benutzt werden

$$\hat{q} := \sqrt{\frac{m\omega_0}{\hbar}}\,\hat{Q} \tag{2.3a}$$

$$\hat{p} := \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega_0}}\,\hat{P}\,. \tag{2.3b}$$

Um kohärente Zustände zu definieren benötigt man einen Referenzvektor; hier wird der Grundzustand des harmonischen Oszillators $|0\rangle$ benutzt.

Für eine komplexe Zahl α wird nun ein kohärenter Zustand folgendermaßen definiert

$$|\alpha\rangle := \exp(\alpha\hat{a}^\dagger - \alpha^*\hat{a})|0\rangle, \quad \alpha \in \mathbb{C}. \tag{2.4}$$

Eine hierzu äquivalente Formulierung benutzt die Eigenvektoren $|n\rangle$ des harmonischen Oszillators (2.1)

$$|\alpha\rangle = \mathrm{e}^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}|n\rangle\,. \tag{2.5}$$

Kohärente Zustände besitzen eine Reihe von interessanten Eigenschaften (Näheres findet man in dem Buch von A. Perelomov [67]); hier sollen nur diejenigen aufgeführt werden, die im Weiteren von Bedeutung sind. (Mit

$$\int_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\pi} := \iint_{\mathbb{R}\times\mathbb{R}} \frac{\mathrm{d}\,\mathrm{Re}\,\alpha\;\mathrm{d}\,\mathrm{Im}\,\alpha}{\pi} \tag{2.6}$$

wird die zweidimensionale Integration über die komplexe Ebene $\mathbb{C} \cong \mathbb{R}\times\mathbb{R}$ bezeichnet.)

- Ein kohärenter Zustand ist Eigenvektor von $\hat{a}$

$$\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle\,. \tag{2.7}$$

- Kohärente Zustände sind normiert, aber paarweise nicht-orthogonal

$$\langle\alpha|\alpha'\rangle = \exp\left(-\frac{|\alpha|^2}{2} - \frac{|\alpha'|^2}{2} + \alpha^*\alpha'\right) \neq 0\,. \tag{2.8}$$

- Die Menge aller kohärenten Zustände $\{|\alpha\rangle | \alpha \in \mathbb{C}\}$ bildet ein übervollständiges System.

- Der Einheitsoperator $\mathbb{1}$ kann wie folgt dargestellt werden

$$\int_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\pi} |\alpha\rangle\langle\alpha| = \mathbb{1}\,. \tag{2.9}$$

- Allgemeiner lässt sich ein Operator $\hat{A}$ durch sein *antinormalgeordnetes Symbol* $A_-(\alpha)$ darstellen[a]

$$\hat{A} = \int_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\pi} A_-(\alpha)|\alpha\rangle\langle\alpha|\,. \tag{2.10}$$

- Die Zeitentwicklung eines kohärenten Zustandes im harmonischen Oszillator ist sehr einfach

$$\exp\left(-\frac{\mathrm{i}\,t}{\hbar}\hat{H}_0\right)|\alpha\rangle = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\omega_0 t/2}|\alpha \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\omega_0 t}\rangle\,. \tag{2.11}$$

2.1.1 Die Vollständigkeit der kohärenten Zustände

Oben wurde bereits erwähnt, dass die Menge aller kohärenten Zustände ein übervollständiges System bildet. In der Tat kann schon eine abzählbare Teilmenge $\mathcal{G} := \{|\alpha_{nm}\rangle | n, m \in \mathbb{Z}\}$ ausreichen um jeden Vektor $|\psi\rangle$ des Hilbert-Raumes $\mathcal{H}$ darstellen zu können. Perelomov zeigt [67, Anhang A], dass insbesondere Systeme, die durch ein Gitter $G := \{\gamma_1\, m + \gamma_2\, n | (n,m) \in \mathbb{Z}^2 \setminus (0,0)\}$, $\gamma_1, \gamma_2 \in \mathbb{C}$ mit $\mathrm{Im}\,\gamma_1\gamma_2^* \neq 0$, definiert werden, genau dann vollständig – aber nicht übervollständig – sind, wenn die durch die beiden „Basisvektoren" γ_1 und γ_2 eingeschlossene Fläche $S := |\,\mathrm{Im}\,\gamma_1\gamma_2^*|$ gleich π ist. D. h. jeder Vektor $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ lässt sich in diesem Fall eindeutig durch eine Reihe darstellen

$$|\psi\rangle = \sum_{(m,n)\neq(0,0)} a_{mn}\,|\alpha_{mn}\rangle\,.$$

Für $S < \pi$ ist das System $\mathcal{G}$ übervollständig und es bleibt übervollständig, wenn man endlich viele Punkte aus dem Gitter herausnimmt. Auf der anderen Seite ist ein Gitter mit $S > \pi$ immer unvollständig.

Das kanonische Beispiel für ein vollständiges System ist das *von-Neumann*-Gitter

$$G_{\mathrm{vN}} := \{\sqrt{\pi}m + \mathrm{i}\,\sqrt{\pi}n | (n,m) \in \mathbb{Z}^2 \setminus (0,0)\}\,, \tag{2.12}$$

dessen Namensgeber die zugehörige Menge kohärenter Zustände zuerst betrachtet hat [66, S. 268].

Diese Überlegungen geben erste Hinweise darauf, wie bei der späteren Diskretisierung die Gitterpunkte zu wählen sind. Hierauf wird im Abschnitt 3.3 noch genauer eingegangen.

[a] Sofern dieses existiert – siehe Abschnitt 2.1.3

2.1.2 Vor- und Nachteile nicht-orthogonaler Systeme

Wenn man nicht-orthogonale Systeme, wie die kohärenten Zustände, benutzt, um Zustände nach diesen zu entwickeln oder Matrixelemente von Operatoren auszurechnen, dann verzichtet man auf einige angenehme Eigenschaften orthogonaler Systeme. So ist die Darstellung des Einsoperators $\mathbb{1}$ mit Hilfe einer Orthonormalbasis $\{|\nu\rangle | \nu \in \mathbb{N}\}$ einfach $\mathbb{1} = \sum_\nu |\nu\rangle\langle\nu|$ – es wird nur über die Projektoren auf die Basiszustände summiert. Für nicht-orthogonale Systeme lässt sich eine solche „Diagonalentwicklung" im Allgemeinen nicht mehr durchführen; dies wird im Abschnitt 3.3 noch genauer betrachtet.

Die Entwicklung nach nicht-orthogonalen Systemen kann jedoch auch gewisse Vorteile haben [25]:

Entwickelt man eine Funktion $f(x) \in \mathsf{L}^2(\mathbb{R})$ zum Beispiel nach den Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators, so hat eine lokale Änderung der Funktion $f(x)$ Auswirkungen auf alle Entwicklungskoeffizienten. Dies kann man umgehen, indem man eine Basis mittels Funktionen bildet, die nur auf einem endlichen Intervall von Null verschieden sind, z. B.

$$g_{n,m}(x) := \begin{cases} h_n(x - m\,a) & \text{für } m\,a \leq x < (m+1)\,a \\ 0 & \text{sonst} \end{cases},$$

wobei die $h_n(x)$ eine Orthonormalbasis des $\mathsf{L}^2([0, a[)$ bilden. Die so konstruierte Basis hat jedoch den Nachteil, dass ihre Funktionen unstetig sind.

Diese Nachteile kann man umgehen, wenn man ein vollständiges System kohärenter Zustände benutzt. Diese sind in der Ortsraumdarstellung stetig und sind um einen Punkt zentriert, sodass eine lokale Änderung der zu entwickelnden Funktion nur auf wenige Entwicklungskoeffizienten eine signifikante Auswirkung hat.

2.1.3 Symbole von Operatoren

Einige Operatoren können durch ihre *Symbole* repräsentiert werden. Eines wurde bereits oben angegeben (Gl. 2.10), ein weiteres folgt. In diesem Abschnitt werden diese Symbole in einem allgemeineren Kontext beschrieben, wie dies in [11] geschehen ist:

Definition 2.1. *Seien $\hat{a}_k$ und $\hat{a}_k^\dagger$, $k = 1, \ldots, n$, Operatoren auf einem Hilbert-Raum $\mathcal{H}$ mit den folgenden Eigenschaften:*

1. *Alle Operatoren besitzen einen gemeinsamen, invarianten*[b] *und in $\mathcal{H}$ dicht liegenden Definitionsbereich $\mathcal{D}$.*
2. *Für alle $|\psi\rangle \in \mathcal{D}$ gilt $[\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}]|\psi\rangle = [\hat{a}_k^\dagger, \hat{a}_{k'}^\dagger]|\psi\rangle = 0, \qquad [\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}^\dagger]|\psi\rangle = \hbar\delta_{kk'}|\psi\rangle$.*

[b] Es gilt $\hat{a}\mathcal{D} \subset \mathcal{D}$, $\hat{a}^\dagger\mathcal{D} \subset \mathcal{D}$.

3. *Falls ein Operator* $\hat{A}$ *auf* $\mathcal{D}$ *definiert ist mit* $\hat{A}\mathcal{D} \subset \mathcal{D}$ *und* $[\hat{a}_k, \hat{A}] = [\hat{a}_k^\dagger, \hat{A}] = 0$ *für alle* k *gilt, dann ist* $\hat{A} = \lambda\mathbb{1}$.
4. *Der Operator* $\hat{N} := \sum_{k=1}^n \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k$ *ist symmetrisch auf* $\mathcal{D}$ *und hat den Defekt Null.*[c]
5. *Die Operatoren* $\hat{a}_k$ *und* $\hat{a}_k^\dagger$ *sind zueinander adjungiert.*

Solche Operatoren heißen Erzeuger $\hat{a}_k^\dagger$ *bzw.* Vernichter $\hat{a}_k$.[d]

Aus den Eigenschaften 1 bis 5 folgt, dass es einen, bis auf die Normierung, eindeutigen *Vakuumzustand* $|\phi_0\rangle$ mit der Eigenschaft $\hat{a}_k|\phi_0\rangle = 0$ gibt.

Nun werden Operatoren der Form

$$\hat{A}_{m,n} = \sum K_+(k_1, \ldots, k_m | l_1, \ldots, l_n)\, \hat{a}_{k_1}^\dagger \ldots \hat{a}_{k_m}^\dagger \hat{a}_{l_1} \ldots \hat{a}_{l_n} \tag{2.13}$$

betrachtet. Ein Operator $\hat{A}$ besitzt eine *Wick-Normalform*[e] $A_+(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\alpha}')$, $\boldsymbol{\alpha} := (\alpha_1, \ldots, \alpha_n)$ und $\boldsymbol{\alpha}' := (\alpha_1', \ldots, \alpha_n')$, falls er in eine auf $\mathcal{D}$ schwachkonvergente Reihe $\hat{A} = \sum_{m,n} \hat{A}_{m,n}$ entwickelt werden kann. Einem solchen Operator wird das *Wick-Symbol* (oder auch *normalgeordnete Symbol*)

$$A_+(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\alpha}') = \sum_{m,n} \sum_{k_i, l_j} K_+(k_1, \ldots, k_m | l_1, \ldots, l_n)\, \alpha_{k_1}^* \ldots \alpha_{k_m}^* \alpha_{l_1}' \ldots \alpha_{l_n}' \tag{2.14}$$

zugeordnet.

Das *Anti-Wick-Symbol*[f] (oder auch *antinormalgeordnete Symbol*) $A_-(\boldsymbol{\alpha}', \boldsymbol{\alpha})$ wird ähnlich definiert, wobei man von Operatoren ausgeht, die in der Form

$$\hat{A} = \sum K_-(k_1, \ldots, k_m | l_1, \ldots, l_n)\, \hat{a}_{k_1} \ldots \hat{a}_{k_m} \hat{a}_{l_1}^\dagger \ldots \hat{a}_{l_n}^\dagger \tag{2.15}$$

geschrieben werden können. Einem solchen Operator wird das Anti-Wick-Symbol

$$A_-(\boldsymbol{\alpha}', \boldsymbol{\alpha}) = \sum_{m,n} \sum_{k_i, l_j} K_-(k_1, \ldots, k_m | l_1, \ldots, l_n)\, \alpha_{k_1}' \ldots \alpha_{k_m}' \alpha_{l_1}^* \ldots \alpha_{l_n}^* \tag{2.16}$$

zugeordnet.

Diese Definitionen von A_+ und A_- liefern sogleich ein Rezept (Algorithmus), wie man für einen gegebenen Operator $\hat{A}$ die Symbole berechnen kann:

---

[c] d. h. $\dim\{|\psi\rangle \in \mathcal{D} \,|\, \hat{N}|\psi\rangle = 0\} = 0$.

[d] In [11] werden die Operatoren $\hat{a}_k$ „creation operators“ genannt, und angewandt auf den Vakuumzustand ergeben sie den Nullvektor ...

[e] In der Literatur wird häufig in der Definition von A_+ das erste Argument durch sein Komplex-Konjugiertes ersetzt ($A_+(\boldsymbol{\alpha}^*, \boldsymbol{\alpha}')$ statt $A_+(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\alpha}')$).

[f] In der Literatur wird häufig in der Definition von A_- das zweite Argument durch sein Komplex-Konjugiertes ersetzt ($A_-(\boldsymbol{\alpha}', \boldsymbol{\alpha}^*)$ statt $A_-(\boldsymbol{\alpha}', \boldsymbol{\alpha})$).

1. Man schreibe den Operator als Funktion von Erzeuger und Vernichter: $\hat{A} = \hat{A}(\hat{a}, \hat{a}^\dagger)$,
2. ordne mit Hilfe der Vertauschungsrelationen 2. aus Definition 2.1 normal (antinormal),
3. ersetze $\hat{a}_k$ durch α_k^* und $\hat{a}_k^\dagger$ durch α_k' und erhält das Symbol $A_+(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\alpha}')$ $(A_-(\boldsymbol{\alpha}', \boldsymbol{\alpha}))$.

Aus dem Anti-Wick-Symbol A_- erhält man durch eine „Glättung“ das Wick-Symbol A_+

$$A_+(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\alpha}') = \int A_-(\boldsymbol{z}, \boldsymbol{z})\, \mathrm{e}^{-(\boldsymbol{\alpha}^* - \boldsymbol{z}^*)(\boldsymbol{\alpha}' - \boldsymbol{z})} \prod_i \frac{\mathrm{d}^2 z_i}{\pi} . \tag{2.17}$$

In gewisser Weise ist das Wick-Symbol also harmloser als das Anti-Wick-Symbol.

Es erhebt sich die Frage, für welche Operatoren $\hat{A}$ die Symbole existieren. Ist $\hat{A}$ beschränkt, so existiert A_+. Für das Anti-Wick-Symbol gibt es keine solche Aussage.

Von dem Anti-Wick-Symbol wird in der vorliegenden Arbeit nur die „Diagonale“ benötigt (d. h. nur der Fall $\boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\alpha}'$). Deshalb wird hier noch zur Abkürzung das Anti-Wick-Symbol mit einem Argument definiert

$$A_-(\boldsymbol{\alpha}) := A_-(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\alpha}) . \tag{2.18}$$

2.1.4 Beispiele für (Anti-)Wick-Symbole

In diesem Abschnitt sollen die Symbole für einige Operatoren bestimmt werden. Dies sind im Einzelnen die Monome in $\hat{q}$ bzw. $\hat{p}$, die Exponentialfunktion $\exp(c\hat{q})$ und Kombinationen aus beiden.

Symbole des Ortsoperators

Wenn man den Ortsoperator als Funktion von Erzeuger und Vernichter aufschreibt ($\hat{q} = (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)/\sqrt{2}$), so kann man wie folgt die Monome $\hat{q}^n$ induktiv normalordnen.

Für $n = 0$ ergibt sich $\langle \alpha | \mathbb{1} | \alpha' \rangle = \langle \alpha | \alpha' \rangle \cdot 1$, für $n = 1$ ergibt sich $\langle \alpha | \hat{q} | \alpha' \rangle = \langle \alpha | \alpha' \rangle \frac{\alpha^* + \alpha'}{\sqrt{2}}$. Als Induktionsschritt erhält man

$$\langle \alpha | \hat{q}^{n+1} | \alpha' \rangle = \frac{\alpha^* + \alpha'}{\sqrt{2}} \langle \alpha | \hat{q}^n | \alpha' \rangle + \frac{n}{2} \langle \alpha | \hat{q}^{n-1} | \alpha' \rangle . \tag{2.19}$$

Alles zusammen genommen ist folgende Definition für Polynome sinnvoll:

Definition 2.2. *Die* Normalpolynome $N_n(x)$ *werden wie folgt definiert*

$$N_0(x) := 1 \tag{2.20a}$$
$$N_1(x) := x \tag{2.20b}$$
$$N_{n+1}(x) := x\,N_n(x) + \frac{n}{2}\,N_{n-1}(x)\,. \tag{2.20c}$$

Das Wick-Symbol lässt sich somit schreiben als

$$(\hat{q}^n)_+(\alpha,\alpha') = N_n\left(\frac{\alpha^* + \alpha'}{\sqrt{2}}\right). \tag{2.21}$$

Analog kann das Anti-Wick-Symbol von $\hat{q}^n$ bestimmt werden. Hierfür definiert man die Antinormalpolynome.[g]

Definition 2.3. *Die* Antinormalpolynome $A_n(x)$ *werden wie folgt definiert*

$$A_0(x) := 1 \tag{2.22a}$$
$$A_1(x) := x \tag{2.22b}$$
$$A_{n+1}(x) := x\,A_n(x) - \frac{n}{2}\,A_{n-1}(x)\,. \tag{2.22c}$$

Damit lässt sich das Anti-Wick-Symbol folgendermaßen schreiben

$$(\hat{q}^n)_-(\alpha,\alpha') = A_n\left(\frac{\alpha^* + \alpha'}{\sqrt{2}}\right). \tag{2.23}$$

Anmerkungen:

1. Für die Symbole der Impulsoperatoren $\hat{p}^n$ gilt

   $$(\hat{p}^n)_+(\alpha,\alpha') = N_n\left(\mathrm{i}\,\frac{\alpha^* - \alpha'}{\sqrt{2}}\right) \tag{2.24}$$

   bzw.

   $$(\hat{p}^n)_-(\alpha,\alpha') = A_n\left(\mathrm{i}\,\frac{\alpha^* - \alpha'}{\sqrt{2}}\right)\,. \tag{2.25}$$

2. Operatoren $\hat{A}$, die nur eine Funktion des Ortsoperators $\hat{q}$ sind ($\hat{A} = \hat{A}(\hat{q})$), lassen sich mittels eines Anti-Wick-Symbols $A_-(\alpha)$ darstellen, welches nur vom Realteil $\operatorname{Re}\alpha$ abhängt

   $$\hat{A} = \int\limits_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\pi} A_-(\operatorname{Re}\alpha)\,|\alpha\rangle\langle\alpha|\,. \tag{2.26}$$

   Dies spart Funktionsauswertungen, wenn man für verschiedene α, die aber den gleichen Realteil $\operatorname{Re}\alpha$ haben, das Symbol berechnen muss. Entsprechendes gilt für nur vom Impulsoperator abhängige Operatoren.

[g] Diese Polynome sind eng mit den Hermite-Polynomen verwandt; siehe Anhang A.1.3

Symbol der Exponentialfunktion

Das Normalordnen von $\exp(\sqrt{2}\tau\hat{q}) = \exp(\tau(\hat{a}+\hat{a}^\dagger))$ gestaltet sich einfach, wenn man die Exponentialfunktion nach einer einfachen Form der Baker-Campbell-Hausdorff-Formel[h] (A.14) aufspaltet

$$\exp(\tau(\hat{a}+\hat{a}^\dagger)) = \exp(\tau\hat{a}^\dagger)\exp(\tau\hat{a})\exp(\tau^2/2).$$

Hieraus folgt dann unmittelbar

$$\Big(\exp(\sqrt{2}\tau\hat{q})\Big)_+(\alpha,\alpha') = \exp(\tau(\alpha^*+\alpha)+\tau^2)\,. \tag{2.27}$$

Für das Anti-Wick-Symbol muss man die ersten beiden Faktoren vertauschen, was beim dritten Faktor im Exponenten das Vorzeichen ändert, also

$$\Big(\exp(\sqrt{2}\tau\hat{q})\Big)_-(\alpha,\alpha') = \exp(\tau(\alpha^*+\alpha)-\tau^2)\,. \tag{2.28}$$

Symbol von Ortsoperator und Exponentialfunktion

Hilfreich ist hierbei das Theorem 2 aus [56, Seite 151]: Für eine Funktion $f(\hat{a},\hat{a}^\dagger)$, die in eine Potenzreihe entwickelbar ist, gilt $\mathrm{e}^{\,\tau\hat{a}} f(\hat{a},\hat{a}^\dagger)\,\mathrm{e}^{\,-\tau\hat{a}} = f(\hat{a},\hat{a}^\dagger+\tau)$. Daraus ergibt sich

$$\begin{aligned}\exp(\sqrt{2}\,\tau\hat{q})\,(\sqrt{2}\hat{q})^l &= \mathrm{e}^{\,\tau\hat{a}^\dagger}\mathrm{e}^{\,\tau^2/2}\mathrm{e}^{\,\tau\hat{a}}(\hat{a}+\hat{a}^\dagger)^l \\ &= \mathrm{e}^{\,\tau\hat{a}^\dagger}\mathrm{e}^{\,\tau^2/2}(\hat{a}+\hat{a}^\dagger+\tau)^l\mathrm{e}^{\,\tau\hat{a}}\,,\end{aligned}$$

und schließlich

$$\big(\mathrm{e}^{\,\tau\hat{q}}\hat{q}^l\big)_+(\alpha,\alpha') = \mathrm{e}^{\,\tau(\alpha^*+\alpha')/\sqrt{2}+\tau^2/4}N_l((\alpha^*+\alpha'+\tau)/\sqrt{2})\,. \tag{2.29}$$

Entsprechend gilt

$$\big(\mathrm{e}^{\,\tau\hat{q}}\hat{q}^l\big)_-(\alpha,\alpha') = \mathrm{e}^{\,\tau(\alpha^*+\alpha')/\sqrt{2}-\tau^2/4}A_l((\alpha^*+\alpha'-\tau)/\sqrt{2})\,. \tag{2.30}$$

[h] $\mathrm{e}^{\,\hat{A}+\hat{B}} = \mathrm{e}^{\,\hat{A}}\mathrm{e}^{\,\hat{B}}\mathrm{e}^{\,-[\hat{A},\hat{B}]/2}$ falls $[\hat{A},[\hat{A},\hat{B}]] = [\hat{B},[\hat{A},\hat{B}]] = 0$

Symbol von Exponentialfunktionen II

Versucht man das Wick-Symbol für Operatoren der Form $\exp(\tau\hat{q}^n)$, $n \geq 3$, zu bestimmen, so stößt man auf gewisse Schwierigkeiten:

$$\langle\alpha|\exp(\tau\hat{q}^n)|\alpha'\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x\, \langle\alpha|\exp(\tau\hat{q}^n)|x\rangle\langle x|\alpha'\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x\langle\alpha|x\rangle\langle x|\alpha'\rangle\, \exp(\tau x^n)$$
$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}(\alpha^{*2} + 2x^2 + \alpha'^2) + \sqrt{2}x(\alpha^* + \alpha') - \frac{1}{2}(|\alpha|^2 + |\alpha'|^2) + \tau x^n\right] \mathrm{d}x\,.$$

Da das Integral für positive, reelle τ divergiert, kann man das Wick-Symbol nicht in eine Potenzreihe um $\tau = 0$ entwickeln. Auf der anderen Seite ist das Integral für rein imaginäre τ konvergent

$$|\langle\alpha|\exp(\tau\hat{q}^n)|\alpha'\rangle| \leq \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x|\langle\alpha|x\rangle|\,|\langle x|\alpha'\rangle|\, \underbrace{|\exp(\tau x^n)|}_{=1} \leq 1\,,$$

weil $|\langle x|\alpha\rangle| = \pi^{-\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(x - \sqrt{2}\,\mathrm{Re}\,\alpha\right)^2\right) \leq 1$ ist.

Eine Reihenentwicklung von $\langle\alpha|\exp(\tau\hat{q}^n)|\alpha'\rangle$ ist also bestenfalls im Sinne einer asymptotischen Entwicklung zu benutzen. Dies hat für die späteren Anwendungen – bei denen gerade eine Approximation der Form $\exp(\tau\hat{V}) \approx \mathbb{1} + \tau\hat{V} + \tau^2\hat{V}^2/2$ benutzt wird – zur Konsequenz, dass man die Genauigkeit dieser Approximation zwar verbessern kann, indem man die Entwicklungsordnung vergrößert, aber nur wenn $|\tau|$ genügend klein ist [65].

2.2 Die Definition des Funktionalintegrals über kohärente Zustände

In diesem Abschnitt werden verschiedene Varianten des Funktionalintegrals über kohärente Zustände hergeleitet, wobei die Herleitungen nur für zeit*un*abhängige Hamilton-Operatoren $\hat{H}$ durchgeführt werden. Die Verallgemeinerung auf zeitabhängige Hamilton-Operatoren ist zwar offensichtlich, aber mathematisch schwierig. Hierauf wird in Abschnitt 5.1 noch genauer eingegangen.

Eine mögliche Herleitung des Funktionalintegrals benutzt eine Verallgemeinerung der bekannten Trotter-Formel [22]:

Satz 2.1 (Chernoff-Formel).
Sei $\hat{F}(t)$ eine operatorwertige Funktion mit den drei Eigenschaften

$$\hat{F}(t=0) = \mathbb{1} \tag{2.31a}$$

$$\dot{\hat{F}}(t=0) := \lim_{t\downarrow 0} \frac{1}{t}\left(\hat{F}(t) - \mathbb{1}\right) = -\mathrm{i}\,\hat{H}/\hbar \tag{2.31b}$$

$$\forall\ |\psi\rangle \in \mathcal{D}(\hat{F})\ t \geq 0 :\ \|\hat{F}(t)|\psi\rangle\| \leq \||\psi\rangle\|\,, \tag{2.31c}$$

dann gilt

$$\lim_{N\to\infty}\left(\hat{F}(t/N)\right)^N = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,t\,\hat{H}/\hbar}\,. \tag{2.32}$$

Die Bedingungen (2.31a) und (2.31b) sind lediglich Verallgemeinerungen dessen, was man manchmal für die Definition der Exponentialfunktion benutzt. Die Forderung (2.31c) bedeutet, dass $\hat{F}$ eine kontrahierende Abbildung sein muss, und ist für den Beweis notwendig. Eine Verallgemeinerung des Satzes ohne diese Bedingung dürfte kaum möglich sein, jedoch kann man sie durch andere Bedingungen ersetzen (vgl. Anhang B).

Mit diesem Satz lassen sich unmittelbar zwei Formen des Funktionalintegrals über kohärente Zustände herleiten. Zum einen kann man zwischen je zwei Faktoren $\hat{F}(t/N)$ auf der linken Seite von Gleichung (2.32) eine $\mathbb{1}$ nach Gleichung (2.9) einfügen, um so eine Darstellung für das Matrixelement $\langle\alpha|\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,t\,\hat{H}/\hbar}|\alpha'\rangle$ zu erhalten

$$\begin{aligned}
\langle\alpha|\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,t\,\hat{H}/\hbar}|\alpha'\rangle &= \lim_{N\to\infty}\langle\alpha|\left(\prod_{\nu=1}^{N-1}\hat{F}(t/N)\int_{\mathbb{C}}\frac{\mathrm{d}^2\alpha_\nu}{\pi}|\alpha_\nu\rangle\langle\alpha_\nu|\right)\hat{F}(t/N)|\alpha'\rangle \\
&= \lim_{N\to\infty}\left(\prod_{\nu=1}^{N-1}\int_{\mathbb{C}}\frac{\mathrm{d}^2\alpha_\nu}{\pi}\right)\prod_{\nu=1}^{N}\langle\alpha_{\nu-1}|\hat{F}(t/N)|\alpha_\nu\rangle \\
&= \lim_{N\to\infty}\left(\prod_{\nu=1}^{N-1}\int_{\mathbb{C}}\frac{\mathrm{d}^2\alpha_\nu}{\pi}\right)\prod_{\nu=1}^{N}F_+(\alpha_{\nu-1},\alpha_\nu;t/N)\,\langle\alpha_{\nu-1}|\alpha_\nu\rangle\,,
\end{aligned} \tag{2.33}$$

mit $\alpha \equiv \alpha_0$, $\alpha' \equiv \alpha_N$.

Die zweite Möglichkeit besteht darin, die Operatoren $\hat{F}(t/N)$ durch ihr antinormales Symbol darzustellen (Gl. 2.10) und dies in Gleichung (2.32) einzusetzen

$$\langle\alpha|\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,t\,\hat{H}/\hbar}|\alpha'\rangle = \lim_{N\to\infty}\int_{\mathbb{C}}\frac{\mathrm{d}^2\alpha_1}{\pi}\cdots\int_{\mathbb{C}}\frac{\mathrm{d}^2\alpha_N}{\pi}\langle\alpha_0|\alpha_1\rangle\prod_{\nu=1}^{N}\langle\alpha_\nu|\alpha_{\nu+1}\rangle F_-(\alpha_\nu;t/N)\,, \tag{2.34}$$

mit $\alpha \equiv \alpha_0$, $\alpha' \equiv \alpha_{N+1}$.

Die rechten Seiten von Gleichung (2.33) und (2.34) werden als *Funktionalintegral* bezeichnet. Der Name kann dadurch motiviert werden, dass über ein Funktional ($\prod F_+$ bzw. $\prod F_-$) integriert wird, wobei das Integrationsgebiet eine Funktionenmenge $\{\alpha(t)|\alpha(0) = \alpha',\ \alpha(t) = \alpha\}$ ist. Diese maßtheoretische Betrachtungsweise der Funktionalintegration soll hier nicht weiter verfolgt werden; Näheres hierzu, insbesondere zu Funktionalintegralen im Phasenraum, findet man in [12, 13, 14, 26].

Man kann $\hat{F}$ in der spezielleren Form

$$\hat{F}(t) := \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}\,t}{2\hbar}\hat{H}_0}\ \hat{G}(t)\ \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}\,t}{2\hbar}\hat{H}_0} \tag{2.35}$$

ansetzen, wobei der Operator $\hat{G}$ so zu wählen ist, dass für $\hat{F}$ die Bedingungen (2.31) erfüllt sind. Eine ähnliche Zerlegung des Propagators – nämlich nach kinetischer und potentieller Energie – ist eine gängige Methode bei der Wellenpaketpropagation. Sie wird im Abschnitt 3.7.1 genauer erläutert. Stellt man den Operator $\hat{G}$ nun durch sein antinormales Symbol $G_-(\alpha)$ (Gl. 2.10) dar

$$\hat{G} = \int\limits_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\pi} G_-(\alpha)|\alpha\rangle\langle\alpha|\,, \tag{2.36}$$

so kann man die Propagatoren $\exp\left(-\frac{\mathrm{i}\,t}{2\hbar}\hat{H}_0\right)$ in Gleichung (2.35) direkt auf $\langle\alpha|$ bzw. $|\alpha\rangle$ unter Berücksichtigung von Gl. (2.11) anwenden

$$\hat{F} = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\omega_0 t/2} \int\limits_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\pi} G_-(\alpha)\,|\alpha\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\omega_0 t/2}\rangle\langle\alpha\mathrm{e}^{+\mathrm{i}\,\omega_0 t/2}|\,. \tag{2.37}$$

Dies kann man nun wiederum N-fach in die verallgemeinerte Trotter-Formel (2.32) einsetzen und erhält eine Definition für das Funktionalintegral in antinormaler Darstellung mittels kohärenter Zustände [18]

$$\langle\alpha|\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,t\hat{H}/\hbar}|\alpha'\rangle =$$
$$\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\omega_0 t/2} \lim_{N\to\infty} \int\limits_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha_1}{\pi} \cdots \int\limits_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha_N}{\pi} \left(\prod_{\nu=0}^{N} \langle\alpha_\nu \mathrm{e}^{+\mathrm{i}\,\omega_0 t/2N}|\alpha_{\nu+1}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\omega_0 t/2N}\rangle\right) \prod_{\nu=1}^{N} G_-(\alpha_\nu; t/N)\,, \tag{2.38}$$

mit $\alpha \equiv \alpha_0 \mathrm{e}^{+\mathrm{i}\,\omega_0 t/2N}$, $\alpha' \equiv \alpha_{N+1}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\omega_0 t/2N}$.

Um die entsprechende normalgeordnete Variante zu erhalten, setzt man (2.35) direkt in Gleichung (2.33) ein und erhält

$$\langle\alpha|\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,t\,\hat{H}/\hbar}|\alpha'\rangle = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\omega_0 t/2} \lim_{N\to\infty} \left(\prod_{\nu=1}^{N-1} \int_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha_\nu}{\pi}\right) \cdot$$

$$\prod_{\nu=1}^{N} \langle\alpha_{\nu-1}\mathrm{e}^{+\mathrm{i}\,\omega_0 t/2N}|\alpha_\nu \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\omega_0 t/2N}\rangle\; G_+(\alpha_{\nu-1}\mathrm{e}^{+\mathrm{i}\,\omega_0 t/2N}, \alpha_\nu \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\omega_0 t/2N}; t/N)\,, \quad (2.39)$$

mit $\alpha \equiv \alpha_0 \mathrm{e}^{+\mathrm{i}\,\omega_0 t/2N}$, $\alpha' \equiv \alpha_N \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\omega_0 t/2N}$.

Hier werden noch einmal alle vier Funktionalintegrale wiedergeben:

$$\mathfrak{U}_+(\alpha,\alpha';t) := \lim_{N\to\infty} \left(\prod_{\nu=1}^{N-1} \int_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha_\nu}{\pi}\right) \prod_{\nu=1}^{N} F_+(\alpha_{\nu-1},\alpha_\nu;t/N)\,\langle\alpha_{\nu-1}|\alpha_\nu\rangle \quad (2.40a)$$

$$\mathfrak{U}_-(\alpha,\alpha';t) := \lim_{N\to\infty} \left(\prod_{\nu=1}^{N} \int_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha_\nu}{\pi} F_-(\alpha_\nu;t/N)\right) \prod_{\nu=0}^{N} \langle\alpha_\nu|\alpha_{\nu+1}\rangle \quad (2.40b)$$

$$\mathfrak{U}_{\mathrm{s}+}(\alpha,\alpha';t) := \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\omega_0 t/2} \cdot \quad (2.40c)$$

$$\lim_{N\to\infty} \left(\prod_{\nu=1}^{N-1} \int_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha_\nu}{\pi}\right) \prod_{\nu=1}^{N} \langle\alpha_{\nu-1}\mathrm{e}^{+\mathrm{i}\,\omega_0 t/2N}|\alpha_\nu \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\omega_0 t/2N}\rangle\; G_+(\alpha_{\nu-1}\mathrm{e}^{+\mathrm{i}\,\omega_0 t/2N}, \alpha_\nu \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\omega_0 t/2N}; t/N)$$

$$\mathfrak{U}_{\mathrm{s}-}(\alpha,\alpha';t) := \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\omega_0 t/2} \lim_{N\to\infty} \left(\prod_{\nu=1}^{N} \int_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha_\nu}{\pi} G_-(\alpha_\nu;t/N)\right) \prod_{\nu=0}^{N} \langle\alpha_\nu \mathrm{e}^{+\mathrm{i}\,\omega_0 t/2N}|\alpha_{\nu+1}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\omega_0 t/2N}\rangle \quad (2.40d)$$

Es sei nochmals angemerkt, dass $\mathfrak{U}_{\mathrm{s}+}(\alpha,\alpha';t)$ und $\mathfrak{U}_{\mathrm{s}-}(\alpha,\alpha';t)$ lediglich Spezialfälle von $\mathfrak{U}_+(\alpha,\alpha';t)$ bzw. $\mathfrak{U}_-(\alpha,\alpha';t)$ sind und dass im Limes $N\to\infty$ alle Formulierungen den selben Propagator $\langle\alpha|\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,t\hat{H}}|\alpha'\rangle$ darstellen – allerdings sind für endliches N Unterschiede in der Approximation dieses Propagators zu erwarten.

Für den späteren Gebrauch (Abschnitt 5.1) soll mit $U_N(\alpha,\alpha';t)$ ein beliebiges Produkt (ohne Grenzübergang) aus den obigen Gleichungen bezeichnet werden, beispielsweise

$$U_N(\alpha,\alpha';t) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\omega_0 t/2} \prod_{\nu=1}^{N} \int_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha_\nu}{\pi} G_-(\alpha_\nu;t/N) \prod_{\nu=0}^{N} \langle\alpha_\nu \mathrm{e}^{+\mathrm{i}\,\omega_0 t/2N}|\alpha_{\nu+1}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\omega_0 t/2N}\rangle\,.$$

Beide Darstellungen, normal- und antinormalgeordnet, lassen sich zu einem allgemeineren Funktionalintegral [49] zusammenfassen. Schreibt man den Operator $\hat{F}$ als Produkt zweier Operatoren

$$\hat{F}(t) = \hat{F}^{(1)}(t)\,\hat{F}^{(2)}(t)\,, \quad (2.41)$$

und stellt einen der beiden (z. B. $\hat{F}^{(2)}$) mittels des antinormalen Symbols dar, dann erhält man mit Gleichung (2.32) ein neues Funktionalintegral

$$\langle\alpha|\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,t\,\hat{H}/\hbar}|\alpha'\rangle = \lim_{N\to\infty}\langle\alpha|\left(\prod_{\nu=1}^{N}\hat{F}^{(1)}(t/N)\int\limits_{\mathbb{C}}\frac{\mathrm{d}^2\alpha_\nu}{\pi}F_-^{(2)}(\alpha_\nu;\,t/N)|\alpha_\nu\rangle\langle\alpha_\nu|\right)|\alpha'\rangle\,. \quad (2.42)$$

Die beiden Sonderfälle (2.33) bzw. (2.34) ergeben sich, wenn man für $\hat{F}^{(2)}$ bzw. $\hat{F}^{(1)}$ den Einsoperator $\mathbb{1}$ wählt.

In [17] wurde der Fall $\hat{F}^{(1)} = \exp(-\beta\,x\,\hat{H})$, $\hat{F}^{(2)} = \exp(-\beta(1-x)\,\hat{H})$, $0 \leq x \leq 1$ für den Dichteoperator des harmonischen Oszillators diskutiert.

Die üblichen Funktionalintegralformulierungen mit kohärenten Zuständen [40, 73] benutzen

$$F_+(\alpha,\alpha';t) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,tH_+(\alpha,\alpha')}$$

in Gleichung (2.40a).

Möchte man die Zeitentwicklung eines Zustandes $|\Psi(t)\rangle$ berechnen, so kann dies näherungsweise durch

$$|\Psi(t/N)\rangle \approx \int\limits_{\mathbb{C}}\frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\pi}F_-(\alpha;\,t/N)\,|\alpha\rangle\langle\alpha|\Psi(t=0)\rangle \quad (2.43)$$

– oder entsprechend für die anderen Funktionalintegralformulierungen – geschehen.

2.3 Der Integralkern

In allen obigen Funktionalintegraldefinitionen tritt im Integranden ein Faktor $K(\alpha,\alpha') = \langle\alpha|\alpha'\rangle$ auf. Hier soll der durch diesen Integralkern definierte Operator $\hat{K}$ genauer betrachtet werden.

Definition 2.4. *Der Operator*

$$\hat{K} : \mathsf{L}^2(\mathbb{C}) \to \mathsf{L}^2(\mathbb{C}), \quad f \mapsto \hat{K}\,f$$

sei definiert durch

$$\hat{K}f(\alpha) := \int\limits_{\mathbb{C}}\frac{\mathrm{d}^2\alpha'}{\pi}\,K(\alpha,\alpha')\,f(\alpha')\,. \quad (2.44)$$

Weiterhin werde das Skalarprodukt von $\mathsf{L}^2(\mathbb{C})$ *mit* $(\,.\,,\,.\,)$ *bezeichnet*

$$(\,.\,,\,.\,) : \mathsf{L}^2(\mathbb{C}) \times \mathsf{L}^2(\mathbb{C}) \to \mathbb{C}, \quad (f,g) \mapsto \int\limits_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\pi} f^*(\alpha)\, g(\alpha)\,. \tag{2.45}$$

$\hat{K}$ ist für jedes $f, g \in \mathsf{L}^2(\mathbb{C})$ definiert

$$\begin{aligned}\left(\hat{K}f,\, \hat{K}g\right) &= \int\limits_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\pi} \left(\int\limits_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha'}{\pi} \langle\alpha|\alpha'\rangle f(\alpha')\right)^* \left(\int\limits_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha''}{\pi} \langle\alpha|\alpha''\rangle g(\alpha'')\right) \\ &= \iint\limits_{\mathbb{C}^2} \frac{\mathrm{d}^2\alpha'\, \mathrm{d}^2\alpha''}{\pi^2}\, f^*(\alpha')g(\alpha'') \underbrace{\int\limits_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\pi} \langle\alpha'|\alpha\rangle\langle\alpha|\alpha''\rangle}_{\langle\alpha'|\alpha''\rangle} = \left(f,\, \hat{K}g\right)\,.\end{aligned}$$

Hieraus folgt zum einen, dass $\|\hat{K}f\| \leq \|f\|$ gilt und $\hat{K}$ somit wohldefiniert ist, und zum anderen folgt, dass $\hat{K}$ eine Orthogonalprojektion ist und deshalb höchstens die Eigenwerte 0 und 1 besitzt.

Im Folgenden soll der Bildbereich von $\hat{K}$ genauer untersucht werden. Zu diesem Zweck betrachte man für ein $f \in \mathsf{L}^2(\mathbb{C})$ die Funktion

$$\tilde{f}(\alpha) := \mathrm{e}^{+\frac{|\alpha|^2}{2}} \int\limits_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha'}{\pi} \langle\alpha^*|\alpha'\rangle\, f(\alpha') = \mathrm{e}^{+\frac{|\alpha|^2}{2}} (\hat{K}f)(\alpha^*)$$

Für diese Funktion kann gezeigt werden, dass sie eine ganze Funktion ist:

Es ist zu beweisen, dass für alle $\alpha \in \mathbb{C}$ die partielle Ableitung nach α^* verschwindet

$$\frac{\partial \tilde{f}(\alpha)}{\partial \alpha^*} = \frac{\partial}{\partial \alpha^*} \int\limits_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha'}{\pi} \mathrm{e}^{+\alpha\alpha' - |\alpha'|^2/2} f(\alpha') = \int\limits_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha'}{\pi} \underbrace{\frac{\partial}{\partial \alpha^*} \mathrm{e}^{+\alpha\alpha' - |\alpha'|^2/2}}_{=0} f(\alpha') = 0$$

wobei das Vertauschen von Differentiation nach α^* und Integration nach α' wegen des Differentiations-Lemmas aus der Integrationstheorie erlaubt ist [9], d. h. $\tilde{f}(\alpha)$ ist auf $\mathbb{C}$ holomorph. q.e.d.

Dies führt zur Definition einer Funktionenmenge

$$\tilde{\mathcal{F}} := \left\{ f \in \mathcal{O}(\mathbb{C}) \,\middle|\, \int\limits_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\pi} \mathrm{e}^{-|\alpha|^2} |f(\alpha)|^2 < +\infty \right\}, \tag{2.46}$$

zusammen mit dem Skalarprodukt

$$\langle f, g\rangle := \int\limits_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\pi} \mathrm{e}^{-|\alpha|^2} f^*(\alpha)\, g(\alpha) \tag{2.47}$$

ist $\tilde{\mathcal{F}}$ ein Hilbert-Raum [8].

An Stelle von $\tilde{\mathcal{F}}$ kann man auch den Raum

$$\mathcal{F} := \left\{ \mathrm{e}^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} f(\alpha) \,\middle|\, f \in \tilde{\mathcal{F}} \right\}$$

mit dem kanonischen Skalarprodukt betrachten. Es gilt offensichtlich $\mathcal{F} \subset \mathsf{L}^2(\mathbb{C})$ und da die Elemente aus $\mathcal{F}$ durch $\hat{K}$ auf sich abgebildet werden, ist $\hat{K}\mathsf{L}^2(\mathbb{C}) = \mathcal{F}$. Dies hat zur Folge, dass ein Element $|\psi\rangle$ des Hilbert-Raumes $\mathcal{H}(\cong \mathsf{L}^2(\mathbb{R}))$ durch eine Funktion $f(\alpha) := \langle\alpha|\psi\rangle \in \mathcal{F}$ dargestellt werden kann [8] und diese Darstellung ist sogar eindeutig. In der Literatur wird diese Darstellung von $\mathcal{H}$ *Fock-Bargmann-Darstellung* genannt [67]. Außerdem repräsentiert jede Funktion $0 \not\equiv f(\alpha) \in \mathsf{L}^2(\mathbb{C})$ einen Zustand $|\psi\rangle = \int\limits_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\pi} |\alpha\rangle\, f(\alpha)$.

Da $\mathcal{F} \subsetneq \mathsf{L}^2(\mathbb{C})$ ist, gibt es verschiedene Funktionen aus $\mathsf{L}^2(\mathbb{C})$, die den gleichen Zustand darstellen (und sich nicht nur um einen Vorfaktor unterscheiden); dies ist nicht überraschend, da $\mathsf{L}^2(\mathbb{C})$ bedeutend größer als der (natürliche) Hilbert-Raum $\mathsf{L}^2(\mathbb{R})$ ist. Wenn man für alle Betrachtungen den $\mathsf{L}^2(\mathbb{C})$ zugrunde legt, benutzt man – was die Darstellung der Elemente von $\mathcal{H}$ angeht – einen unnötig großen Vektorraum: Die Teilmenge $\mathcal{F}$ würde reichen. Bei der Zustandspropagation wird jedoch ein größerer Vektorraum als $\mathcal{F}$ benötigt, da (z. B.) in Gleichung (2.43) die Funktion $F_{-}(\alpha;\, t/N)\,\langle\alpha|\psi\rangle$, die den neuen Zustand $|\Psi(t/N)\rangle$ darstellt, im Allgemeinen nicht holomorph ist. Der Operator projiziert nun diese Elemente wieder in $\mathcal{F}$ hinein. Vergleicht man die Mächtigkeit der Menge $\mathcal{F}$ und $\mathsf{L}^2(\mathbb{C}) - \mathcal{F}$ ist eine magere Teilmenge des Hilbert-Raumes $\mathsf{L}^2(\mathbb{C})$ – so wird klar, dass $\hat{K}$ „fast alles“ auf den Nullvektor abbildet.

2.4 Reduktion auf Hilbert-Räume endlicher Dimension

Bei der numerischen Auswertung der Funktionalintegrale beschränkt man sich immer auf einen endlichdimensionalen Teilraum $\mathcal{U}_d = \hat{P}_d\mathcal{H}$ (mit der Dimension d) des zugrunde liegenden unendlichdimensionalen Hilbert-Raumes $\mathcal{H}$ und arbeitet mit dem auf diesen Teilraum eingeschränkten Hamilton-Operator $\hat{H}_d := \hat{P}_d\hat{H}\hat{P}_d$. Für diesen wird eine Approximation $\hat{U}_d^{(N)}(t)$ des Zeitentwicklungsoperators $\hat{U}_d(t) = \exp(-\mathrm{i}\, t\, \hat{H}_d/\hbar)$ bestimmt. Diese Approximation hängt ihrerseits von einem Parameter N ab. Man fordert von der Approximation

$$\lim_{N\to\infty} \hat{U}_d^{(N)}(t) = \hat{U}_d(t) \tag{2.48}$$

– andernfalls wäre es eine schlechte Approximation.

Eine wünschenswerte Eigenschaft von $U_d^{(N)}(t)$ wäre nun die Konvergenz gegen den Zeitentwicklungsoperator $\hat{U}(t)$ unabhängig davon, wie der doppelte Grenzübergang $d, N \to \infty$ durchgeführt wird. Allgemein wird dieses Ziel schwer zu erreichen sein, der Grund hierfür wird am Ende dieses Abschnitts näher erläutert. Im Folgenden sollen die beiden in Abbildung 2.1 angedeuteten Möglichkeiten, den Grenzübergang durchzuführen, diskutiert werden.

$$
\begin{tikzcd}
\hat{U}_d^{(N)}(t) \arrow[r, "N\to\infty"'] \arrow[d, "d\to\infty"'] & \hat{U}_d(t) \arrow[d, "d\to\infty"] \\
\hat{U}_\infty^{(N)}(t) \arrow[r, "N\to\infty"'] & \hat{U}(t)
\end{tikzcd}
$$

Abbildung 2.1: Verschiedene Möglichkeiten, den doppelten Grenzübergang vom approximativen Propagator $\hat{U}_d^{(N)}(t)$ in d Dimensionen zum gesuchten $\hat{U}$ auszuführen.

In endlichen Dimensionen ist der Propagator einfach durch die Potenzreihe

$$\hat{U}_d(t) = \exp(-\mathrm{i}\, t\, \hat{H}_d/\hbar) := \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-\mathrm{i}\, t/\hbar)^\nu}{\nu!} \hat{H}_d^\nu \tag{2.49}$$

gegeben. In Satz B.1 wird die verallgemeinerte Trotter-Formel (Chernoff-Formel) (2.32) für beschränkte Operatoren bewiesen. Dies erlaubt eine weniger restriktive operatorwertige Funktion $\hat{F}(t)$, ist aber dann nur noch für beschränkte Operatoren, also insbesondere endlichdimensionale Operatoren $\hat{H}_d$, gültig. Mit diesem Satz ist – für geeignete $\hat{F}(t)$ – die Konvergenz von $U_d^{(N)}(t)$ bei fester Dimension d sichergestellt. Sei $\hat{F}_d(t)$ eine Funktion mit den notwendigen Eigenschaften aus Satz B.1, dann gilt mit

$$\hat{U}_d^{(N)}(t) := \hat{F}_d^N(t/N) \quad \text{für } N \in \mathbb{N}$$

die gewünschte Konvergenz (2.48).

Der Grenzübergang $d \to \infty$ ist für Vektoren $|\psi\rangle$ aus einer dichten Teilmenge von $\mathcal{H}$ ebenfalls gewährleistet. Der Einfachheit halber sei für die Unterräume $\mathcal{U}_d \subset \mathcal{U}_{d+1}$ angenommen und $\mathcal{U}_\infty := \cup_d \mathcal{U}_d$ sei dicht in $\mathcal{H}$. Dann gilt

$$\forall\, |\psi\rangle \in \mathcal{U}_\infty : \lim_{d\to\infty} \hat{U}_d(t)|\psi\rangle = \hat{U}(t)|\psi\rangle\,.$$

Der doppelte Grenzübergang in der Form

$$\lim_{d\to\infty} \left(\lim_{N\to\infty} \hat{U}_d^{(N)}(t) \right) = \hat{U}(t)$$

bereitet also keine Probleme.

Das Vertauschen der Grenzübergänge kann jedoch zu Problemen führen. Als Beispiel soll hier der Hamilton-Operator

$$\hat{H} = (\hat{a}^\dagger)^3 + \hat{a}^3 \tag{2.50}$$

mit den üblichen Erzeugern und Vernichtern $\hat{a}^\dagger$ bzw. $\hat{a}$ betrachtet werden. Dieser Operator angewandt auf einen Eigenzustand $|n\rangle$ des harmonischen Ozillators ergibt

$$\hat{H}|n\rangle = \sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)}\,|n+3\rangle + \sqrt{n(n-1)(n-2)}\,|n-3\rangle\,.$$

Als operatorwertige Funktionen $\hat{F}_d(t)$ werden (für jedes $d \in \mathbb{N}$)

$$\hat{F}_d(t) = \mathbb{1} - \mathrm{i}\,t\hat{H}_d$$

genommen. Für endliches d erfüllen diese $\hat{F}_d(t)$ die Voraussetzung von Satz B.1. Die d-dimensionalen Unterräume $\mathcal{U}_d$ seien die durch die ersten d Eigenzustände des harmonischen Oszillators aufgespannten Vektorräume. Der Operator $\hat{F}(t) := \mathbb{1} - \mathrm{i}\,t\hat{H}$ ist für alle $|n\rangle$ definiert. Für den zweiten durchzuführenden Limes $N \to \infty$ ergibt sich jedoch für einen Zustand $|n\rangle$ und für $t > 0$

$$\begin{aligned} \|\hat{F}^N(t/N)|n\rangle\|^2 &\geq |\langle n+3N|\hat{F}^N(t/N)|n\rangle|^2 \qquad \text{(Cauchy-Schwarz'sche Ungleichung)} \\ &= \left| \left(\frac{\mathrm{i}\,t}{N}\right)^N \prod_{\nu=1}^{3N} \sqrt{n+\nu} \right|^2 = \prod_{\nu=N+1}^{3N} \underbrace{\left(\frac{n+\nu}{N}\right)}_{\geq 1} \prod_{\nu=1}^{N} t^2(n+\nu) \geq \prod_{\nu=1}^{N} t^2\nu \xrightarrow[N\to\infty]{} \infty\,. \end{aligned}$$

Das letzte Produkt konvergiert nicht für $N \to \infty$ – der „letzte“ Faktor (t^2N) wächst beliebig an – und damit konvergiert $\hat{F}(t/N)|n\rangle$ ebenfalls nicht.

Möchte man die Ergebnisse der numerischen Rechnung verbessern, so muss man sowohl die Dimension d des Hilbert-Raumes erhöhen als auch den Zeitschritt t/N verkleinern – das Vergrößern des Hilbert-Raumes allein garantiert noch keine genaueren numerischen Ergebnisse.

2.5 Dichtematrixpropagation

Bisher wurde nur die Zeitentwicklung von reinen Zuständen betrachtet. Die Funktionalintegraldarstellung des Propagators $\hat{U}(t) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,t\hat{H}/\hbar}$ lässt sich aber leicht auf die Berechnung der Zeitentwicklung eines Dichteoperators $\hat{\varrho}(t)$ nach der Liouville-von-Neumann-Gleichung

$$\mathrm{i}\,\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\hat{\varrho}(t) = [\hat{H},\, \hat{\varrho}(t)] \tag{2.51}$$

anwenden. Das zeitliche Verhalten von $\hat{\varrho}$ ist nämlich gegeben durch

$$\hat{\varrho}(t) = \hat{U}(t)\,\hat{\varrho}(t=0)\,\hat{U}^\dagger(t)\,. \tag{2.52}$$

Der Vorteil der Behandlung mittels kohärenter Zustände ist der, dass für die Berechnung von Erwartungswerten einer Observablen $\hat{O}$ die Diagonale $\langle\alpha|\hat{\varrho}|\alpha\rangle$ des Dichteoperators ausreicht – sofern man das antinormalgeordnete Symbol $O_-(\alpha)$ von $\hat{O}$ kennt. Der Erwartungswert ist allgemein durch $\langle\hat{O}\rangle = \operatorname{tr}\hat{\varrho}\hat{O}$ gegeben. Für die Spurbildung kann man kohärente Zustände zu Hilfe nehmen

$$\begin{aligned}\langle\hat{O}\rangle &= \int\limits_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\pi} \int\limits_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha'}{\pi} \langle\alpha|\hat{\varrho}|\alpha'\rangle\langle\alpha'|O_-(\alpha')|\alpha\rangle \\ &= \int\limits_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha'}{\pi} \langle\alpha'|\hat{\varrho} \underbrace{\int\limits_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\pi} |\alpha\rangle\langle\alpha|}_{\mathbb{1}} O_-(\alpha')|\alpha'\rangle\,.\end{aligned}$$

Also:

$$\langle\hat{O}\rangle = \int\limits_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\pi} \langle\alpha|\hat{\varrho}|\alpha\rangle\, O_-(\alpha)\,. \tag{2.53}$$

Bei der entsprechenden Berechnung mittels eines anderen Vektorsystems benötigt man in der Regel auch die Nichtdiagonalelemente.

Zum Beispiel gilt mit den Ortseigenzuständen $|x\rangle$

$$\langle\hat{O}\rangle = \int\limits_{\mathbb{R}} \mathrm{d}x \int\limits_{\mathbb{R}} \mathrm{d}x'\ \langle x|\hat{\varrho}|x'\rangle\langle x'|\hat{O}|x\rangle\,.$$

Die Anzahl der zu berechnenden Integrale ist jeweils die gleiche: In beiden Fällen müssen zwei reelle Integrationen ausgeführt werden.

Nachdem man erkannt hat, dass die Berechnung von Erwartungswerten nur die Diagonalelemente benötigt, liegt es nahe, für die gesamte Zeitentwicklung nur diese zu benutzen. Diese Idee geht davon aus, dass der Dichte*operator* $\hat{\varrho}(t)$ durch sein Anti-Wick-Symbol $\varrho_-(\alpha;\,t)$ dargestellt werden kann. Verfolgt man diese Idee weiter, so erkennt man jedoch, dass die Zeitentwicklung mittels Gleichung (2.52) Nichtdiagonalelemente nötig macht; mit der Antinormalform von $\hat{U}$ ergibt sich

$$\hat{\varrho}(t) = \iiint\limits_{\mathbb{C}^3} \frac{\mathrm{d}^2\alpha'\,\mathrm{d}^2\alpha\,\mathrm{d}^2\alpha''}{\pi^3}\, |\alpha'\rangle\langle\alpha'|\alpha\rangle\, U_-(\alpha';\,t)\varrho_-(\alpha;t=0)\, U_-^*(\alpha'';\,t)\,\langle\alpha|\alpha''\rangle\langle\alpha''|\,, \tag{2.54}$$

und die Diagonalform ist verlorengegangen, da links im Integranden α' und rechts α'' steht.

Kapitel 3

Numerische Funktionalintegration

In diesem Kapitel wird die numerische Umsetzung der in Abschnitt 2.2 eingeführten Funktionalintegrale beschrieben. Die Definitionen der Funktionalintegrale (Gl. 2.40) erfordern die Berechnung von unendlich vielen Integralen. Im Allgemeinen lässt sich jedoch schon eine einzige Integration nicht analytisch durchführen. Man ist also auf approximative Methoden, wie zum Beispiel numerische Auswertung, angewiesen. Da man sich bei der numerischen Integration auf endlich viele Quadraturen beschränken muss, lässt man auch den Grenzübergang $N \to \infty$ fallen und begnügt sich mit hinreichend großen N. Die numerischen Quadraturverfahren lassen sich grob unterteilen in deterministische Methoden und Monte-Carlo-Verfahren. Monte-Carlo-Quadraturverfahren sind besonders geeignet für hochdimensionale Integrale, also genau den Fall, der hier vorliegt. Betrachtet man die Integrationen in den Gleichungen (2.40) genauer, so stellt man jedoch fest, dass der Integrand in ein Produkt von Funktionen zerfällt, die jeweils nur noch von zwei (komplexen) Integrationsvariablen abhängen. Diese Tatsache ist der Anlass das hochdimensionale Integral dennoch mit einem deterministischen Quadraturverfahren zu behandeln. Am Ende des Kapitels werden noch andere gängige Propagationsverfahren vorgestellt.

3.1 Quadraturformeln

Zunächst wird die Quadratur für eine reellwertige Funktion einer reellen Veränderlichen betrachtet. Generell sind Quadraturformeln von dem Typ

$$Q(f; a, b) := \sum_{j=1}^{M} w_j \, f(x_j) \,, \tag{3.1}$$

d. h. die Funktion $f(x)$ wird an M Stellen x_j ausgewertet, mit einem Gewicht w_j multipliziert und aufsummiert. Die Hoffnung ist, dass man die Stützstellen und Gewichte so wählen kann, dass für eine möglichst große Menge von Funktionen die Quadraturformel den Wert des bestimmten Integrals gut approximiert $Q(f; a, b) \approx \int_a^b f(x)\,\mathrm{d}x$.

Die einfachste Quadraturformel benutzt äquidistant über das Intervall $[a, b]$ verteilte

Stützstellen x_j mit Gewichten $w_j = (b-a)/M$. Allgemeiner bestimmt man die x_j und w_j so, dass die Quadraturformel für einige Funktionen $p_k(x)$ die exakten Werte des Integrals wiedergibt. Gibt man weder die Position der Stützstellen x_j noch die Gewichte w_j vor, so hat man $2M$ Unbekannte, und benötigt zu deren Bestimmung $2M$ Gleichungen der Form

$$Q(p_k(x); a, b) \stackrel{!}{=} \int\limits_a^b p_k(x)\,\mathrm{d}x \qquad (k = 1, \ldots, 2M)\,. \tag{3.2}$$

In dieser allgemeinen Formulierung nennt man das Verfahren *Gauß-Quadratur.* Da die Stützstellen in den Funktionen $p_k(x)$ auftreten, ist das Gleichungssystem im Allgemeinen nichtlinear. Gibt man die Stützstellen x_j jedoch vor, erhält man ein lineares Gleichungssystem.

Um eine komplexe Integration auszuführen, werden zwei reelle Integrationen durchgeführt

$$\int\limits_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\pi} f(\alpha) = \iint\limits_{\mathbb{R}^2} f(x + \mathrm{i}\,y)\,\mathrm{d}x\mathrm{d}y \approx \sum_{k=1}^{M}\sum_{l=1}^{M} f(x_k + \mathrm{i}\,x_l)\,w_k w_l \equiv \sum_{k=1}^{M^2} f(\alpha_k)\,w'_k\,. \tag{3.3}$$

Unabhängig von der Art der gewählten Quadraturformel lässt sich folgendes allgemeine Verfahren entwickeln: Die N Integrationen zerfallen in einzelne Integrationen der Form

$$F(\alpha', \alpha'') = \int\limits_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\pi} f(\alpha', \alpha)\, f(\alpha, \alpha'')\,,$$

d. h. für eine Integration werden lediglich zwei Faktoren benötigt. Das obige Integral lässt sich wie folgt approximieren

$$F(\alpha', \alpha'') = \int\limits_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\pi} f(\alpha', \alpha)\, f(\alpha, \alpha'') \approx \sum_{k=1}^{M^2} w_k\, f(\alpha', \alpha_k)\, f(\alpha_k, \alpha'')\,.$$

Diskretisiert man zusätzlich die Argumente $\alpha'(\to\ \alpha_j)$ und $\alpha''(\to\ \alpha_l)$ und multipliziert beide Seiten mit den Faktoren $\sqrt{w_j}$ und $\sqrt{w_l}$, so erkennt man, dass die Quadratur auf eine Matrizenmultiplikation zurückgeführt wurde

$$\sqrt{w_j}\, F(\alpha_j, \alpha_l)\, \sqrt{w_l} = \sum_{k=1}^{M^2} \sqrt{w_j}\, f(\alpha_j, \alpha_k)\sqrt{w_k}\, \sqrt{w_k} f(\alpha_k, \alpha_l)\sqrt{w_l}\,. \tag{3.4}$$

Definiert man folgendermaßen eine Matrix $(\boldsymbol{F}_{kl})$

$$\boldsymbol{F}_{kl} := \sqrt{w_k} f(\alpha_k, \alpha_l)\sqrt{w_l}\,, \tag{3.5}$$

so lässt sich Gleichung (3.4) auch als

$$\sqrt{w_j}\, F(\alpha_j, \alpha_l)\, \sqrt{w_l} = \boldsymbol{F}_{jk} \cdot \boldsymbol{F}_{kl}$$

schreiben.

Die Reduktion des numerischen Quadraturverfahrens auf eine Matrizenmultiplikation hat den wesentlichen Vorteil, dass dieses dann iteriert werden kann: Hat man n Integrationen durchgeführt und dadurch eine Matrix $\boldsymbol{F}'$ erhalten, so werden durch das Quadrieren dieser Matrix de facto n weitere Quadraturen ausgeführt. Ist das N in einer der Gleichungen aus (2.40) (ohne Grenzübergang) eine Zweierpotenz, dann reichen $\log_2 N$ Matrizenmultiplikationen aus, um diese N Integrale approximativ zu berechnen.

3.2 Die Zeitentwicklung eines Zustandes

Ein wichtiges Anwendungsgebiet der Funktionalintegration betrifft die Zeitentwicklung eines Anfangzustandes $|\psi\rangle$ unter dem Einfluss eines Hamilton-Operators $\hat{H}$. Die Zeitentwicklung $|\Psi(t)\rangle$ wird beschrieben durch die Schrödinger-Gleichung

$$\mathrm{i}\,\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\Psi(t)\rangle = \hat{H}|\Psi(t)\rangle\,. \tag{3.6}$$

Die Lösung lässt sich (formal) angeben, wenn man in die Funktionalintegralformulierung den Anfangszustand $|\psi\rangle$ einfügt

$$\langle\alpha|\Psi(t)\rangle = \int\limits_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha'}{\pi}\langle\alpha|\mathrm{e}^{\,-\mathrm{i}\,t\,\hat{H}/\hbar}|\alpha'\rangle\langle\alpha'|\psi\rangle\,. \tag{3.7}$$

Der erste Faktor im Integranden $\langle\alpha|\mathrm{e}^{\,-\mathrm{i}\,t\,\hat{H}/\hbar}|\alpha'\rangle$ wird mittels einer der Funktionalintegralformulierungen (2.40) dargestellt und mit Hilfe des Quadraturverfahrens aus Abschnitt 3.1 durch ein Matrizenprodukt approximiert. Die Matrix $\boldsymbol{F}$ aus Gleichung (3.5) wird im Folgenden als *Propagationsmatrix* $\boldsymbol{U}$ bezeichnet und durch eine der vier Matrizen

$$\boldsymbol{U}^{+}_{kl} := \sqrt{w_k}\,\langle\alpha_k|\alpha_l\rangle\,\sqrt{w_l}\,F_{+}(\alpha_k,\alpha_l;\,\Delta t) \tag{3.8a}$$
$$\boldsymbol{U}^{-}_{kl} := \sqrt{w_k}\,\langle\alpha_k|\alpha_l\rangle\,\sqrt{w_l}\,F_{-}(\alpha_k;\,\Delta t) \tag{3.8b}$$
$$\boldsymbol{U}^{\mathrm{s}+}_{kl} := \sqrt{w_k}\,\langle\alpha_k|\alpha_l\,\mathrm{e}^{\,-\mathrm{i}\,\omega_0\,\Delta t}\rangle\,\sqrt{w_l}\,G_{+}(\alpha_k,\alpha_l\,\mathrm{e}^{\,-\mathrm{i}\,\omega_0\,\Delta t};\,\Delta t) \tag{3.8c}$$
$$\boldsymbol{U}^{\mathrm{s}-}_{kl} := \sqrt{w_k}\,\langle\alpha_k\,\mathrm{e}^{\,+\mathrm{i}\,\omega_0\,\Delta t/2}|\alpha_l\,\mathrm{e}^{\,-\mathrm{i}\,\omega_0\,\Delta t/2}\rangle\,\sqrt{w_l}\,G_{-}(\alpha_k;\,\Delta t) \tag{3.8d}$$

definiert. Die Propagationszeit Δt wird als *elementarer Zeitschritt* bezeichnet und entspricht dem t/N aus (2.40).

Für die Numerik der Zeitentwicklung eines Zustands $|\psi\rangle$ bedeutet dies, dass man diesen ebenfalls diskretisiert und durch einen Vektor $\boldsymbol{v}$ mit den Komponenten $v_k = \sqrt{w_k}\langle\alpha_k|\psi\rangle$ darstellt. Den um einen Zeitschritt propagierten Zustand $|\Psi(\Delta t)\rangle \,\hat{=}\, \boldsymbol{v}'$ erhält man als Ergebnis einer Matrix-Vektor-Multiplikation $\boldsymbol{v}' = \boldsymbol{U}\cdot\boldsymbol{v}$ – dies ist die diskretisierte Form von Gleichung (2.43).

3.3 Der diskrete Propagator

Die Propagationsmatrix $\boldsymbol{U}$ (Gl. 3.8) kann auch als Näherung eines anderen Propagators interpretiert werden: Hat man zu einem gegebenen Hilbert-Raum $\mathcal{H}$ ein vollständiges und abzählbares System von Vektoren $\mathcal{S} = \{|\nu\rangle|\nu\in\mathbb{N}\}$, dann lässt sich mit diesen Vektoren der Einsoperator $\mathbb{1}$ darstellen

$$\mathbb{1} = \sum_{\nu,\nu'} a_{\nu\nu'}|\nu\rangle\langle\nu'| \quad \text{mit } a_{\nu\nu'}\in\mathbb{C}.$$

Für den Fall, dass $\mathcal{S}$ eine Orthonormalbasis ist, vereinfacht sich die Darstellung des Einsoperators auf $\mathbb{1} = \sum_\nu |\nu\rangle\langle\nu|$. Dieser Fall liegt zum Beispiel vor, wenn man die (normierten) Eigenzustände des harmonischen Oszillators benutzt. Wählt man $\mathcal{S}$ jedoch aus der Menge der kohärenten Zustände, so sind zwei Elemente aus $\mathcal{S}$ nie orthogonal zueinander (vgl. Gl. 2.8). Insbesondere bleibt man im allgemeinen auf die Doppelsumme angewiesen. Dennoch ist es sinnvoll einen Operator der Form

$$\hat{Z} := \sum_{k=1}^{\infty} a_k |\alpha_k\rangle\langle\alpha_k| \tag{3.9}$$

zu betrachten, wobei die $\alpha_k \in \mathbb{C}$ so gewählt werden, dass $\mathcal{S} = \{|\alpha_k\rangle | k \in \mathbb{N}\}$ vollständig ist. Hierfür gibt es verschiedene Möglichkeiten (siehe [67]), z. B. das von-Neumann-Gitter (Gl. 2.12) aus Abschnitt 2.1.1.

Zak [80] betrachtet allgemeiner Gitter mit einer „Gitterkonstanten“ $\Delta_n = \sqrt{\pi/n}$, $n \in \mathbb{N}$:[a]

$$G_\Delta := \{\alpha_{k,l} := \Delta\,(k + \mathrm{i}\,l) |\, k, l \in \mathbb{Z}\}\,. \tag{3.10}$$

Für $\Delta \le \sqrt{\pi}$ liegt ein übervollständiges System vor, für $\Delta > \sqrt{\pi}$ ist das System nicht vollständig. Die Aussage von Zak ist nun die, dass der Operator

$$\hat{Z}_\Delta := \frac{\Delta^2}{\pi} \sum_{r,s=-\infty}^{+\infty} |\alpha_{r,s}\rangle\langle\alpha_{r,s}| \tag{3.11}$$

für kleiner werdende Gitterkonstanten Δ_n gegen den Einsoperator konvergiert

$$\lim_{n\to\infty} \hat{Z}_{\Delta_n} = \mathbb{1}\,.$$

Genauer gibt es für den positiv semidefiniten Operator $\hat{Z}_\Delta$ zwei Zahlen, $A, B \ge 0$, sodass für alle $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ gilt

$$A\,\langle\psi|\psi\rangle \le \langle\psi|\hat{Z}_\Delta|\psi\rangle \le B\,\langle\psi|\psi\rangle\,. \tag{3.12}$$

A und B seien so gewählt, dass A immer die größte und B immer die kleinste solche Zahl ist. Für das von-Neumann-Gitter G_{vN} ist $A = 0$, d. h. der Operator $\hat{Z}_\Delta$ ist singulär [25]. Für $n \to \infty$ konvergieren A und B sehr schnell gegen 1 (und wegen der Ungleichung (3.12) konvergiert $\hat{Z}_{\Delta_n}$ gegen $\mathbb{1}$).

Für hinreichend kleine Δ hat man also eine gute Approximation des Einsoperators. Dies lässt analog zur Definition des normalgeordneten Funktionalintegrals (NCSPI) in Abschnitt 2.2 eine Approximation des Propagators $\langle\alpha|\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,t\,\hat{H}/\hbar}|\alpha'\rangle$ zu

$$\langle\alpha|\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,t\,\hat{H}/\hbar}|\alpha'\rangle \approx \lim_{N\to\infty} \langle\alpha| \left(\hat{F}(t/N)\right)^N \hat{Z}_\Delta|\alpha'\rangle\,. \tag{3.13}$$

[a] Zak beschränkt sich auf solche diskreten Δ's, da diese bestimmte Beweisschritte vereinfachen oder gar erst möglich machen. Eine Ausdehnung der Ergebnisse auf beliebige $\Delta < \sqrt{\pi}$ scheint plausibel, müsste aber bewiesen werden.

Beschränkt man sich in der Summe (3.11) auf endlich viele r und s, so erhält man unmittelbar die Propagationsmatrix $\boldsymbol{U}^{+}_{kl}$ aus (3.8a) – mit $w_k = \sqrt{\pi}$ und $\alpha_k \in G_\Delta$, d. h. ein äquidistantes Quadratgitter.

Aus der obigen Überlegung zu $\hat{Z}_{\Delta_n}$ lassen sich Mindestanforderungen für die Stützstellenverteilung folgern: Für die äquidistant verteilten Stützstellen muss die Gitterkonstante Δ kleiner als $\sqrt{\pi}$ sein. Für $\Delta = \sqrt{\pi}$ ist das System zwar vollständig, aber $\hat{Z}_\Delta$ weicht deutlich vom Einsoperator ab. Für $\Delta = \sqrt{\frac{\pi}{4}}$ ist nach Zak $A \geq 0.9925$ und $B \leq 1.0075$, also deutlich dichter am Einsoperator. Für die Beispiele in den folgenden Kapiteln wurde $\Delta = 0.59 \ldots 0.7$ (entsprechend $n = 9 \ldots 17$) benutzt.

3.4 Ein konkreter Propagator

Die Funktionen $F_\pm$ (bzw. $G_\pm$) aus den Gleichungen (3.8) wurden bisher noch nicht genauer spezifiziert. Um dies zu tun, müssen zunächst $\hat{F}$ (bzw. $\hat{G}$) aus Abschnitt 2.2 genauer angegeben werden. In dieser Arbeit wird durchgängig

$$\hat{F}(t) := \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}\,t}{2\hbar}\hat{H}_0}\,\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}\,t}{\hbar}\hat{H}_\mathrm{I}}\,\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}\,t}{2\hbar}\hat{H}_0} \tag{3.14a}$$

d. h.
$$\hat{G}(t) := \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}\,t}{\hbar}\hat{H}_\mathrm{I}} \tag{3.14b}$$

mit
$$\hat{H}_\mathrm{I} := \hat{H} - \hat{H}_0 \tag{3.14c}$$

benutzt. Nun wäre es im Sinne der Definitionen (3.8) für $\hat{G}$ das zugehörige Wick- bzw. Anti-Wick-Symbol zu nehmen. Jedoch wird man nur in Ausnahmefällen $(\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}\,t}{\hbar}\hat{H}_\mathrm{I}})_-(\alpha;\,\Delta t)$ bzw. $(\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}\,t}{\hbar}\hat{H}_\mathrm{I}})_+(\alpha,\alpha';\,\Delta t)$ berechnen können. Deshalb wird an dieser Stelle eine weitere Approximation durchgeführt: Als Funktionen $G_\pm$ werden das Wick- bzw. Anti-Wick-Symbol der (formalen) Potenzreihenentwicklung von $\hat{G}$

$$\hat{E}(t) := \sum_{\nu=0}^{n_0} \frac{(-\mathrm{i}\,t)^\nu}{\nu!}\hat{H}_\mathrm{I}^\nu\,, \quad n_0 \in \mathbb{N}, \tag{3.15}$$

benutzt

$$E_+(\alpha,\alpha';\,\Delta t) = \sum_{\nu=0}^{n_0} \frac{(-\mathrm{i}\,t)^\nu}{\nu!}(\hat{H}_\mathrm{I}^\nu)_+(\alpha,\alpha';\,\Delta t) \tag{3.16a}$$

$$E_-(\alpha;\,\Delta t) = \sum_{\nu=0}^{n_0} \frac{(-\mathrm{i}\,t)^\nu}{\nu!}(\hat{H}_\mathrm{I}^\nu)_-(\alpha;\,\Delta t)\,. \tag{3.16b}$$

Bemerkung: Man kann nicht direkt den Operator $\hat{E}$ an Stelle von $\hat{G}$ in die Funktionalintegraldefinition (2.40c) oder (2.40d) einsetzen, da dieser Operator keine Kontraktion ist und somit nicht die Voraussetzung (2.31c) des Satzes 2.1 erfüllt.

Somit wird als Propagationsmatrix $\boldsymbol{U}$ entweder

$$\boldsymbol{U}_{kl} := \sqrt{w_k}\,\langle \alpha_k\,\mathrm{e}^{+\mathrm{i}\,\omega_0\,\Delta t/2} | \alpha_l\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\omega_0\,\Delta t/2}\rangle\,\sqrt{w_l}\,E_+(\alpha_k,\alpha_l\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\omega_0\,\Delta t};\,\Delta t) \tag{3.17a}$$

oder

$$\boldsymbol{U}_{kl} := \sqrt{w_k}\,\langle \alpha_k\, \mathrm{e}^{+\mathrm{i}\,\omega_0\,\Delta t/2} | \alpha_l\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\omega_0\,\Delta t/2}\rangle \sqrt{w_l}\, E_-(\alpha_k;\ \Delta t) \tag{3.17b}$$

genommen. Die Form (3.17b) ermöglicht es, den Propagationsschritt in zwei Teile zu zerlegen:

1. Multiplikation des Vektors $\boldsymbol{v}$ mit einer Matrix

   $$K_{kl} = \sqrt{w_l}\,\langle \alpha\, \mathrm{e}^{+\mathrm{i}\,\omega_0\,t/2N} | \alpha'\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\omega_0\,t/2N}\rangle \sqrt{w_l}\,,$$

   die unabhängig ist von dem gerade betrachteten Hamilton-Operator. $\boldsymbol{K}$ ist im Wesentlichen die diskrete Variante des im Abschnitt 2.3 betrachteten Projektionsoperators $\hat{K}$. Bei einer Vektorlänge n sind n^2 Multiplikationen (und ebensoviele Additionen) auszuführen.

2. Komponentenweises Multiplizieren des Vektors $E_-(\alpha_k)$ mit dem im ersten Schritt berechneten Vektor v_k. Dies sind n Multiplikationen.

Diese Zweiteilung hat insbesondere für zeitabhängige Hamilton-Operatoren Vorteile, da sich die Zeitabhängigkeit nur in E_- widerspiegelt.

Für zeitunabhängige Hamilton-Operatoren kann man in beiden Fällen durch wiederholtes Quadrieren von $\boldsymbol{U}$ zu einem neuen Propagator $\boldsymbol{U}' := \boldsymbol{U}^{2^n}$ mit einer *effektiven Schrittweite* $\Delta t' = 2^n\,\Delta t$ gelangen; dies führt bei langen totalen Propagationszeiten zu einer Reduktion des Rechenaufwandes.

3.5 Wahl des Quadraturgitters

Um das oben beschriebenen Verfahren zur Wellenpaketpropagation direkt anwenden zu können müssen noch adäquate Stützstellen α_k und zugehörige Gewichte w_k gewählt werden. Auf der Suche nach geeigneten Tupeln $(\alpha_k,\, w_k)$ kann man sich an dem Integranden aus (2.43) orientieren

$$g(\alpha') = \int_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\pi} \langle \alpha' | \alpha\rangle\, \underbrace{F_-(\alpha;\ {}^{t}\!/\!_{N})\, \langle \alpha | \psi\rangle}_{f(\alpha)}\,. \tag{3.18}$$

Auf eine Funktion $f(\alpha)$ wird eine Integraltransformation angewandt um eine neue Funktion $g(\alpha')$ zu erhalten. Durch den Integralkern $(\alpha \equiv x + \mathrm{i}\ y)$

$$\langle \alpha | \alpha' \rangle \equiv \exp\left[-\frac{1}{2}(x-x')^2 - \frac{1}{2}(y-y')^2\right] \exp\left[\mathrm{i}\ (x\,y' - y\,x')\right] \tag{3.19}$$

werden zwei verschiedene Herangehensweisen aufgezeigt:

1. Man richtet sein Augenmerk auf den ersten Faktor und hat dann Integrale vom Typ $\int_{\mathbb{R}} \mathrm{d}x \exp(-x^2)\, f(x)$ zu berechnen; dies führt zur *Gauß-Hermite*-Quadratur (siehe nachfolgenden Unterabschnitt).

2. Man konzentriert sich auf den zweiten Faktor $\exp \mathrm{i}\,(x\,y' - y\,x')$ und hat dann zwei Fourier-Transformationen durchzuführen (Abschn. 3.5.2).

Im Folgenden werden diese beiden Möglichkeiten genauer betrachtet.

3.5.1 Gauß-Hermite-Quadratur

Die Abspaltung eines Gauß-Faktors $\exp -\frac{1}{2}(x-x')^2$ aus dem Integranden legt die Anwendung der Gauß-Hermite-Quadratur nahe, die speziell für die numerische Auswertung von Integralen des Typs

$$\int_{\mathbb{R}} \mathrm{d}x\, \mathrm{e}^{\,-x^2} f(x) \tag{3.20}$$

entwickelt wurde. Die Stützstellen x_r dieses Verfahrens sind die Nullstellen der Hermite-Polynome $H_n(x)$ und sie sind nicht äquidistant verteilt. Dieser Umstand macht es schwer möglich, für jedes gewünschte x'_s die Gauß-Hermite-Quadratur zu zentrieren; denn dann würden die Stützstellen $x_r^{(s)}$ von x'_s abhängen und man bräuchte entsprechend viele Funktionswerte $f(x_r^{(s)})$. Als Alternative bleibt das Abspalten eines Faktors $\mathrm{e}^{\,-x^2}$ im Integranden, was allerdings zur Folge hat, dass die Stützstellen mitunter – nämlich falls $|x'| \gg 0$ – schlecht verteilt sind und keine überragenden Quadraturergebnisse liefern.

3.5.2 Äquidistante Quadraturgitter

Die Auffassung, Gleichung (3.18) als zweifache Fourier-Transformation zu interpretieren, ermöglicht es, die Stützstellen $\alpha_k \equiv x_r + \mathrm{i}\; x_s$ und Gewichte w_k festzulegen. Bei der diskreten Fourier-Transformation werden M Datenpunkte $f(x_r)$ an M Stützstellen x_r auf M neue Datenpunkte $\tilde{f}(y_s)$ an den Stützstellen y_s transformiert. Sowohl die Stützstellen x_r als auch die y_s sind äquidistant verteilt. Es sei hier $x_r = -x_0 + \Delta x \cdot r$ und $y'_s = y'_0 + \Delta y' \cdot s$, $r, s = 0, \ldots, M-1$ mit $\Delta x = 2x_0/(M-1)$ und $\Delta y' = 2y_0/(M-1)$; während x_0 und y_0 unabhängig voneinander gewählt werden können, besteht zwischen Δx und $\Delta y'$ der Zusammenhang

$$\pi = \frac{M-1}{2} \Delta x\, \Delta y' \,. \tag{3.21}$$

Nun sollen die alten Gitterpunkte $x_s + \mathrm{i}\, y_r$ mit den neuen Gitterpunkten $x'_s + \mathrm{i}\, y'_r$ zusammenfallen, wofür $\Delta x = \Delta x'$ und $\Delta y = \Delta y'$ gelten muss. Damit folgt als Zusammenhang zwischen M, Δx und Δy

$$\pi = \frac{M-1}{2} \Delta x\, \Delta y \,. \tag{3.22}$$

Soll das Quadraturgitter quadratisch sein, muss $\Delta x = \Delta y$ gelten und es bleibt nur noch ein frei wählbarer Parameter übrig

$$\Delta x = \Delta y \equiv \Delta = \sqrt{\frac{2\pi}{M-1}}\,. \tag{3.23}$$

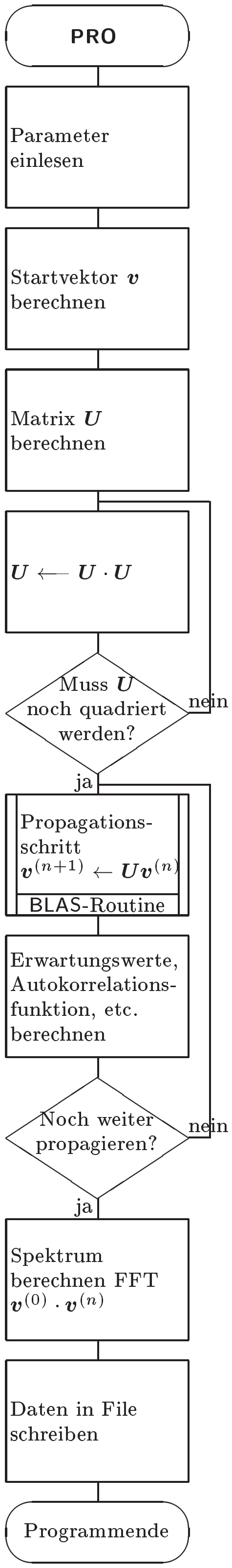
3.6 Das Programm

Das Programm **PRO** wurde in der Programmiersprache C++ geschrieben; für Vektor- und Matrizenoperationen wurden die BLAS-Routinen [3, 27] benutzt, die abhängig vom Hersteller auf den jeweiligen Rechner optimiert wurden und lineare, numerische Operationen schnell ausführen. Das Ablaufdiagramm ist in Abbildung 3.1 zu sehen.

Bemerkung: Es ist zweckmäßig Komponenten des Zustandsvektors $\boldsymbol{v}$, die kleiner als $\epsilon > 0$ sind, nach jedem Propagationsschritt auf Null zu setzen. Ebenso werden Matrixelemente $\langle \alpha_k | \alpha_l \rangle$, deren Betrag kleiner als ϵ ist, gleich Null gesetzt. Dadurch werden Multiplikationen gespart – eine Multiplikation mit Null muss nicht ausgeführt werden. In dieser Arbeit wird $\epsilon = 10^{-6}$ benutzt.

Das Programm wurde auf folgenden Rechnerarchitekturen (bzw. Betriebssystemen) eingesetzt:

- PC unter dem Betriebssystem Linux,
- IBM RISC System/6000™ und Power-PCs unter dem Betriebssystem AIX,
- DIGITAL™-Workstations unter dem Betriebssystem Digital UNIX V4.0B.



- Nach dem Start des Programms werden Parameter, wie
  - die Art des Potentials,
  - die elementare und die effektive Schrittweite (Δt und $\Delta t'$),
  - die Gittergröße M,
  - der Anfangszustand,
  - die Entwicklungsordnung n_0 und die Art der Entwicklung (normal oder antinormal),

  eingelesen.
- Danach wird der Startvektor $\boldsymbol{v}^{(0)}$ und
- die Propagationsmatrix $\boldsymbol{U}$ mit der elementaren Schrittweite Δt berechnet. Für Letzteres müssen die (Anti-)Wick-Symbole von Potenzen von $\hat{H}'$ ausgewertet werden.
- Dann wird die Matrix $\boldsymbol{U}$ wiederholt quadriert um eine effektive Schrittweite $\Delta t'$ zu erreichen.
- Jetzt kann die eigentliche Propagation des Zustands beginnen:
  - Der neue Zustand $\boldsymbol{v}^{(n)}$ wird durch Multiplikation mit $\boldsymbol{U}$ berechnet und
  - die zugehörigen Erwartungswerte ($\langle\hat{q}\rangle$, $\langle\hat{p}\rangle$, $\langle\hat{q}^2\rangle$, $\langle\hat{p}^2\rangle$, ...), die Norm ($\|\boldsymbol{v}^{(n)}\|$) des Zustands, die Autokorrelationsfunktion ($\boldsymbol{v}^{(0)} \cdot \boldsymbol{v}^{(n)}$) ausgewertet. Gegebenenfalls kann hier die aktuelle Wellenfunktion – z. B. im Ortsraum oder als Husimi-Dichte – in eine Datei geschrieben werden.
- Dies wird bis zur gewünschten Gesamtpropagationszeit wiederholt.
- Aus der Autokorrelationsfunktion wird durch eine schnelle Fourier-Transformation (FFT) (aus [69]) das Spektrum berechnet.
- Die berechneten Erwartungswerte werden formatiert in eine Datei ausgegeben.

Abbildung 3.1: Ablaufdiagramm des Programms **PRO**.

3.7 Andere deterministische Propagationsverfahren

3.7.1 Split-Operator-Methode

Die dem Verfahren aus Abschnitt 3.2 am meisten verwandte Methode ist die *Split-Operator*-Methode (SPO, z. B. [47, S. 69]). Hierbei wird der Propagator $\hat{U}(t) = \exp(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}t)$ mittels der Baker-Campbell-Hausdorff-Formel (A.16) in drei Teile aufgespalten

$$\hat{U}(t) = \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}\,t}{2\hbar}\hat{T}}\,\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}\,t}{\hbar}\hat{V}}\,\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}\,t}{2\hbar}\hat{T}}\,, \tag{3.24}$$

wobei der Hamilton-Operator $\hat{H}$ aus der kinetischen Energie $\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$ und der potentiellen Energie $\hat{V} = V(\hat{q})$ zusammengesetzt wird ($\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$). Diese Zerlegung hat den Vorteil, dass $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,t\,\hat{T}/2\hbar}$ diagonal in der Basis der Impulseigenzustände $|p\rangle$ ist, und entsprechend ist $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,t\,\hat{V}/\hbar}$ diagonal in der Basis der Ortseigenzustände $|x\rangle$. Für die Numerik bedeutet dies, dass der Vektor $v_i^{(x)}$, der den Zustand $|\psi\rangle$ in Ortseigenzuständen darstellt, komponentenweise mit $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,t\,V(x_i)/\hbar}$ multipliziert wird. Dann geht man in die Impulsraum-Basis über $v_i^{(x)} \curvearrowright v_i^{(p)}$ und multipliziert diesen Vektor komponentenweise mit $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,t\,T(p_i)/2\hbar}$, bevor man wieder in die Ortsraum-Basis zurückkehrt. Der Wechsel zwischen Orts- und Impulsraum ist hierbei eine Fourier-Transformation. Diese könnte durch eine Matrix dargestellt werden und man hätte eine zu Abschnitt 3.4 analoge Propagationsmethode. Der Aufwand für einen Propagationsschritt wäre N^2, wenn N die Vektorlänge von $v_i^{(x)}$ (bzw. $v_i^{(p)}$) ist. Fourier-Transformationen lassen sich jedoch mittels schneller Fourier-Transformation (FFT) viel effizienter durchführen [69]– der Aufwand reduziert sich auf $N \cdot \log_2 N$. Dieser Umstand macht diese Propagationsmethode zu einem vielbenutzten und effizienten Verfahren – es wird als Split-Operator-Fast-Fourier-Transformations-Verfahren (SPO-FFT) bezeichnet. Es wurde zuerst von Feit *et al.* [29] und unabhängig davon von D. und R. Kosloff [44] entwickelt.

Die Methode ist aber aufgrund der Trennung nach Orts- und Impulsoperatoren auf Hamilton-Operatoren beschränkt, die keine gemischten Terme ($f(\hat{q})\,g(\hat{p})$) beinhalten – insbesondere sind also Probleme mit Magnetfeld nicht behandelbar.

3.7.2 Čebyšev-Verfahren

Die Split-Operator-Verfahren haben den Nachteil, dass sie aufgrund der Vernachlässigung von Termen höherer Ordnung in der Baker-Campbell-Hausdorff-Formel nur für kleine t, d. h. kleine Einzelschritte benutzt werden können. Eine Möglichkeit größere Zeitschritte zu erreichen stellt das *Čebyšev-Verfahren* dar.

In diesem Verfahren wird der Propagator $\hat{U}(t)$ nach Polynomen P_ν entwickelt

$$\hat{U}(t) = \exp(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}t) \approx \sum_{\nu=0}^{n} a_\nu\, P_\nu\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}t\right)\,. \tag{3.25}$$

Die Auswertung $\hat{U}(t)|\psi\rangle$ erfolgt dabei mittels Rekursionsformeln für die Polynome P_ν, also über eine Formel der Art $P_{\nu+1}|\psi\rangle = f(P_0|\psi\rangle, \ldots, P_\nu|\psi\rangle)$. Solche Rekursionsformeln sind jedoch häufig nur in einem bestimmten Bereich numerisch stabil, sodass der Hamilton-Operator reskaliert – d. h. auf diesen Bereich beschränkt – werden muss. Für die Approximation am günstigsten sind Čebyšev-Polynome, daher stammt der Name des Verfahrens. Die Haupteinschränkung für diese Methode ist, dass sie nur für zeitunabhängige Probleme benutzt werden kann.

Eine ähnliche Methode ist das Lanczos-Verfahren. *Auch dort wird eine Summe wie in Gleichung* (3.25) *benutzt, allerdings hängen die Koeffizienten a_n nicht nur vom Hamilton-Operator $\hat{H}$, sondern auch vom Anfangszustand $|\psi\rangle$ ab (siehe z. B. [47]).*

3.7.3 *Discrete-Variable-Representation*

Eine populäre Technik, die zwar keine eigenständige Methode zur Wellenpaketpropagation ist, aber im Zusammenhang mit (z. B.) den oben beschriebenen Methoden angewandt werden kann, ist die von Light *et al.* [52, 51] entwickelte *Discrete-Variable-Representation* (DVR). Ausgehend von einer Basis $\{\phi_i(x)\}$, die die Relationen

$$\int_{\mathbb{R}} \mathrm{d}x\, \phi_i^*(x)\phi_j(x) = \delta_{ij} \tag{3.26a}$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} \phi_i{}^*(x)\phi_i(x') = \delta(x - x') \tag{3.26b}$$

erfüllt, werden endlich viele $i = 1, \ldots, N$ ausgewählt und die Integration in (3.26a) wird durch eine Quadratur analog zu Gleichung (3.1) mit den Punkten x_α und Gewichten w_α, $\alpha = 1, \ldots, N$, ersetzt. Die Bestimmungsgleichungen für die x_α und w_α sind die diskretisierten Varianten der Gleichungen (3.26)

$$\sum_{\alpha=1}^{N} \phi_j^*(x_\alpha)\, w_\alpha\, \phi_j(x_\alpha) = \delta_{ij} \tag{3.27a}$$

$$\sum_{k=1}^{N} \phi_k^*(x_\alpha)\, (w_\alpha w_\beta)^{1/2}\, \phi_k(x_\beta) = \delta_{\alpha\beta}\,. \tag{3.27b}$$

Mit einer solchen Basis wird dann auf bereits vorhandene Propagationsverfahren, wie Split-Operator-Methode [23, 76] oder das Lanczos-Verfahren [55], zurückgegriffen.

Kapitel 4

Anwendungsbeispiele für zeitunabhängige Hamilton-Operatoren

In diesem Kapitel werden Beispielpotentiale vorgestellt und die Wellenpropagation mittels der in Kapitel 3 entwickelten Methode anhand dieser Potentiale untersucht. Als Beispiel wird das Morse-Potential benutzt, das exakt behandelt werden kann, und daher zur Überprüfung der Methode geeignet ist. Außerdem werden verschiedene Varianten des Doppelmuldenpotentials in einer Dimension betrachtet. Dieses Potential ist ein Modellbeispiel für Systeme, in denen Tunneln auftritt.

4.1 Allgemeine Bemerkungen zu den benutzten Potentialen

In den Anwendungsbeispielen werden durchgehend Hamilton-Operatoren $\hat{H}$ betrachtet, die sich aus kinetischer und potentieller Energie ($\hat{T} = T(\hat{p})$ bzw. $\hat{V} = V(\hat{q})$) zusammensetzen ($\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$). Dies hat zur Folge, dass die Aufspaltung des Propagators nach Gleichung (3.14) einen nur vom Ortsoperator $\hat{q}$ abhängigen Anteil $\hat{H}_{\mathrm{I}} = \hat{V}(\hat{q}) - \frac{1}{2}m\,\omega_0\hat{q}^2$ ergibt. Weiterhin setzen sich die Potentiale aus Exponentialfunktionen und Potenzen des Ortsoperators $\hat{q}$ zusammen, sodass Potenzen von $\hat{H}_{\mathrm{I}}$ mittels der in Abschnitt 2.1.4 angegebenen Formeln (anti-)normal geordnet werden können. Prinzipiell können auch Hamilton-Operatoren mit Mischtermen (z. B. $\hat{q}^\nu\hat{p}^\mu$) behandelt werden, wobei das (Anti-)Normalordnen ggf. mittels Programmen wie *Mathematica*® [78] durchgeführt werden kann; mit solchen Algebra-Systemen können zwar im Prinzip beliebige Potenzen von $\hat{H}_{\mathrm{I}}^\nu$ (anti-)normalgeordnet werden, jedoch erhält man keinen Ausdruck für beliebige ν. Da zudem die ausgegebenen Ausdrücke mit zunehmender Entwicklungsordnung immer unhandlicher werden, erweist sich der hier eingeschlagene Weg – Trennung in einen exakt behandelbaren $\hat{H}_0$ Anteil und einen (hier) nur vom Ortsoperator abhängigen Anteil $\hat{H}_{\mathrm{I}}$ – als leichter handhabbar. Für Systeme, bei denen auch $\hat{H}_{\mathrm{I}}$ noch vom Impuls abhängt, ist es unter Umständen schon eine Erleichterung nur das Symbol von $\hat{H}_{\mathrm{I}}$ bestimmen zu müssen.

Das in Abschnitt 3.7.1 vorgestellte numerische Verfahren hat als freien Parameter die Frequenz ω_0 des zugrundeliegenden harmonischen Oszillators $\hat{H}_0$. Mit Hilfe dieser Frequenz kann man einen Hamilton-Operator $\hat{H}$ reskalieren und somit $\hat{H}$ und $\hat{H}_0$ aufeinander abstimmen. Durch Reskalierung der Energie- und Längenskalen kann bei einem vorhandenen Potentialminimum die Schwingungsfrequenz für kleine Auslenkungen so gewählt werden, dass sie gleich ω_0 ist.[a] Alle hier benutzten Potentiale sind auf diese Art reskaliert worden, und Energien werden in Vielfachen von $\hbar\omega_0$ gemessen.

In den folgenden Abbildungen sind die zugehörigen Potentiale – wenn sinnvoll – in hellgrauer Farbe eingezeichnet; z. B. ist in Abb. 4.6 der Ortserwartungswert als Funktion der Zeit aufgezeichnet, zusätzlich ist über der Ordinate das Potential (in willkürlichen Einheiten) angedeutet.

4.2 Erwartungswerte und Eigenfunktionen

Häufig ist man nicht unmittelbar an dem zeitlichen Verhalten des Zustandes $|\Psi(t)\rangle$ interessiert, sondern an daraus abgeleiteten Größen wie Erwartungswerten, Autokorrelationsfunktionen und Wahrscheinlichkeitsdichten. An dieser Stelle sollen die Größen, die mit Hilfe des Programms berechnet wurden, vorgestellt werden.

4.2.1 Erwartungswerte

Die Erwartungswerte von Orts- und Impulseroperator sowie ihre Potenzen ($\langle \hat{q}^\nu \rangle$ bzw. $\langle \hat{p}^\nu \rangle$) können mit Hilfe der zugehörigen Anti-Wick-Symbole berechnet werden

$$\langle x^\nu \rangle(t) \equiv \langle \hat{q}^\nu \rangle(t) = \langle \Psi(t)|\hat{q}^\nu|\Psi(t)\rangle = \int\limits_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\pi} A_\nu(\sqrt{2}\,\mathrm{Re}\,\alpha)\,|\langle \alpha|\Psi(t)\rangle|^2 \tag{4.1}$$

und entsprechend

$$\langle p^\nu \rangle(t) \equiv \langle \hat{p}^\nu \rangle(t) = \int\limits_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\pi} A_\nu(\sqrt{2}\,\mathrm{Im}\,\alpha)\,|\langle \alpha|\Psi(t)\rangle|^2\,, \tag{4.2}$$

mit den Antinormalpolynomen $A_\nu(x)$ aus Gleichung (2.22). Das Schwankungsquadrat $\Delta^2 x$ ist dann über

$$\Delta^2 x = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \tag{4.3}$$

zu ermitteln. Das Berechnen des Energieerwartungswertes erfordert das Antinormalordnen des Hamilton-Operators und ist für die hier betrachteten Operatoren mit den Beispielen aus Abschnitt 2.1.4 möglich.

Man benötigt in der diskreten Form $3N$ reelle Multiplikationen und Additionen zur Berechnung eines Erwartungswertes mittels eines gegebenen Vektors $\boldsymbol{v}$ der Länge N; der Aufwand ist also geringer als für den Propagationsschritt ($\sim N^2$).

[a] Hat das Potential mehrere Minima x_i mit unterschiedlichen Krümmungen $V''(x_i)$, so wählt man am besten das Minimum mit der größten Krümmung zur Reskalierung.

4.2.2 Wellenfunktionen und Wahrscheinlichkeitsdichten

Aus der Darstellung $\psi(\alpha)$ des Zustandes $|\psi\rangle$ in der Basis der kohärenten Zustände (z. B. $\langle\alpha|\psi\rangle$) lässt sich die Wellenfunktion im Ortsraum $\psi(x)$ durch eine komplexe Integration

$$\psi(x) = \int_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\pi} \langle x|\alpha\rangle\, \psi(\alpha) \tag{4.4}$$

bestimmen. Im diskreten Fall möchte man die Wellenfunktion $\psi(x)$ an diskreten Punkten $x_\lambda, \lambda = 1, \ldots, \Lambda$, berechnen; dies erreicht man durch Multiplikation des Vektors $\boldsymbol{v}$ mit der Matrix $(\langle x_\lambda|\alpha_k\rangle)_{\substack{\lambda=1,\ldots,\Lambda\\ k=1,\ldots,N}}$

$$\psi(x_\lambda) = \sum_k \langle x_\lambda|\alpha_k\rangle\, v_k\,.$$

Falls $\Lambda \approx N$ ist, ist der Rechenaufwand hierfür vergleichbar mit dem eines Propagationsschrittes. Benötigt man die Wellenfunktion im Ortsraum, so sind Ortsraummethoden vorzuziehen.

Hingegen ist die *Husimi-Dichte* $|\langle\alpha|\psi\rangle|^2$ (fast) ohne zusätzlichen Rechenaufwand zu erhalten. Die Husimi-Dichte ist eine Verteilungsfunktion im Phasenraum und eng mit der Wigner-Funktion [46] verwandt. Im Vergleich zu dieser ist die Husimi-Dichte nirgendwo negativ und erlaubt eine Wahrscheinlichkeitsinterpretation.

4.2.3 Autokorrelationsfunktionen und Spektren

Aus der Zeitentwicklung $|\Psi(t)\rangle$ eines beliebigen Anfangszustandes $|\psi_0\rangle$ unter einem Hamilton-Operator $\hat{H}$ lassen sich die Eigenwerte dieses Hamilton-Operators bestimmen. Formal kann dies wie folgt durchgeführen werden: Der Anfangszustand $|\Psi(t=0)\rangle = |\psi_0\rangle$ wird in der Basis der orthonormierten Eigenvektoren $\{|m\rangle | m \in \mathbb{N}\}$ von $\hat{H}$ entwickelt $|\psi_0\rangle = \sum_{m=1}^{\infty} |m\rangle\langle m|\psi_0\rangle$. Dann ist dessen Zeitentwicklung durch

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{m=1}^{\infty} |m\rangle\langle m|\psi_0\rangle\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\, tE_m/\hbar} \tag{4.5}$$

gegeben.

Für die *Autokorrelationsfunktion* $C(t) := \langle\psi_0|\Psi(t)\rangle$ gilt der Zusammenhang

$$C(t) = \sum_{m=1}^{\infty} |\langle m|\psi_0\rangle|^2\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\, tE_m/\hbar}\,. \tag{4.6}$$

Die Fourier-Transformierte der Autokorrelationsfunktion ergibt

$$S(\omega) := \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\omega t} C(t)\, \mathrm{d}t = \sum_{m=1}^{\infty} |\langle m|\psi_0\rangle|^2\, \delta(\omega - \frac{E_m}{\hbar})\,. \tag{4.7}$$

Im Spektrum $S(\omega)$ der Autokorrelationsfunktion treten also δ-Peaks an den Stellen auf, an denen ein Eigenwert E_m des Hamilton-Operators vorliegt – sofern der Anfangszustand $|\psi_0\rangle$ einen Überlapp mit dem zugehörigen Eigenvektor $|m\rangle$ hat.

Kennt man die Eigenwerte, so lassen sich auch die Eigenfunktionen aus der propagierten Wellenfunktion $|\Psi(t)\rangle$ bestimmen. Die Fourier-Transformierte von Gleichung (4.5) ist gegeben durch

$$|\psi(\omega)\rangle := \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(t)\rangle\, \mathrm{e}^{\,\mathrm{i}\,\omega t}\mathrm{d}t = \sum_m |m\rangle\langle m|\psi_0\rangle \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{\,\mathrm{i}\,(\omega-\omega_m)t}\mathrm{d}t\,, \tag{4.8}$$

für $\omega = \omega_m$ erhält man dann einen Eigenvektor des Hamilton-Operators.

Bei der numerischen Propagation der Wellenfunktion kann die Autokorrelationsfunktion nur für endlich viele Zeitpunkte $t_{-n}, \ldots, t_n$ berechnet werden. Statt der kontinuierlichen Fourier-Transformation führt man eine diskrete Transformation durch und erhält statt der δ-Funktionen im Spektrum „nur“ Peaks endlicher Höhe. Da die Autokorrelationsfunktion diskret vorliegt, liegt auch die Spektralfunktion $S(\omega)$ nur an diskreten Stellen $\omega_{-n}, \ldots, \omega_n$ vor. Geht man von äquidistanten Zeitpunkten $t_i = t_0 + \Delta t \cdot i$, $i = -n, \ldots, +n$, aus, so sind die Spektralwerte an den Stellen $\omega_j = j \cdot \Delta\omega$, $j = -n, \ldots, n$, mit $\Delta\omega = \pi/(n\,\Delta t)$ gegeben. Die Auflösung $\Delta\omega$ im Frequenzraum ist somit um so besser, je länger das Sampling-Intervall $[t_{-n}; t_n]$ ist. Die maximale Frequenz ω_n ist durch den Sampling-Abstand Δt gegeben: $\omega_n = \pi/\Delta t$. Diese Frequenzbeschränkung hat zur Folge, dass die Fourier-Transformierte von Funktionen, die Fourier-Komponenten mit größeren Frequenzen haben, falsch wiedergegeben werden – Beiträge mit Frequenzen $|\omega| > \omega_n$ werden in das Intervall $[\omega_{-n}; \omega_n]$ abgebildet. Für die Fourier-Transformierte der Autokorrelationsfunktion heißt dies, dass alle Eigenwerte, die zum Anfangszustand signifikant beitragen, in dem Frequenzintervall liegen sollten.

Effektiver lässt sich das Spektrum mit Hilfe sogenannter *Kreuzkorrelationsamplituden* berechnen [35]. Hierbei werden verschiedene Anfangszustände $|\psi_i\rangle$ propagiert, und Kreuzkorrelationen $C_{i,j} := \langle\Psi_i(t=0)|\Psi_j(t)\rangle$ betrachtet. Eine weitere Methode, Spektralwerte genauer zu bestimmen, ist die sogenannte *Filter-Diagonalisierung* [10].

4.3 Das Morse-Potential

Zur Modellierung von Molekülschwingungen benutzt man häufig das *Morse-Potential* [64, 15, 16, 28, 75]

$$V(x) := A\left(1 - \mathrm{e}^{-\lambda x}\right)^2 . \tag{4.9}$$

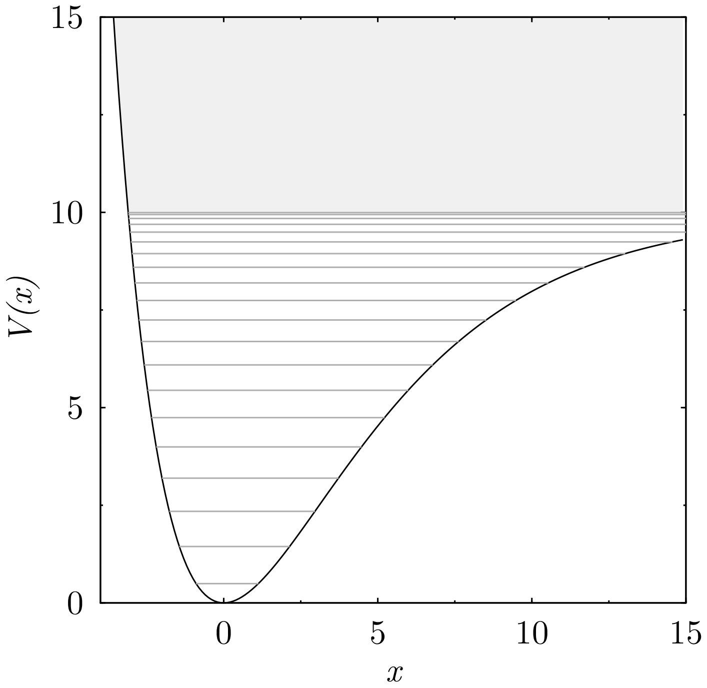


Abbildung 4.1: Morse-Potential mit den Energieniveaus des diskreten Spektrums für $A = 10$ und $\lambda = 1/\sqrt{20}$.

Dieses Modell kann exakt gelöst werden [45, S. 70]. Es besitzt eine endliche Anzahl gebundener Zustände, die Eigenwerte sind hierbei

$$E_\nu = A\left\{1 - \left[1 - \frac{\lambda}{\sqrt{2A}}(\nu + 1/2)\right]^2\right\} \tag{4.10}$$

für alle $\nu \in \mathbb{N}_0$ mit $\nu < \frac{\sqrt{2A}}{\lambda} - \frac{1}{2}$, die Eigenfunktionen $\psi_\nu(x)$ sind konfluente hypergeometrische Funktionen $F(\alpha, \beta, z)$ (Gl. A.17) mit exponentiellen Vorfaktoren

$$\psi_\nu(x) := \mathrm{e}^{-\xi(x)/2}\xi^s(x)\, F(-\nu, 2s+1, \xi(x)) \tag{4.11}$$

$$\text{mit } \xi(x) := \frac{2\sqrt{2A}}{\lambda}\,\mathrm{e}^{-\lambda x} \text{ und } s = \frac{\sqrt{-2E_\nu}}{\lambda} .$$

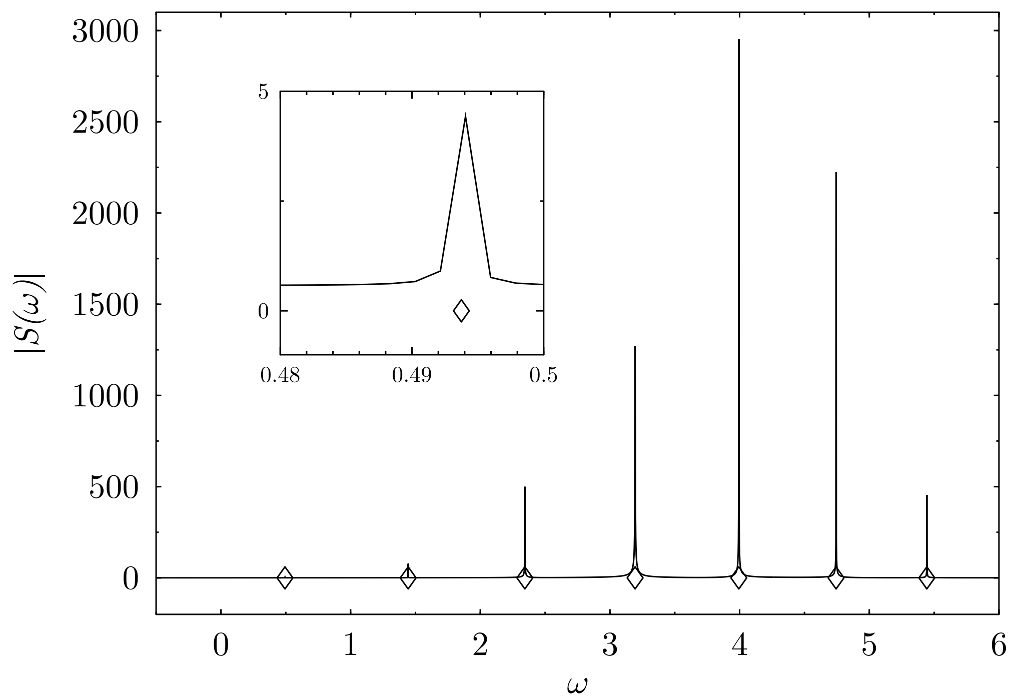


Abbildung 4.2: Für das Morse-Potential ($A = 10, \lambda = 1/\sqrt{20}$) ist das Spektrum der numerisch berechneten Autokorrelationsfunktion $C(t)$ aufgetragen und die exakten Eigenwerte sind durch $\Diamond$ markiert. Für die Gesamtpropagationszeit $T \approx 3300$ ergibt sich eine spektrale Auflösung von $\Delta\omega \approx 2 \cdot 10^{-3}$. Die kleine Abbildung ist eine Ausschnittsvergrößerung des ersten Peaks. Technische Daten: siehe Tabelle 4.1.

An das diskrete Spektrum schließt sich ein kontinuierliches Spektrum für $E \geq A$ an. Wählt man $\lambda = 1/\sqrt{2A}$, so ist die Schwingungsfrequenz im Minimum gleich eins.

Für flache und breite Potentiale (d. h. kleine A und λ) weicht das diskrete Spektrum signifikant von dem des harmonischen Oszillators ab (siehe Abbildung 4.1) – die Eigenwerte liegen nicht mehr äquidistant. Die im Kapitel 3 entwickelte Methode zur Zustandspropagation ist gut geeignet für harmonische Potentiale, da diese exakt behandelt werden. Will man die Qualität des Verfahrens testen, so muss man Potentiale betrachten, die stark vom harmonischen Potential abweichen.

Ein erster Test des Propagationsverfahren besteht in der Zeitentwicklung eines Anfangszustandes und dem Bestimmen seiner Autokorrelationsfunktion. In deren Spektrum sollten an den Stellen der Eigenwerte Peaks auftreten. In Abbildung 4.2 ist für einen kohärenten Anfangszustand $|\Psi(0)\rangle = |\alpha\rangle$, $\alpha = 3$, d. h. ein gaußsches Wellenpaket, das im Ortsraum um $x = \sqrt{2} \cdot 3 \approx 4.24$ zentriert ist, das Spektrum aufgetragen und die exakten Eigenwerte sind eingezeichnet. Die Peaks im Spektrum fallen mit den exakten Werten im Rahmen der spektralen Auflösung zusammen. Zu beachten ist, dass die Amplituden des vierten, fünften und sechsten Spektralwerts deutlich größer sind als die der anderen.

Betrachtet man einen aus diesen drei Zuständen aufgebauten Anfangszustand, so ist die

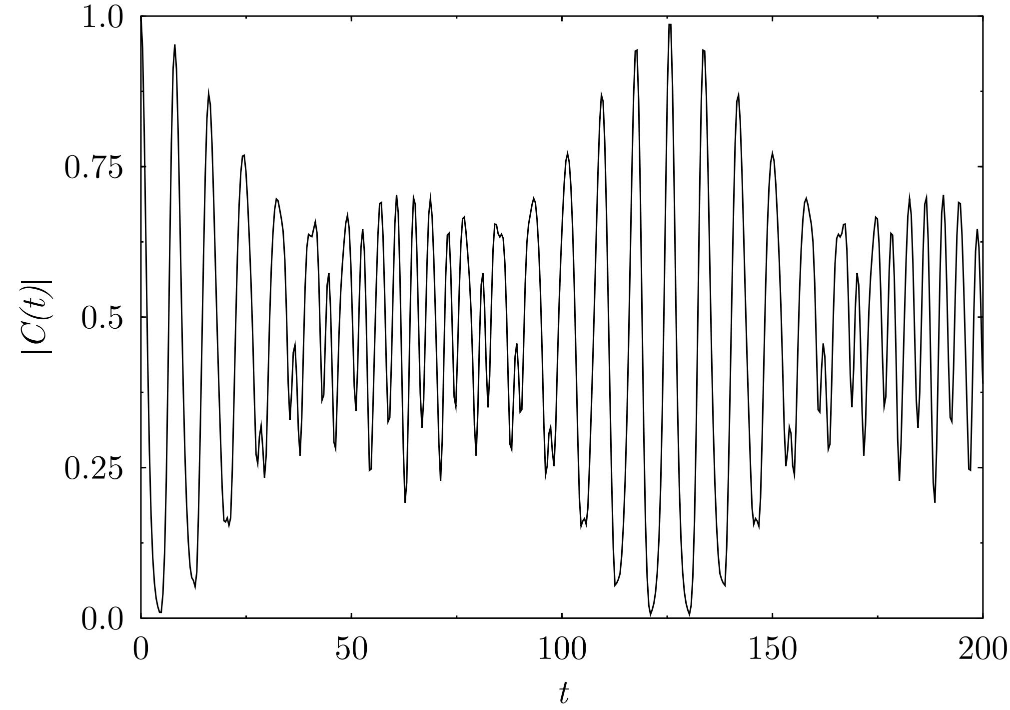


Abbildung 4.3: Gezeigt ist ein Teil der Autokorrelationsfunktion $C(t)$, aus der das in Abbildung 4.2 gezeigte Spektrum berechnet wurde. Deutlich zu erkennen ist, dass bei $t \approx 125$ das Wellenpaket wieder (fast) mit dem Anfangszustand übereinstimmt. Technische Daten: siehe Tabelle 4.1.

Abb.	Pot.-Param. A	λ	GG M	EO n_0	elem. ZS Δt	eff. ZS $\Delta t'$	ges. Zeit T_{ges}
4.2	10	0.22	35	10	$3.142{\cdot}10^{-3}$	$1.005{\cdot}10^{-1}$	3294
4.3	10	0.22	35	10	$3.142{\cdot}10^{-3}$	$1.005{\cdot}10^{-1}$	3294
4.4	10	0.22	35	10	$3.142{\cdot}10^{-3}$	$1.005{\cdot}10^{-1}$	3294

Tabelle 4.1: Technische Parameter für die dargestellten Beispiele des Morse-Potentials (Gl. 4.9). A und λ sind die Parameter des Morse-Potentials (4.9). GG: Gittergröße, EO: Entwicklungsordnung, elem. ZS: elementarer Zeitschritt, eff. ZS: effektiver Zeitschritt

Zeitentwicklung näherungsweise durch $|\Psi(t)\rangle \sim \sum_{\nu=3}^{5} a_\nu |\nu\rangle \, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\omega_\nu t}$ gegeben. Für Zeiten Θ, für die sowohl $(\omega_4 - \omega_3)\Theta$ als auch $(\omega_5 - \omega_3)\Theta$ ganzzahlige Vielfache von 2π sind, gilt $|\Psi(\Theta)\rangle \sim |\Psi(0)\rangle$, d. h. der Anfangszustand liegt wieder vor. Dieses Verhalten wird als *Revival* bezeichnet [4, 5, 6, 48, 62]. Am besten lässt sich dies in dem zeitlichen Verlauf der Autokorrelationsfunktion erkennen (Abbildung 4.3): Bei $t \approx 125$ ist die Autokorrelationsfunktion wieder fast bei 1 und eine genauere Berechnung mit Hilfe der bekannten Eigenwerte ergibt $\Theta = 125.66$.

Mit Hilfe von Gleichung (4.8) lassen sich auch die Eigenfunktionen bestimmen; diese wurden in Abbildung 4.4 zusammen mit den exakten Eigenfunktionen aufgetragen (für ω_m wurden die exakten Eigenfrequenzen genommen). Obwohl die exakten und die numerisch bestimmten Eigenfunktionen jeweils gut übereinstimmen, ist die Abweichung doch signifikant – eine Verbesserung der Ergebnisse erreicht man durch Vergrößern der totalen Propagationszeit.

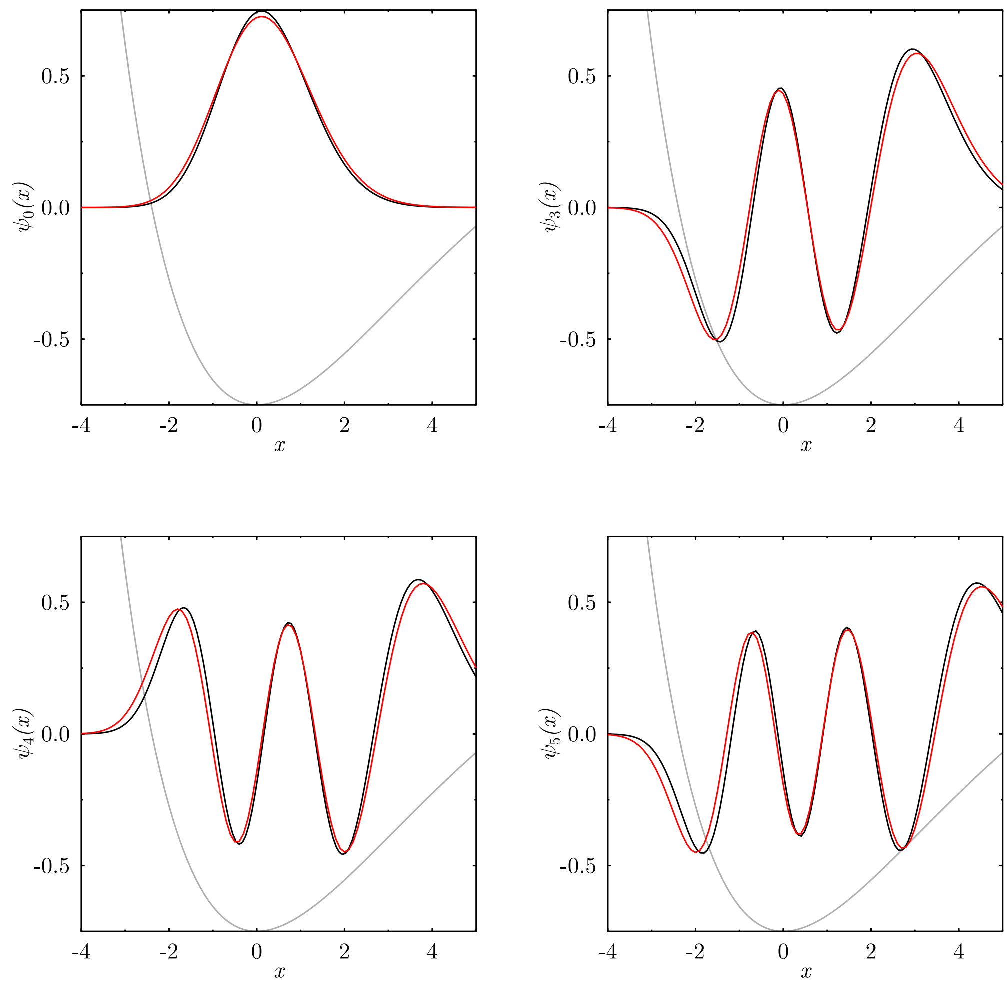


Abbildung 4.4: Gezeigt sind einige Eigenfunktionen $\psi_\nu(x)$, $\nu = 0, 3, 4, 5$, des Morse-Potentials ($A = 10$, $\lambda = 1/\sqrt{20}$). In schwarz sind die numerisch berechneten Eigenfunktionen wiedergegeben, zum Vergleich sind in rot die exakten Wellenfunktionen eingezeichnet. Technische Daten: siehe Tabelle 4.1.

4.4 Das Doppelmuldenpotential

Als weiteres Modellsystem werden in diesem Abschnitt verschiedene Formen des *Doppelmuldenpotentials* betrachtet:

$$V(x) = g\,\left(x^2 - x_0^2\right)^2 + \frac{\varepsilon}{2x_0}\,x\,. \tag{4.12}$$

Die Schwingungsfrequenz in den Minima ist eins, wenn $g = 1/8x_0^2$ gewählt wird. Für $\varepsilon = 0$ ist das Potential symmetrisch und die Eigenfunktionen des Hamilton-Operators haben eine definierte Parität: Sie sind entweder symmetrisch oder antisymmetrisch. Dieses

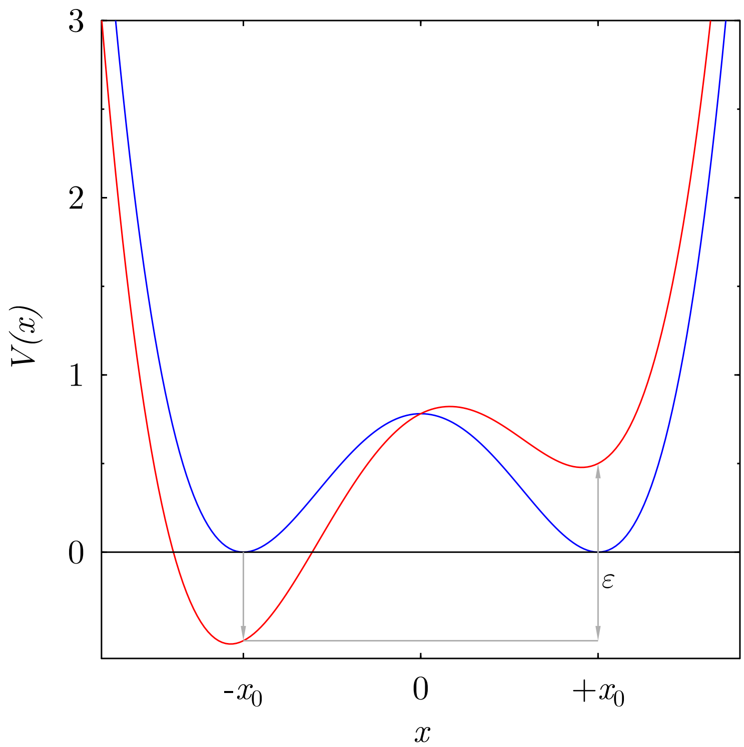


Abbildung 4.5: Gezeigt sind die in diesem Abschnitt betrachteten Doppelmuldenpotentiale $V(x) = g(x^2 - x_0^2)^2 + \varepsilon/x_0$: das symmetrische Potential ($\varepsilon = 0$, Minima bei $x_0 = \pm 5/2$, $g = 1/50$) und das asymmetrische Doppelmuldenpotential, bei dem die Mulden um ε angehoben bzw. abgesenkt werden – die Lage der Extrema verschiebt sich dadurch ebenfalls. In Abbildung 4.12 wird $x_0 = 4$, $g = 1/128$ benutzt.

Doppelmuldenpotential dient häufig als Modellpotential zur Untersuchung von Tunnelphänomenen. Die Eigenwerte des Hamilton-Operators für dieses Potential können nicht mehr analytisch bestimmt werden. In der Literatur wird aber das Potential häufig als Testbeispiel für eine möglichst genaue Bestimmung der Eigenwerte herangezogen [79, 39].

4.4.1 Die symmetrische Doppelmulde

Interessant ist das Auftreten von Tunnelphänomenen in der Doppelmulde. Zunächst soll die symmetrische Doppelmulde ($\varepsilon = 0$) betrachtet werden. In diesem Fall sind die Eigenfunktionen $\psi_n(x)$ entweder symmetrisch oder antisymmetrisch, und zwar ist der Grundzustand $|\psi_0\rangle$ symmetrisch (er darf aufgrund des Knotensatzes keine Nullstellen haben). Da

Abb.	Pot.-Param.			GG	EO	elem. ZS	eff. ZS	ges. Zeit
	g	x_0	ε	M	n_0	Δt	$\Delta t'$	T_{ges}
4.6	0.02	2.5	0.0	27	10	$1.227{\cdot}10^{-2}$	$9.817{\cdot}10^{-2}$	1608
4.7	0.02	2.5	0.0	27	10	$1.227{\cdot}10^{-2}$	$9.817{\cdot}10^{-2}$	1608
4.8	0.02	2.5	0.0	27	10	$1.227{\cdot}10^{-2}$	$9.817{\cdot}10^{-2}$	1608
	0.02	2.5	0.2	27	10	$1.227{\cdot}10^{-2}$	$9.817{\cdot}10^{-2}$	1608
4.9	0.02	2.5	0.0	27	10	$1.227{\cdot}10^{-2}$	$9.817{\cdot}10^{-2}$	1608
	0.02	2.5	0.2	27	10	$1.227{\cdot}10^{-2}$	$9.817{\cdot}10^{-2}$	1608
4.10	0.02	2.5	0.0	27	10	$1.227{\cdot}10^{-2}$	$9.817{\cdot}10^{-2}$	1608
	0.02	2.5	0.2	27	10	$1.227{\cdot}10^{-2}$	$9.817{\cdot}10^{-2}$	1608
4.12	0.0078	4	0.0	31	10	$1.534{\cdot}10^{-3}$	$3.927{\cdot}10^{-1}$	32166
	0.0078	4	0.5	31	10	$1.534{\cdot}10^{-3}$	$3.927{\cdot}10^{-1}$	32166
	0.0078	4	1.0	31	10	$1.534{\cdot}10^{-3}$	$3.927{\cdot}10^{-1}$	32166

Tabelle 4.2: Technische Parameter für die dargestellten Beispiele des Doppelmulden-Potentials (Gl. 4.12). Die Parameter des Doppelmuldenpotentials (4.12) sind g, x_0 und ε. GG: Gittergröße, EO: Entwicklungsordnung, elem. ZS: elementarer Zeitschritt, eff. ZS: effektiver Zeitschritt

im eindimensionalen, zeitunabhängigen Fall keine Entartungen auftreten dürfen, sind die Energieeigenwerte E_n paarweise verschieden. Möchte man einen asymmetrischen Zustand, der beispielsweise in einer der Mulden lokalisiert ist, aus den Eigenfunktionen aufbauen, so benötigt man Eigenfunktionen beider Paritäten. Nimmt man als Anfangswellenfunktion $\Psi(x, t = 0)$ zum Beispiel die Konvexkombination

$$\Psi(x, t = 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_0(x) + \psi_1(x)\right)$$

aus der Wellenfunktion des Grundzustandes $\psi_0(x)$ und der des ersten angeregten Zustandes $\psi_1(x)$, so ist die Zeitentwicklung dieses Wellenpaketes durch

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\, E_0 t/\hbar}\psi_0(x) + \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\, E_1 t/\hbar}\psi_1(x)\right)$$

gegeben. Mit Hilfe der Energiedifferenz $E_1 - E_0 \neq 0$ lässt sich eine *Tunnelzeit*

$$\tau_{\mathrm{t}} := \frac{\hbar\pi}{E_1 - E_0} \tag{4.13}$$

definieren. Nach dieser Zeit gilt für das Wellenpaket

$$\Psi(x, \tau_{\mathrm{t}}) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\, E_0\tau_{\mathrm{t}}/\hbar} \left(\psi_0(x) - \psi_1(x)\right) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\, E_0\tau_{\mathrm{t}}/\hbar}\Psi(-x, 0)\,,$$

d. h. das Wellenpaket ist (abgesehen von einem Phasenfaktor) am Koordinatenursprung gespiegelt worden: War es anfangs auf der einen Seite lokalisiert, so ist es nun auf der

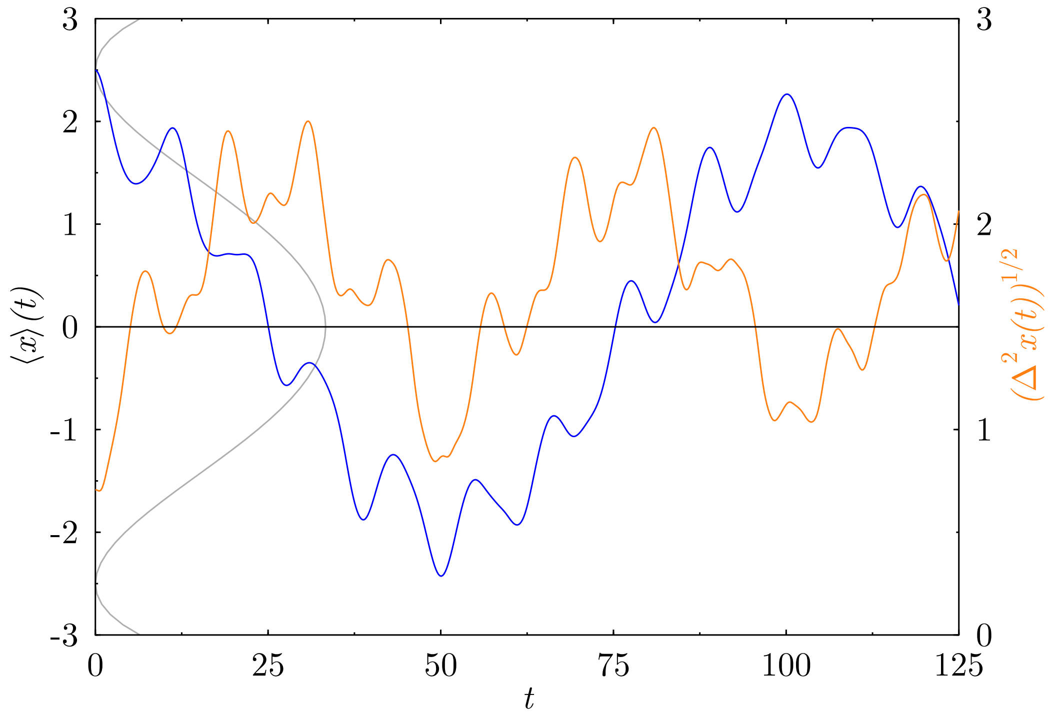


Abbildung 4.6: Das zeitliche Verhalten des Ortserwartungswertes $\langle x \rangle$ und der Streuung $\sqrt{\Delta^2 x}$ für den Anfangszustand $|\Psi(0)\rangle = |\alpha = 5/\sqrt{8}\rangle$ (Energieerwartungswert $\langle E \rangle = 0.515 < V(x=0) = 0.78125$) in der symmetrischen Doppelmulde ist aufgetragen. Das Teilchen tunnelt zwischen beiden Mulden hin und her. Dabei dehnt sich das anfänglich lokalisierte Wellenpaket aus und erreicht seine maximale Ausdehnung, wenn der Ortserwartungswert etwa im Ursprung liegt. Anschließend zieht sich das Wellenpaket in der anderen Mulde fast wieder auf seine anfänglich minimale Ausdehnung zusammen. Technische Daten: siehe Tabelle 4.2.

anderen Seite vorzufinden. Ist die Gesamtenergie $E = \langle \Psi(0)|\hat{H}|\Psi(0)\rangle$ kleiner als die Potentialbarriere zwischen den Mulden, so ist dieser Übergang für ein klassisches Teilchen verboten, und man spricht vom Tunneln. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in Abbildung 4.6 wider. Der Ortserwartungswert bewegt sich zwischen beiden Mulden hin und her. Dabei bewegt sich das Teilchen nicht als lokalisiertes Wellenpaket über die Barriere, sondern es dehnt sich aus – die Streuung $\sqrt{\Delta^2 x}$ wird größer – und „fließt“ in die andere Mulde hinein, um sich dort wieder zu einem lokalisierten Wellenpaket zusammenzuziehen.

Eine Abschätzung für die Tunnelzeit bekommt man wie folgt: Sind die Minima des Doppelmuldenpotentials genügend weit voneinander getrennt, so reicht es für Zustände mit niedriger Energie aus, die Mulden als getrennte harmonische Oszillatoren zu betrachten. Für eine einzelne Mulde ist der Grundzustand des harmonischen Oszillators $\phi_0(x)$ (mit entsprechend der Potentialkrümmung gewählten Frequenz) eine gute Approximation eines Eigenzustandes. Da die Eigenzustände jedoch symmetrisch oder antisymmetrisch sein müssen, wählt man als Approximation für den Grundzustand der Doppelmulde $\psi_0(x)$

daher eine Linearkombination der um x_+ und $-x_+$ zentrierten Oszillatorwellenfunktionen

$$\psi_+(x) = \mathcal{N}_+^{-1}\left(\phi_0(x-x_+) + \phi_0(x+x_+)\right) \tag{4.14}$$

und entsprechend für den ersten angeregten Zustand um x_- und $-x_-$ zentrierte Oszillatorwellenfunktionen

$$\psi_-(x) = \mathcal{N}_-^{-1}\left(\phi_0(x-x_-) - \phi_0(x+x_-)\right)\,, \tag{4.15}$$

jeweils mit einer Normierungskonstanten $\mathcal{N}_\pm$. In erster Näherung wird man die Grundzustandswellenfunktionen in den beiden Minima (d. h. $x_+ = x_0$) zentrieren. Besser ist es jedoch das Zentrum x_+ etwas allgemeiner als Variationsparameter zu behandeln. Da die beiden Ansätze $\psi_+(x)$ und $\psi_-(x)$, unabhängig von den Parametern x_+ und $x_- \neq 0$, Eigenfunktionen des Paritätsoperators zu unterschiedlichen Eigenwerten sind, sind sie orthogonal zueinander und beide Zustände können unabhängig voneinander energieminimiert werden. Mit Hilfe der Identität $\phi_0(x \mp x_\pm) = \langle x|\alpha_{\pm x_\pm}\rangle$, $\alpha_{\pm x_\pm} = \pm x_\pm/\sqrt{2}$ lassen sich die Energieerwartungswerte der Zustände $|\psi_\pm\rangle = \mathcal{N}_\pm\left(|\alpha_{x_\pm}\rangle \pm |\alpha_{-x_\pm}\rangle\right)$ recht einfach auswerten. Zunächst gilt

$$\langle\alpha|\hat{H}|\alpha'\rangle = \left\{\left(\frac{1}{2m}N_2(\mathrm{i}\,\frac{\alpha^*-\alpha'}{\sqrt{2}})\right) + g\left(N_4(\frac{\alpha^*+\alpha'}{\sqrt{2}}) - 2x_0^2\,N_2(\frac{\alpha^*+\alpha'}{\sqrt{2}}) + x_0^2\right)\right\}\langle\alpha|\alpha'\rangle\,,$$

mit den Normalpolynomen $N_i(x)$ aus Gleichung (2.21). Hiermit folgt für die Erwartungswerte

$$\begin{aligned}
E_\pm = \langle\psi_\pm|\hat{H}|\psi_\pm\rangle = \\
\mathcal{N}_\pm^{-2}\Big(\langle\alpha_{x_\pm}|\hat{H}|\alpha_{x_\pm}\rangle \pm \langle\alpha_{x_\pm}|\hat{H}|\alpha_{-x_\pm}\rangle \pm \langle\alpha_{-x_\pm}|\hat{H}|\alpha_{x_\pm}\rangle + \langle\alpha_{-x_\pm}|\hat{H}|\alpha_{-x_\pm}\rangle\Big) \\
= 2\mathcal{N}_\pm^{-2}\left\{\frac{1}{4m} + g\left[\frac{3}{4} + x_0^4 + 3\,x_\pm^2 + x_\pm^4 - x_0^2\,\left(1 + 2\,x_\pm^2\right)\right]\right. \\
\left.\pm\left[\frac{1}{2m}\left(\frac{1}{2} - x_\pm^2\right) + g\left(\frac{3}{4} - x_0^2 + x_0^4\right)\exp(-x_\pm^2)\right]\right\}\,.
\end{aligned} \tag{4.16}$$

Die Normierungskonstanten $\mathcal{N}_\pm$ sind

$$\mathcal{N}_\pm = \sqrt{2}\,\sqrt{1 \pm \exp(-x_\pm^2)}$$

Methode	$E_0\,[\hbar\omega_0]$	$E_1\,[\hbar\omega_0]$	$\tau_\mathrm{t}\,[\omega_0^{-1}]$
Diagonalisieren	0.419809	0.480751	51.550534
Gl. (4.17)	0.451191	0.485153	92.503169
Gl. (4.19)	0.453799	0.487106	94.322294
Propagator	0.418021	0.480529	50.259049

Tabelle 4.3: Grundzustandsenergie und erste angeregte Energie der Doppelmulde $g = 0.02$, $x_0 = 2.5$ mit verschiedenen Methoden bestimmt. Mit diesen beiden Energien lässt sich die Tunnelzeit τ_t bestimmen. $x_+ = 2.089136$, $x_- = 2.238615$.

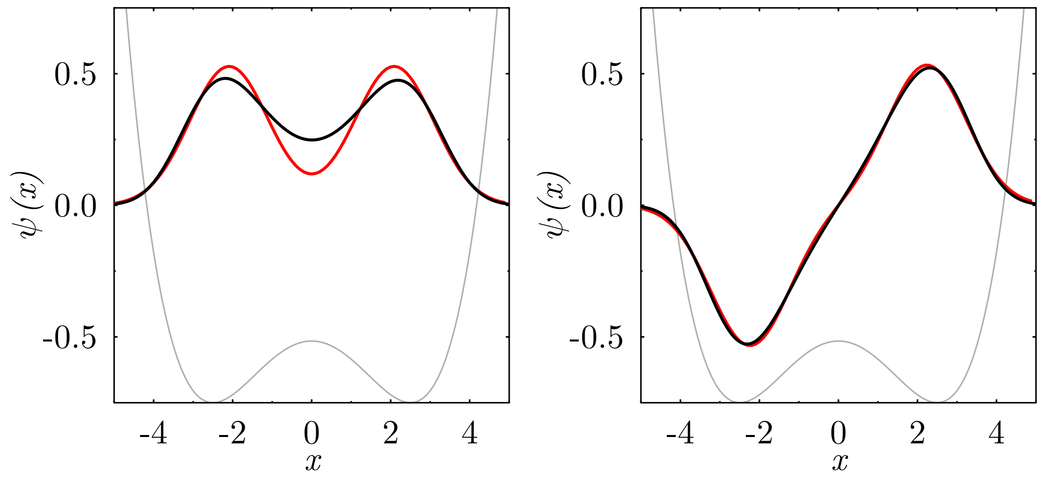


Abbildung 4.7: Die numerisch bestimmten Eigenfunktionen der symmetrischen Doppelmulde ($x_0 = 5/2$, $g = 1/50$) sind in Schwarz eingezeichnet. Zum Vergleich sind die variationellen Lösungen (4.14 bzw. 4.15) in Rot eingezeichnet. Technische Daten: siehe Tabelle 4.2.

Obere Schranken für die Energien $E_\pm(x_\pm)$ findet man durch Minimieren dieser Funktionen, d. h. es sind die Gleichungen

$$\frac{\mathrm{d}E_\pm(x)}{\mathrm{d}x} = 0 \tag{4.17}$$

zu lösen. Diese sind allerdings transzendent, somit ist man entweder auf eine numerische Lösung angewiesen oder man führt eine weitere Näherung aus, indem man die Faktoren $\exp(-x_\pm^2)$ konstant (auf z. B. $\exp(-x_0^2)$) setzt. In dieser Näherung ergibt sich für die Minima

$$\breve{x}_+ = \frac{1}{2}\sqrt{4x_0^2 + g^{-1}\,\mathrm{e}^{-x_0^2} - 6} \tag{4.18a}$$

$$\breve{x}_- = \frac{1}{2}\sqrt{4x_0^2 - g^{-1}\,\mathrm{e}^{-x_0^2} - 6}\,. \tag{4.18b}$$

Dies ist in die Gleichungen (4.16) einzusetzen

$$\breve{E}_+ = E_+(\breve{x}_+) \qquad \text{bzw.} \qquad \breve{E}_- = E_-(\breve{x}_-) \tag{4.19}$$

und ergibt explizit ausgeschrieben etwas unhandliche Ausdrücke.

In Tabelle 4.3 sind die mit verschiedenen Methoden ermittelten Energieeigenwerte E_0 und E_1 aufgeführt. Die numerische Diagonalisierung der Matrix $(\langle n|\hat{H}|n'\rangle)_{n,n'=0,\ldots,K}$ wurde mit den ersten $100(= K+1)$ Eigenzuständen[b] $|n\rangle$ des harmonischen Oszillators mit *Mathematica*® [78] durchgeführt. Der Vergleich zeigt, dass die Eigenwertbestimmung mittels

[b] Als Kontrollrechnung kann man die gleiche Rechnung mit einer größeren Basis ($K = 200$) durchführen; die Differenzen für die kleinsten 20 Eigenwerte sind kleiner als 10^{-12}

Wellenpaketpropagation in dieser Form wenig effektiv ist: Die Genauigkeit hängt linear von der Propagationszeit – und damit linear von der Rechenzeit – ab. Iterative Verfahren zur Eigenwertberechnung erreichen eine quadratische bis kubische Konvergenz (zum Beispiel der QL-Algorithmus [69, p. 478]). Die durch Wellenpaketpropagation ermittelten Eigenwerte stimmen mit den aus der Diagonalisierung gewonnen Werten überein. Hingegen übersteigen die Werte aus dem Variationsansatz die Grundzustandsenergie um etwa 10%; die Energie des ersten angeregten Zustands wird jedoch nur um 1% überstiegen. Dies Verhalten spiegelt sich auch im Vergleich der Eigenfunktionen mit den Ansatzfunktionen wider: In Abbildung 4.7 ist der Unterschied zwischen dem Grundzustand $\psi_0(x)$ und dem Ansatz aus Gleichung (4.14) signifikant, hingegen ist der Unterschied zwischen dem ersten angeregten Zustand $\psi_1(x)$ und dem Ansatz aus Gleichung (4.15) in der Abbildung kaum zu erkennen.

Für die Tunnelzeiten, die durch die verschiedenen Methoden vorhergesagt werden, ergeben sich die in Tabelle 4.3 aufgeführten Werte. Die mit dem Variationsansatz ermittelten Tunnelzeiten sind fast doppelt so groß, wie die durch Diagonalisierung bestimmten. Die durch das Propagationsverfahren ermittelte Tunnelzeit hingegen stimmt mit diesen Werten im Rahmen der Auflösung überein. Betrachtet man die Autokorrelationsfunktion $C(t)$ über lange Zeiten, so lässt sich die Tunnelzeit τ_t sogar noch etwas genauer bestimmen: Dividiert man die Zeit $t_{15} \approx 1544.87$ für die 15-fache Periode von $|C(t)|$ durch 30, so ergibt dies $\tau_\mathrm{t} = 51.4857 \pm 0.0016$.

4.4.2 Die asymmetrische Doppelmulde

Addiert man zu dem symmetrischen Doppelmuldenpotential noch ein lineares Potential, so liegen die Minima der Mulde bei verschiedenen Energien und die beinahe Entartung der niedrigsten beiden Zustände wird aufgehoben (siehe Tabelle 4.4 und Abbildung 4.9). Insbesondere haben die Eigenzustände im Allgemeinen keine definierte Parität mehr. Dies hat überraschende Auswirkungen auf das Tunnelverhalten. Betrachtet man den zeitlichen Verlauf des Ortserwartungswertes $\langle x\rangle(t)$ für die asymmetrische Doppelmulde im Vergleich zum symmetrischen Fall (Abb. 4.8), so stellt man fest, dass das Tunneln vollständig unterdrückt wird – der Ortserwartungswert bleibt auf der Seite, auf der er bei $t = 0$ war. Dies wird verständlich, wenn man sich die Eigenfunktionen betrachtet (Abb. 4.10). Die Grundzustandswellenfunktion $\psi_0(x)$ ist hauptsächlich auf der Seite mit der niedrigeren Mulde lokalisiert, während die Wellenfunktion $\psi_1(x)$ des ersten angeregten Zustandes in der Nähe der höhergelegenen Mulde ihr Maximum hat. Konstruiert man nun aus beiden Wellenfunktionen einen Anfangszustand $\Psi(x, t = 0) = 0.97 \cdot \psi_0(x) + 0.24 \cdot \psi_1(x)$, so ist dieser auf der einen Seite des Potentials lokalisiert und der Ortserwartungswert wechselt nicht auf die andere Seite über, da auch bei Umkehr der relativen Phasenlage der beiden Wellenfunktionen (d. h. $\Psi \sim 0.97 \cdot \psi_0(x) - 0.24 \cdot \psi_1(x)$) die Gesamtwellenfunktion auf dieser nämlichen Seite bleibt.

Betrachtet man die Mulden näherungsweise als unabhängige harmonische Oszillatoren mit ihren zugehörigen Energieniveaus, so kommt es bei einer Verschiebung der Oszillatoren gegeneinander irgendwann wieder zu einer beinahe Entartung zweier Energieniveaus. An

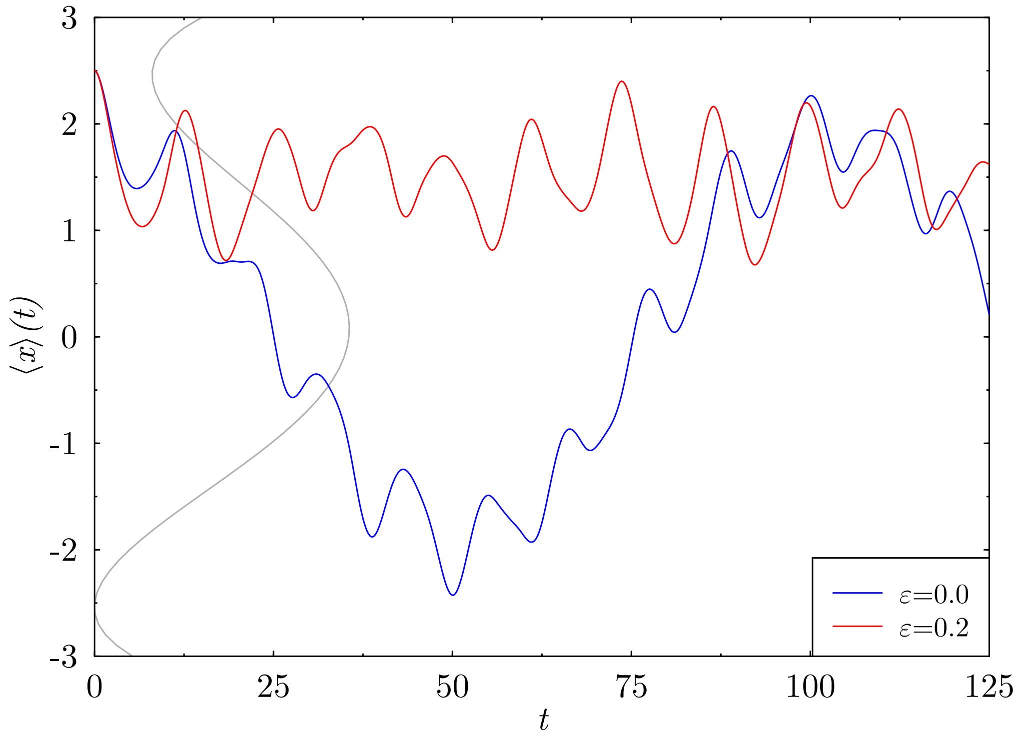


Abbildung 4.8: Das zeitliche Verhalten des Ortserwartungswertes $\langle x \rangle$ für den gleichen Anfangszustand $|\Psi(0)\rangle = |\alpha = 5/\sqrt{8}\rangle$, jedoch in verschiedenen Potentialen. Während sich der Ortserwartungswert im symmetrischen Potential zwischen den beiden Seiten der Mulde hin und her bewegt, bleibt er in der asymmetrischen Doppelmulde auf der anfänglichen Seite lokalisiert. Technische Daten: siehe Tabelle 4.2.

dieser Stelle sollte ein Tunneln erneut möglich sein, da die zugehörigen Eigenfunktionen wieder näherungsweise durch die symmetrische bzw. antisymmetrische Kombination der Eigenfunktionen der einzelnen harmonischen Oszillatoren gegeben ist. Bei der oben betrachteten Doppelmulde ($x_0 = 5/2$) ist das Maximum (bei $x = 0$) jedoch nicht hoch genug um diesen Effekt beobachten zu können. Wählt man hingegen eine andere Doppelmulde mit $x_0 = 4$, so liegen genügend Energieniveaus unterhalb der Schwelle $V(x = 0) = 2$. In Abbildung 4.11 sind die mittels Diagonalisierung berechneten Eigenwerte in Abhängigkeit des Parameters ε wiedergegeben. Bei $\varepsilon = 1$ liegt die erwartete beinahe Entartung

n	E_n^{symm}	E_n^{asymm}	n	E_n^{symm}	E_n^{asymm}
0	0.419809	0.360497	5	2.721760	2.721707
1	0.480751	0.536250	6	3.445145	3.445039
2	1.050469	1.044167	7	4.225599	4.225481
3	1.476806	1.478652	8	5.057136	5.057011
4	2.065487	2.065250	9	5.935016	5.934888

Tabelle 4.4: Die niedrigsten Eigenwerte für die symmetrische und die asymmetrische Doppelmulde. $g = 0.02, x_0 = 2.5, \varepsilon = 1$

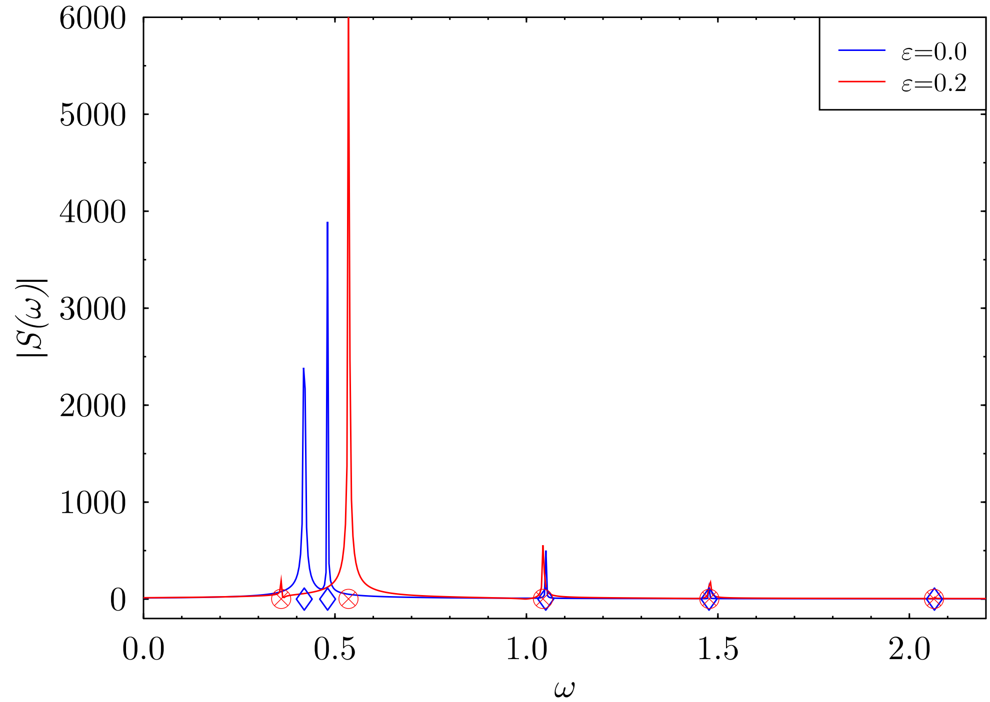


Abbildung 4.9: Die Fourier-Transformierten der Autokorrelationsfunktionen des gleichen Anfangszustandes $|\Psi(0)\rangle = |\alpha = 5/\sqrt{8}\rangle$ jedoch in verschiedenen Potentialen. Die unteren beiden Energien ändern sich stark, wenn man von der symmetrischen Doppelmulde zu einer asymmetrischen übergeht, für die höheren Energien ändert sich jedoch kaum etwas. Die aus der numerischen Diagonalisierung (vgl. Text) bekannten Eigenwerte sind durch die Symbole $\diamond$ und $\otimes$ markiert. Technische Daten: siehe Tabelle 4.2.

des zweiten und dritten Energieeigenwertes vor. Betrachtet man für dieses Potential nun die Zeitentwicklung für ein Wellenpaket (Abb. 4.12), das in der höhergelegenen Mulde gestartet wird ($|\Psi(t = 0)\rangle = |\alpha = 4/\sqrt{2}\rangle$), dann ergibt sich in der Tat wieder das von der symmetrischen Doppelmulde her bekannte Bild des Tunnelns: Der Ortserwartungswert schwankt zwischen beiden Seiten des Potentials hin und her, jedoch deutlich schneller als bei der symmetrischen Doppelmulde.

Für einen Parameterwert $\varepsilon = 0.5$ – bei dem die Eigenwerte maximal auseinanderliegen (Abb. 4.11) – ist das Tunneln, wie oben erläutert, unterdrückt und der Ortserwartungswert oszilliert lediglich in einer Mulde (Abb. 4.12).

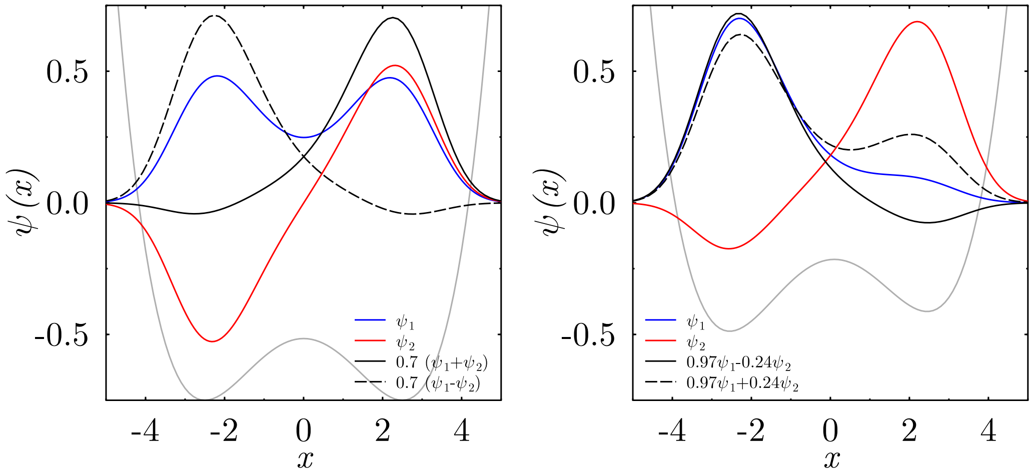


Abbildung 4.10: Grundzustand und erster angeregter Zustand der symmetrischen Doppelmulde (links) und der asymmetrischen Doppelmulde sind eingezeichnet. In beiden Fällen ist es möglich, aus beiden Zuständen ein Wellenpaket aufzubauen, das in einer Mulde lokalisiert ist; bei der symmetrischen Doppelmulde wechselt das Wellenpaket in die andere Mulde, wenn sich die relative Phasenlage – durch die zeitliche Entwicklung – um π ändert, während bei der asymmetrischen Potentialform das Wellenpaket auf der ursprünglichen Seite lokalisiert bleibt. Technische Daten: siehe Tabelle 4.2.

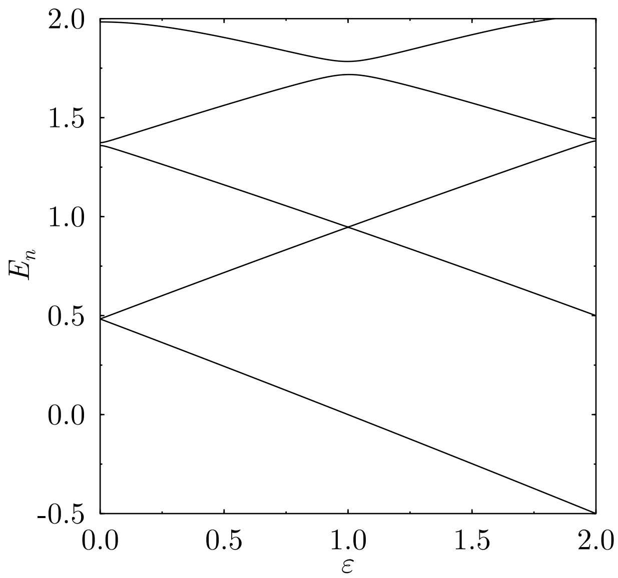


Abbildung 4.11: Eigenwerte des asymmetrischen Doppelmuldenpotentials (Gl. 4.12 mit $g = 1/128$, $x_0 = 4$) in Abhängigkeit von dem Parameter ε. Die vermeintlichen Überkreuzungen bei $(0, 0.5)$, $(0, 1.3)$, $(1, 1)$ und $(2, 1.3)$ entpuppen sich bei besserer Auflösung als vermiedene Kreuzungen.

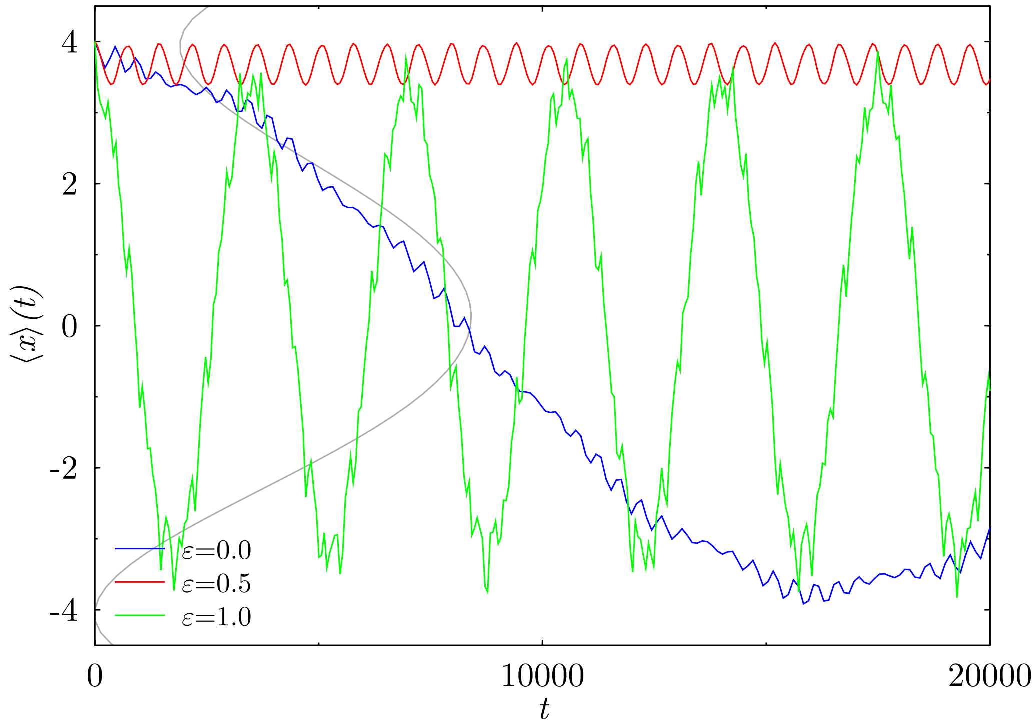


Abbildung 4.12: Das zeitliche Verhalten des Ortserwartungswertes $\langle x\rangle$ für den gleichen Anfangszustand $|\Psi(0)\rangle = |\alpha = 4/\sqrt{2}\rangle$ (Energieerwartungswert $\langle E\rangle = {}^{387}/_{512} \approx 0.506$), jedoch in verschiedenen Doppelmuldenpotentialen ($x_0 = 4$, $g = 1/128$). Für $\varepsilon = 0$ und $\varepsilon = 1$ gibt es zwei fast entartete Zustände, aufgrund derer es zu Tunnelvorgängen kommt; für $\varepsilon = 0.5$ gibt es keine solchen Entartungen und das Tunneln unterbleibt. Technische Daten: siehe Tabelle 4.2.

4.5 Stabilität und Genauigkeit des Verfahrens

Wendet man ein numerisches Näherungsverfahren an, so möchte man wissen, wie genau dieses die exakten Lösungen wiedergibt. Für das hier dargestellte Propagationsverfahren stellt sich die Frage, wie weit die Grenzübergänge aus Abschnitt 2.4 ($N \to \infty$ und $d \to \infty$) ausgeführt werden müssen, um eine genügend gute Lösung zu erhalten. Für exakt lösbare Modelle kann man die analytischen Lösungen mit den numerischen Resultaten vergleichen, nur sind das – offensichtlich – nicht die typischen Anwendungsbeispiele für ein Näherungsverfahren. In der Regel benötigt man eine Abschätzung für die Abweichung von der exakten Lösung. Eine Methode, eine solche Abschätzung zu bekommen, besteht darin, den gleichen Anfangszustand $\boldsymbol{v}_0$ mit zwei verschiedenen Propagatoren, die sich in ihrer elementaren Schrittweite unterscheiden, zu propagieren und das Ergebnis dann als gut zu betrachten, wenn die Abweichung beider Lösungen voneinander hinreichend klein ist. Diese Methode ist eine heuristische und kann eine nicht vorhandene Genauigkeit der numerischen Ergebnisse vortäuschen, z. B. wenn die tatsächliche Dynamik des

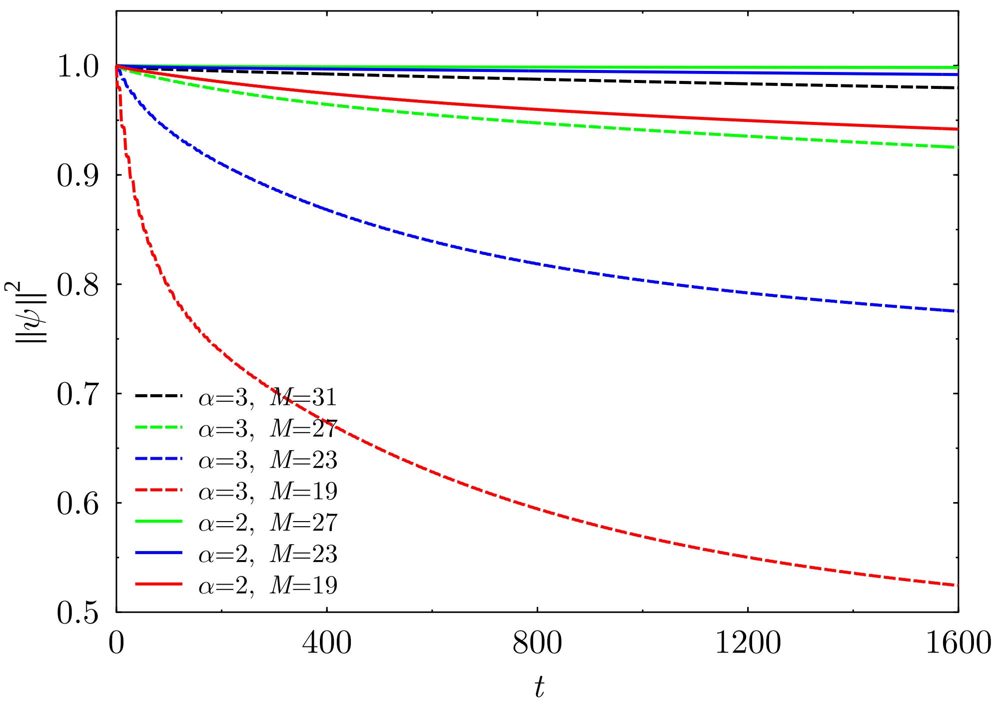


Abbildung 4.13: Der zeitliche Verlauf der Norm für die Anfangszustände $|\psi\rangle = |\alpha = 2\rangle$ (durchgezogene Linien) und $|\psi\rangle = |\alpha = 3\rangle$ (gestrichelte Linien) in Abhängigkeit von der Gittergröße $M = 19$, $M = 23$ und $M = 27$ – zusätzlich $M = 31$ für $|\alpha = 3\rangle$. Während für den Anfangszustand $|\psi\rangle = |\alpha = 3\rangle$ die Norm nur für die Gittergröße $M = 31$ relativ stabil ist, reichen für den näher am Potentialminimum lokalisierten Zustand $|\psi\rangle = |\alpha = 2\rangle$ auch weitaus kleinere Gittergrößen aus. Technische Daten: Morse-Potential ($A = 10$, $\lambda = 1/\sqrt{20}$), $\Delta t = 3.068 \cdot 10^{-3}$, $\Delta t' = 0.785$, Entwicklungsordnung $n_0 = 10$.

Anfangszustandes den d-dimensionalen Unterraum verlässt; in diesem Falle ist das von dem numerischen Verfahren gelieferte Ergebnis mit Sicherheit falsch. Um sich gegen das Eintreten dieses Falles abzusichern, kann man die Dimension d des Hilbert-Raumes verändern. Ändert sich bei einer Variation von d die numerische Lösung nur weniger als die gewünschte Genauigkeit vorgibt, so kann man davon ausgehen, dass die Dimension d hinreichend groß ist. Das hier benutzte Verfahren hat eine Eigenschaft, die im Allgemeinen als nachteilig angesehen werden muss, jedoch in diesem Zusammenhang hilfreich ist: Die Propagationsmatrix $\boldsymbol{U}$ ist nicht unitär, d. h. die Norm des Zustandes wird sich bei der Zeitentwicklung verändern – weicht sie zu stark von ihrem Anfangswert (≈ 1) ab, so ist das ein eindeutiger Hinweis darauf, dass die Parameter des Verfahrens nicht korrekt gewählt wurden. Ist beispielsweise die Dimension d zu klein und die Zeitentwicklung des Zustandes führt aus dem Hilbert-Raum hinaus, so wird die Norm des Zustandes deutlich abfallen. Dieses Verhalten ist in Abbildung 4.13 zu sehen: Verläuft die Zeitentwicklung – wie für den Anfangszustand $|\psi\rangle = |\alpha = 2\rangle$ – innerhalb des durch die kohärenten Zustände abgedeckten Phasenraumgebietes, so fällt die Norm auch für kleine Gittergrößen nur wenig ab; hat der Zustand während seiner Zeitentwicklung jedoch einen großen Anteil, der außerhalb dieses Phasenraumgebietes liegt ($|\psi\rangle = |\alpha = 3\rangle$), so zerfällt die Norm sehr schnell.

Ein weiterer zu überprüfender Teil des Verfahrens ist das wiederholte Quadrieren der Matrix $\boldsymbol{U}$ um eine neue mit größerer effektiver Schrittweite zu erhalten. Auf dem Papier gilt zwar das Assoziativgesetz $(\boldsymbol{U} \cdot \boldsymbol{U} \cdots \boldsymbol{U})\boldsymbol{v} = \boldsymbol{U}(\boldsymbol{U}(\cdots(\boldsymbol{U}\boldsymbol{v})\dots))$, aber das gilt in der Numerik – aufgrund von auftretenden Rundungsfehlern – nur näherungsweise. Benutzt man das im Anhang C vorgestellte Verfahren zur Berechnung der Zeitentwicklung eines Vektors im Ortsraum einmal mit einer dreifach quadrierten und einmal mit einer achtfach quadrierten (effektiven) Propagationsmatrix (siehe Abbildung 4.14), so weicht die Zeitentwicklung der beiden Vektoren mit zunehmender Propagationszeit immer deutlicher voneinander ab. Im Vergleich dazu ist das in dieser Arbeit vorgestellte Verfahren gegenüber mehrfachem Quadrieren stabil: Die vermeintliche Nulllinie in derselben Abbildung 4.14 ist die Differenz der Erwartungswerte, die einmal mit einer zehnfach quadrierten Matrix und einmal mit einer fünffach quadrierten Matrix berechnet wurden.[c]

Um die Stabilität des hier vorgestellten Verfahrens zu untermauern, wird ein Propagator $\boldsymbol{U}$ mit einer Schrittweite $\Delta t = 2\pi/256$ gewählt, $\nu = 0 \dots 16$-fach quadriert und ein Anfangszustand $|\alpha = 2\rangle$ mit diesen Propagatoren $\boldsymbol{U}^{2^\nu}$ über eine Zeit $T \approx 4096\pi$ propagiert. Für die resultierenden Endzustände $|\psi_\nu\rangle$ wurde die Überlappfunktion $C_\nu := \langle\psi_0|\psi_\nu\rangle$ berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.5 wiedergegeben. Zunächst ist festzuhalten, dass die Norm um fast 1% abgefallen ist und für eine genauere Berechnung die Gittergröße erhöht werden müsste. Das Assoziativgesetz wäre erfüllt, wenn der Imaginärteil der Überlappfunktionen Null wäre und der Realteil gleich dem Normquadrat eines $|\psi_\nu\rangle$; in diesem Fall wäre mit dem Quadrieren der Matrix überhaupt kein zusätzlicher Fehler verbunden.

[c] Im Vergleich zur obigen Ortsraummethode ist hier ein kleinerer Zeitschritt Δt nötig, um numerisch stabile Ergebnisse zu erhalten. Umgekehrt kann bei der Ortsraummethode aus Stabilitätsgründen kein kleinerer Zeitschritt genommen werden – das Δt im Faktor $\sqrt{\frac{m}{2\pi\mathrm{i}\,\hbar\,\Delta t}}$ von Gleichung (C.3) bereitet Schwierigkeiten.

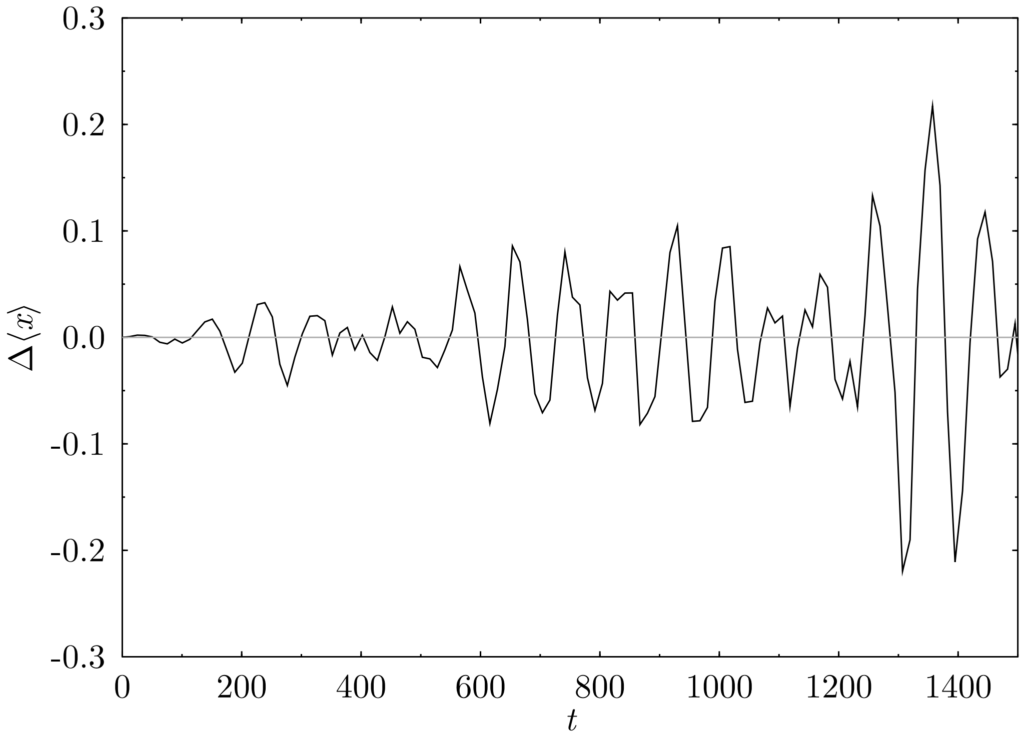


Abbildung 4.14: Gezeigt ist die Differenz $\langle x^{(8)}\rangle - \langle x^{(3)}\rangle$ für den gleichen Anfangsvektor, einmal mit dem effektiven Propagator $\boldsymbol{U}^{2^8}$ und einmal mit dem effektiven Propagator $\boldsymbol{U}^{2^3}$ nach der im Anhang C vorgestellten Ortsraummethode. (Die vermeintliche Nulllinie ist die Differenz der Erwartungswerte, die einmal mit einer zehnfach quadrierten Matrix und einmal mit einer fünffach quadrierten Matrix mit kohärenten Zuständen berechnet wurden.)

In der Tat zeigen die Ergebnisse im Rahmen der Rechengenauigkeit dieses Verhalten.[d]

Dieses vorteilhafte Verhalten des kohärenten Propagators gegenüber dem analogen im Ortsraum wird verständlich, wenn man die Matrixelemente

$$U(x, x_0; t) := \langle x|\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,t\hat{H}/\hbar}|x'\rangle \tag{4.20}$$

(Abbildung 4.15) und $U(\alpha, \alpha_0; t) = \langle\alpha|\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,t\hat{H}/\hbar}|\alpha_0\rangle$ (Abbildung 4.16) miteinander vergleicht. In Abbildung 4.15 ist der Realteil $\mathrm{Re}\,U(x, x_0 = 2.5; t)$ aufgetragen – die Amplitude ist konstant. Für große $|x - x_0|$ oszilliert diese Funktion stark, und bei der Summation müssen Beiträge mit unterschiedlichen Vorzeichen aber gleicher Amplitude aufsummiert werden: Dies ist eine numerisch instabile Operation. Die entsprechende Funktion für die kohärenten Funktionalintegrale ist in Abbildung 4.16 aufgetragen und zeigt ein ungleich freundlicheres Verhalten: Die Amplitude von $U(\alpha, \alpha_0 = 5/\sqrt{8}; t)$ fällt für große $|\alpha - \alpha_0|$ stark ab, und die Oszillationen – hier als Variationen im Farbspektrum zu erkennen –

[d] Wie in Abschnitt 3.6 auf Seite 29 erläutert wurde, sind (betrags-)kleine Matrixelemente ($|\langle\alpha_k|\alpha_l\rangle| < 10^{-6}$)auf Null gesetzt worden.

ν	$\Delta t'$	$\mathrm{Re}C_\nu$	$\mathrm{Im}C_\nu$	$\|\|\psi_\nu\rangle\|$
0	0.02454400	0.9847179	-3.010427×10^{-20}	0.9923295
1	0.04908800	0.9847189	4.786793×10^{-8}	0.9923306
2	0.09817600	0.9847194	4.600942×10^{-8}	0.9923311
3	0.1963520	0.9847196	4.650630×10^{-8}	0.9923314
4	0.3927040	0.9847197	4.633073×10^{-8}	0.9923315
5	0.7854080	0.9847197	4.612626×10^{-8}	0.9923316
6	1.570816	0.9847197	4.633432×10^{-8}	0.9923316
7	3.141632	0.9847197	4.633546×10^{-8}	0.9923316
8	6.283264	0.9847197	4.636670×10^{-8}	0.9923316
10	12.56653	0.9847197	4.636517×10^{-8}	0.9923316
11	25.13306	0.9847197	4.638332×10^{-8}	0.9923316
12	50.26611	0.9847197	4.638827×10^{-8}	0.9923316
13	100.5322	0.9847197	4.640010×10^{-8}	0.9923316
14	201.0645	0.9847197	4.639162×10^{-8}	0.9923316
15	402.1289	0.9847197	4.639972×10^{-8}	0.9923316
16	804.2578	0.9847197	4.640011×10^{-8}	0.9923316

Tabelle 4.5: Vergleich effektiver Propagatoren $\boldsymbol{U}^{2^\nu}$ für das Doppelmuldenpotential (Gl. 4.12 mit $g = 0.02$). Die Überlapps $C_\nu = \langle\psi_0|\psi_\nu\rangle$ für verschiedene ν sind wiedergegeben. Obwohl die Norm der Zustände (5. Spalte) deutlich von eins abweicht, stimmen die Endzustände $|\psi_\nu(T)\rangle$ nahezu überein. In der zweiten Zeile ist der effektive Zeitschritt $\Delta t' = 2^\nu\,\Delta t$ eingetragen. Die technischen Parameter: $M = 27$, NCSPI, $\Delta t = 2\pi/256$, Reihenentwicklung bis zur vierten Ordnung, Gesamtpropagationszeit $T \approx 4096\pi$, Anfangszustand $|\alpha = 2\rangle$.

	elementarer Zeitschritt Δt		
n_0	$2\pi/1024$	$2\pi/1536$	$2\pi/2048$
3	$*$	$*$	0.9714917
4	$*$	0.9993492	0.9992865
6	$*$	0.9993756	0.9992927
8	$*$	0.9993756	0.9992931
10	$*$	0.9993756	0.9992927

Tabelle 4.6: Gezeigt ist die Norm der Zustände $|\Psi(t)\rangle$ für $t \approx 1600$ (hängt von dem Vielfachen von Δt ab) in einem Morse-Potential mittels normalgeordneter Propagatoren. Es wurden verschiedene elementare Schrittweiten Δt und verschiedene Entwicklungsordnungen n_0 benutzt. Durch $*$ sind Parameter gekennzeichnet, bei denen das Propagationsverfahren nach kurzer Propagationszeit (z. B. $t \approx 18$) wegen eines numerischen Überlaufs abgebrochen wurde.

sind überall etwa gleich klein. Um auch im Ortsraum mit glatten Propagatoren arbeiten zu können, wurden verschiedene Glättungsprozeduren ersonnen [57, 58], die bei den kohärenten Propagatoren inhärent sind.

Eine andere Frage an die Eigenschaften des Propagationsverfahrens betrifft die Abhängigkeit von dem anfänglichen Zeitschritt Δt und der Entwicklungsordnung n_0. In den

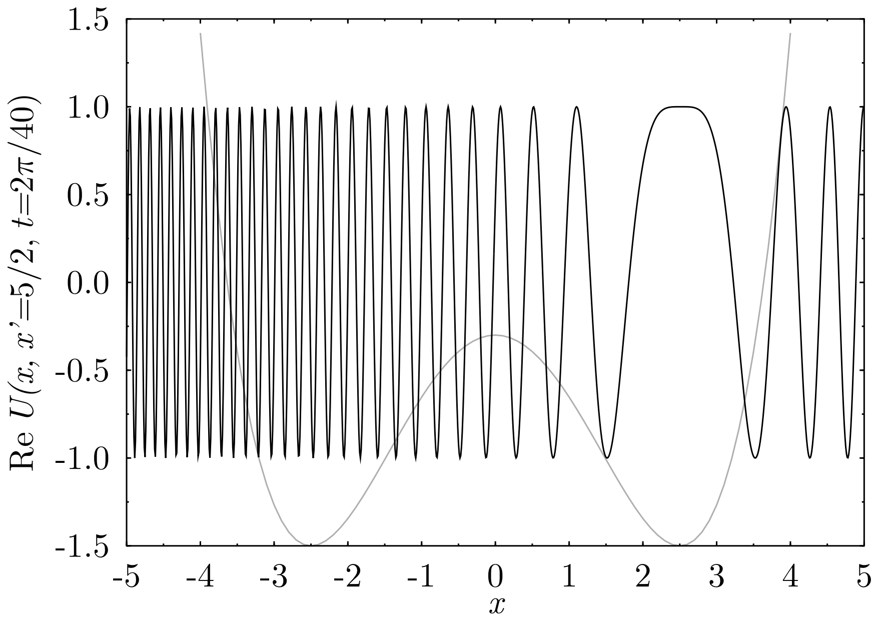


Abbildung 4.15: Der Realteil des Ortsraumpropagators $U(x, x', t)$ (Gl. 4.20) ist für $x' = 2.5, t = \pi/20$ dargestellt. Mit zunehmenden Abstand von x' oszilliert die Funktion immer stärker, während die Amplitude konstant bleibt.

	elementarer Zeitschritt Δt			
n_0	$2\pi/790$	$2\pi/800$	$2\pi/1024$	$2\pi/2048$
3	$*$	$*$	$*$	0.9714917
4	$*$	$*$	0.9993114	0.9993010
6	$*$	0.9995818	0.9995128	0.9993072
8	0.9995850	0.9995816	0.9995128	0.9993072
10	0.9995850	0.9995864	0.9995128	0.9993072

Tabelle 4.7: Norm der Zustände $|\Psi(t)\rangle$ für $t \approx 1600$ (hängt von dem Vielfachen von Δt ab) in einem Morse-Potential mittels antinormalgeordneter Propagatoren. Es wurden verschiedene elementare Schrittweiten Δt und verschiedene Entwicklungsordnungen n_0 benutzt. Durch $*$ sind Parameter gekennzeichnet, bei denen das Propagationsverfahren nach kurzer Propagationszeit (z. B. $t \approx 18$) wegen eines numerischen Überlaufs abgebrochen wurde.

Tabellen 4.6 und 4.7 ist die Norm eines Zustandes nach einer Propagation über 1600 Zeiteinheiten im Morse-Potential gezeigt. Hierbei wurden verschiedene elementare Zeitschritte Δt und Entwicklungsordnungen n_0 benutzt. Wie man sehen kann, ergibt ein zu großer Zeitschritt nach wenigen Propagationsschritten numerischen Unsinn. Andererseits kann

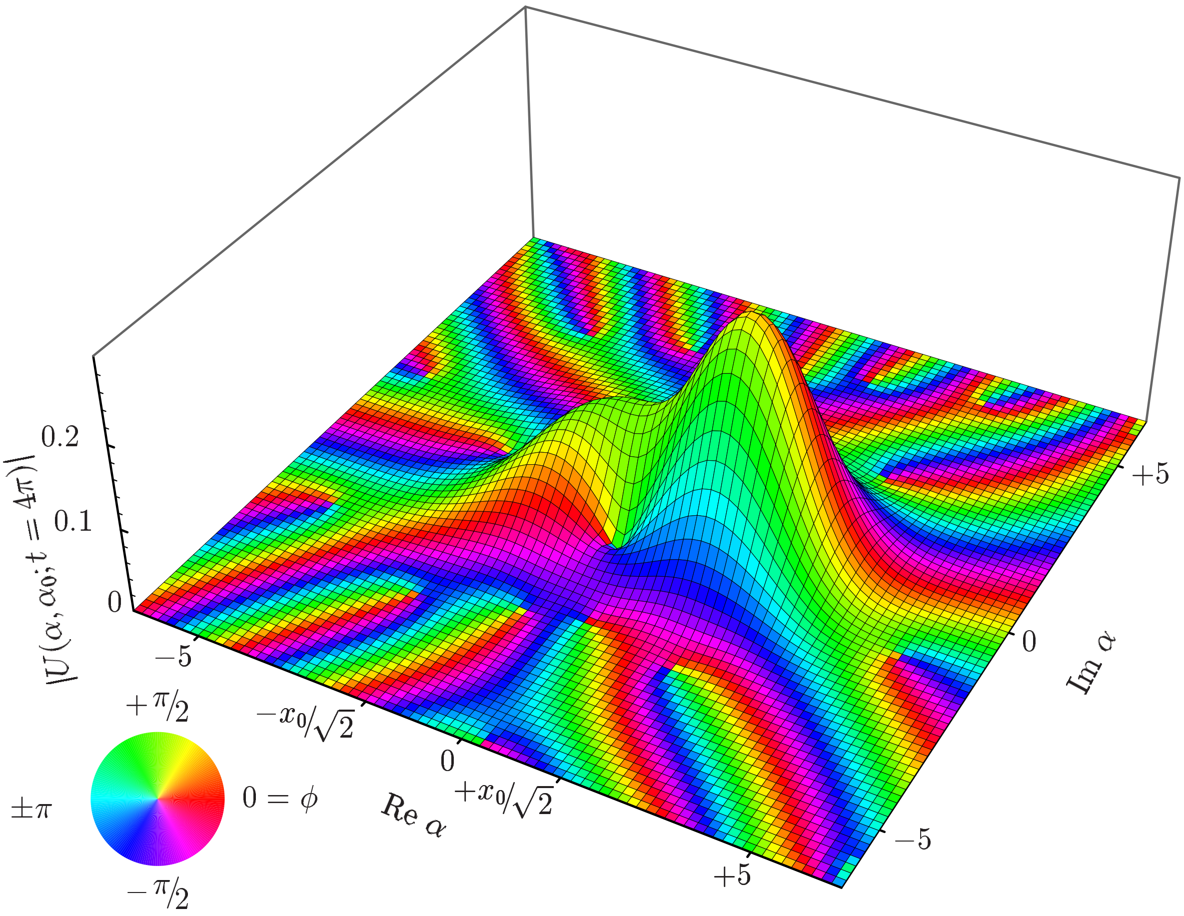


Abbildung 4.16: Für das Doppelmuldenpotential (Gl. 4.12, $g = 1/50$, $x_0 = 5/2$) ist das Matrixelement $\langle\alpha|\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,t\hat{H}/\hbar}|\alpha_0\rangle = |U(\alpha, \alpha_0)|\,\mathrm{e}^{\,\mathrm{i}\,\phi}$ für $\alpha_0 = 1.71$ und $t = 4\pi$ gezeigt. Die z-Koordinate steht dabei für den Betrag, während die Farbskala die Phase des Matrixelements widerspiegelt.

auch ein zu kleiner Zeitschritt wegen der bei der Vielzahl der notwendigen Multiplikationen auftretenden Rundungsfehler ungenaue Resultate liefern. Die Entwicklungsordnung betreffend ist festzustellen, dass die Genauigkeit zwar mit zunehmender Ordnung besser wird, aber für Ordnungen $n_0 \geq 6$ keine signifikanten Änderungen mehr auftreten. Die folgende grobe Abschätzung macht dieses Verhalten plausibel:

> Zunächst muss man sich vergegenwärtigen, dass der Hamilton-Operator durch eine endlichdimensionale Matrix $\boldsymbol{H}$ approximiert wird. Diese Matrix hat einen (betragsmäßig) größten Eigenwert $E_{\max}$. Die Reihenentwicklung der Exponentialfunktion $\exp(-\mathrm{i}\,\Delta t\,\boldsymbol{H})$ ist dann ausreichend, wenn $(\Delta t\,E_{\max})^\nu/\nu!$ für alle $\nu > n_0$ kleiner ist als die gewünschte Genauigkeit. Für $E_{\max}$ kann man in grober Näherung den größten Energieerwartungwert $\langle\alpha|\hat{H}|\alpha\rangle$ für ein α des

Quadraturgitters wählen. Im vorliegenden Fall (Gittergröße $M = 31$) ist das etwa $\alpha = (7\mathrm{i} - 7)$ und dies ergibt für den maximalen Eigenwert $E_{\max} \approx 200$. Mit $\Delta t \approx 1/140$ ergibt sich für den achten Term: $(\Delta t\, E_{\max})^8/8! \lessapprox 10^{-4}$, d. h. Entwicklungen höher als achter Ordnung bringen keine signifikante Verbesserung.

Vergleiche zwischen den verschiedenen Quadraturverfahren (Abschnitte 3.5.1 und 3.5.2) ergaben keinen signifikanten Unterschied. Ähnliches wurde auch schon bei der Anwendung der Methode auf Probleme in der statistischen Physik beobachtet [17]. Die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse wurden ausschließlich mit Gittern äquidistant verteilter Stützstellen berechnet – mit der „Gitterkonstanten“ nach Gleichung (3.23) und zentriert um den Ursprung.

4.6 Resümee

Insgesamt konnte für zeitunabhängige Hamilton-Operatoren gezeigt werden, dass die hier vorgeschlagene Methode in der Lage ist, über lange Zeiten Wellenpakete mit hoher Genauigkeit zu propagieren. Als vorteilhaft hat sich dabei die Möglichkeit erwiesen durch wiederholtes Quadrieren der Propagationsmatrix einen Propagator mit sehr großer effektiver Schrittweite gewinnen zu können.

Damit gehen die vorgestellten Resultate über die in [61] präsentierten Ergebnisse hinaus: Dort konnten Ergebnisse für Funktionalintegrale über kohärente Zustände, die mit Monte-Carlo-Verfahren berechnet wurden, lediglich für Zeiten von der Größenordnung der kleinsten Zeitskala des Systems erzielt werden.

Eine Vergleich der hier vorgestellten Methode mit der Split-Operator-Methode mit schneller Fourier-Transformation (Abschn. 3.7.1) nach Braun *et al.* [15] ergibt, dass das hier entwickelte Verfahren mit weniger Gitterpunkten auskommt: Für ein Morse-Potential (mit den Parametern $A = 77$ und $\lambda = 0.08$) benötigt die Funktionalintegralmethode $27^2 = 729$ Gitterpunkte, während die Autoren der obigen Referenz 2048 Gitterpunkte entlang der reellen Achse benutzen. Ein Vergleich der Rechenzeit (auf gleichen Maschinen) ergab[e] zum einen, dass, falls man die Wellenfunktion in kurzen Zeitabständen (zur Berechnung von Erwartungswerten) benötigt, die SPO-FFT-Methode deutlich schneller als das hier vorgestellte Verfahren ist. Zum anderen benötigen beide Methoden etwa die gleiche Rechenzeit, sobald man große Einzelschritte und große Propagationszeiten anstrebt. In diesem Fall kann ein effektiver Propagator mit großer Schrittweite benutzt werden.

[e] SPO-FFT-Rechnungen wurden von Michael Braun (Würzburg) ausgeführt.

4.7 Dichtematrixpropagation

In diesem Abschnitt wird demonstriert, wie das Propagationsverfahren zur Berechnung der Zeitentwicklung eines Dichteoperators $\hat{\varrho}$ nach der Liouville-von-Neumann-Gleichung (2.51) benutzt werden kann. Als Beispiel wird die Doppelmulde (Gl. 4.12) gewählt. Der anfängliche Dichteoperator ist hier durch

$$\hat{\varrho}(t=0) = \frac{1}{2}|\alpha\rangle\langle\alpha| + \frac{1}{2}|-\alpha\rangle\langle-\alpha| \tag{4.21}$$

gegeben (mit $\alpha = 1$); dies ist wegen

$$\mathrm{tr}\,\hat{\varrho}^2(0) = \frac{1}{4}(|\langle\alpha_1|\alpha_1\rangle|^2 + |\langle\alpha_1|\alpha_2\rangle|^2 + |\langle\alpha_2|\alpha_1\rangle|^2 + |\langle\alpha_2|\alpha_2\rangle|^2) < 1\ \text{, falls } \alpha_1 \neq \alpha_2,$$

ein gemischter Zustand.

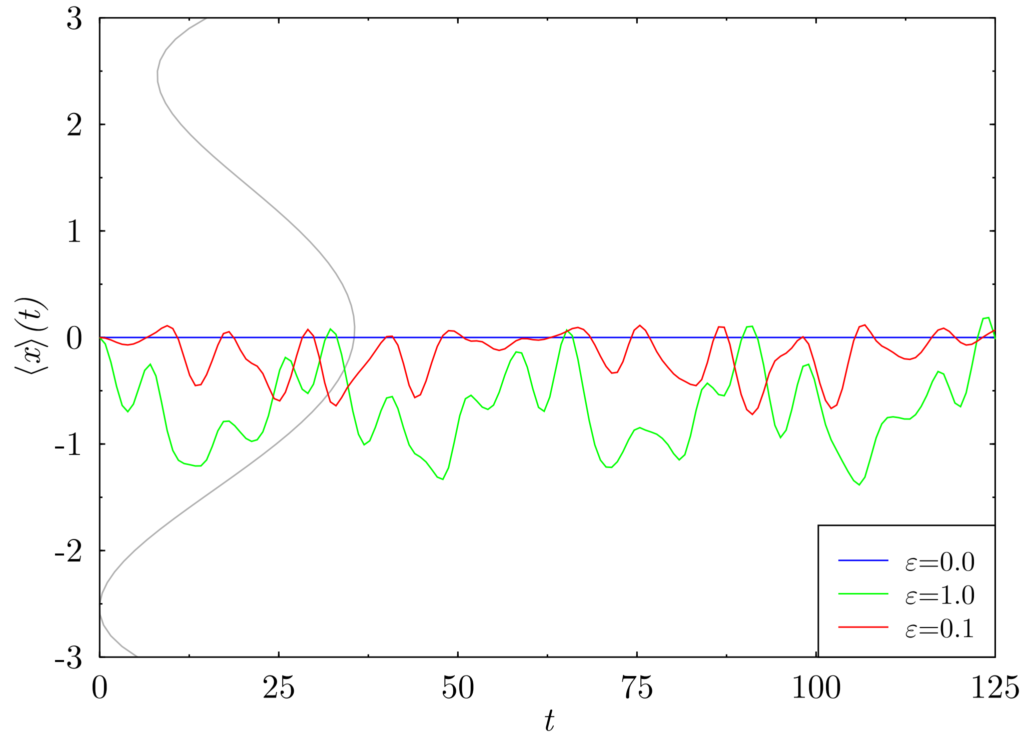


Abbildung 4.17: Die Zeitentwicklung des Ortserwartungswertes für einen gemischten Zustand ($\hat{\varrho}(t=0) = \frac{1}{2}|\alpha\rangle\langle\alpha| + \frac{1}{2}|-\alpha\rangle\langle-\alpha|$, $\alpha = 2$) in verschiedenen Doppelmulden ($x_0 = 5/2$, $g = 1/50$, $\varepsilon = 0.0$, $\varepsilon = 1.0$, $\varepsilon = 0.1$) ist dargestellt. Technische Daten: Gittergröße $M = 23$, elementarer Zeitschritt $\Delta t = 6.136 \cdot 10^{-3}$, effektiver Zeitschritt $\Delta t' = 0.785$, Entwicklungsordnung $n_0 = 10$.

In Abbildung 4.17 ist das zeitliche Verhalten des Ortserwartungswertes $\langle x\rangle$ für diese Dichtematrix $\hat{\varrho}(0)$ wiedergegeben. Für die symmetrische Doppelmulde ergibt sich ein zeitlich konstanter Ortserwartungswert $\langle x \rangle = 0$, während für die asymmetrischen Doppelmulden der Ortserwartungswert im zeitlichen Mittel in Richtung der niedriger liegenden Mulde tendiert. Dieses Verhalten wird verständlich, wenn man das zeitliche Mittel des Ortserwartungswertes

$$\overline{\langle x \rangle} = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int\limits_0^T \mathrm{d}t \, \mathrm{tr}\, \hat{q}\hat{\varrho}(t) \tag{4.22}$$

betrachtet. Bildet man in der Basis der Eigenzustände $|\mu\rangle$ (mit den zugehörigen Eigenwerten E_μ) die Spur und fügt zusätzlich eine Eins $\mathbb{1} = \sum_\mu |\mu\rangle\langle\mu|$ zwischen Orts- und Dichteoperator ein, so folgt für den obigen Mittelwert

$$\overline{\langle x \rangle} = \sum_{\mu,\mu'} \langle\mu|\hat{q}|\mu'\rangle\langle\mu'|\hat{\varrho}(0)|\mu\rangle \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int\limits_0^T \mathrm{d}t \, \mathrm{e}^{\,\mathrm{i}\,t\,(E_\mu - E_{\mu'})} \,.$$

Da keine Entartungen auftreten können, geht für $\mu \neq \mu'$ der Grenzwert gegen Null; also gilt

$$\overline{\langle x \rangle} = \sum_{\mu} \langle\mu|\hat{q}|\mu\rangle\langle\mu|\hat{\varrho}(0)|\mu\rangle \,.$$

Für symmetrische Hamilton-Operatoren verschwindet $\langle\mu|\hat{q}|\mu\rangle$ und der Ortserwartungswert verschwindet im zeitlichen Mittel – unabhängig von $\hat{\varrho}(0)$. Im asymmetrischen Fall haben die Eigenvektoren $|\mu\rangle$ (i. A.) keine definierte Parität und $\langle\mu|\hat{q}|\mu\rangle$ ist (i. A.) von Null verschieden: $\overline{\langle x \rangle} = 0$ würde eine spezielle Präparation von $\hat{\varrho}(0)$ erfordern.

Kapitel 5

Erweiterung auf zeitabhängige Potentiale

In diesem Kapitel wird die im Kapitel 3 für zeit*un*abhängige Potentiale entwickelte numerische Methode auf explizit zeitabhängige Potentiale erweitert. Dies wird im Wesentlichen dadurch geschehen, dass der Hamilton-Operator für einen Propagationsschritt als konstant betrachtet wird. Im Allgemeinen muss bei zeitabhängigen Potentialen der Hamilton-Operator für jeden Propagationsschritt neu berechnet werden; vorteilhaft ist somit ein Verfahren, das mit wenigen Funktionsauswertungen auskommt. Als Anwendungsbeispiel wird zunächst der harmonische Oszillator in verschiedenen äußeren Feldern betrachtet. Danach wird die getriebene Doppelmulde untersucht, bei der durch ein äußeres, periodisches Feld das Tunneln unterdrückt werden kann. Um diesen Effekt beobachten zu können ist eine genaue Zeitentwicklung über mehr als eine Million Propagationsschritte erforderlich.

5.1 Propagationsverfahren für zeitabhängige Potentiale

Die Verallgemeinerung der Funktionalintegrale (2.40) aus Abschnitt 2.2 auf zeitabhängige Hamilton-Operatoren $\hat{H} = \hat{H}(t)$ lässt sich folgendermaßen durchführen: Der Operator $\hat{F}$ ist nun von zwei Zeitparametern (t und t') abhängig, d. h. $\hat{F} = \hat{F}(t, t')$ und das Produkt aus Gleichung (2.32) muss ersetzt werden durch $\mathbf{T}\prod_{\nu=1}^{N} \hat{F}(t_\nu;\, t_{\nu-1}) := \hat{F}(t_N;\, t_{N-1}) \cdots \hat{F}(t_1;\, t_0)$, wobei $\mathbf{T}$ der Zeitordnungsoperator ist (d. h. es gilt $t' \equiv t_0 \leq t_1 \leq \cdots \leq t_N \equiv t$). Wichtig ist dabei, dass die $\hat{F}(t_\nu;\, t_{\nu-1})$'s im Allgemeinen nicht vertauschen und die Reihenfolge des Produktes einzuhalten ist. Eine Verallgemeinerung des Satzes 2.1 mit strengem mathematischen Beweis ist auch heute noch nicht bekannt. Dennoch soll hier – wie schon in [50] geschehen – ein Formulierungsversuch unternommen werden:

Für eine Verallgemeinerung des Satzes 2.1 auf zeitabhängige Hamilton-Operatoren müssen die Bedingungen 2.31a bis 2.31c durch

$$\lim_{t'\uparrow t} \hat{F}(t,t') = \mathbb{1} \tag{5.1a}$$

$$\lim_{t'\uparrow t} \frac{\partial \hat{F}(t,t')}{\partial t} = -\mathrm{i}\,\hat{H}(t)/\hbar \tag{5.1b}$$

$$\forall\ |\psi\rangle \in \mathcal{D}(\hat{F})\,\forall\ t \geq t' \geq 0 :\ \|\hat{F}(t,t')|\psi\rangle\| \leq \||\psi\rangle\| \tag{5.1c}$$

ersetzt werden, damit im Limes $N \to \infty$ das Produkt gegen den Zeitentwicklungsoperator des Systems konvergiert

$$\lim_{N\to\infty} \prod_{\nu=1}^{N} \hat{F}(t_\nu;\ t_{\nu-1}) = \mathbf{T}\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\int_{t'}^{t} \mathrm{d}\vartheta\, \hat{H}(\vartheta)/\hbar}\,, \tag{5.2}$$

die rechte Seite bezeichnet den tatsächlichen Zeitentwicklungsoperator des Systems.

Trotz des fehlenden mathematischen Beweises ist die physikalische Motivation einsichtig: Der Hamilton-Operator $\hat{H}(t)$ wird als stückweise konstant betrachtet – nämlich auf jedem Intervall $[t_{\nu-1}, t_\nu]$. Jedes $\hat{F}(t_\nu, t_{\nu-1})$ approximiert dann den Propagator für dieses Zeitintervall.

Im Hinblick auf die praktische Anwendung wird die Aufspaltung des Propagators nach Gleichung (3.14) fortgesetzt: Und zwar wird der Hamilton-Operator in einen zeitabhängigen Anteil $\hat{H}_\mathrm{t}(t)$ und einen zeitunabhängigen Anteil $\hat{H}_0 + \hat{H}_\mathrm{I}$ aufgespalten

$$\hat{H} = \left(\hat{H}_0 + \hat{H}_\mathrm{I}\right) + \hat{H}_\mathrm{t}(t) \tag{5.3}$$

und damit ein $\hat{F}$ der Form

$$\hat{F}(t+\Delta t, t) = \hat{F}_\mathrm{u}(\Delta t/2)\, \hat{F}_\mathrm{t}(t+\Delta t, t)\, \hat{F}_\mathrm{u}(\Delta t/2) \tag{5.4}$$

benutzt. Die beiden zeitunabhängigen Faktoren $\hat{F}_\mathrm{u}(\Delta t/2)$ werden wieder nach der bisherigen Methode behandelt. Für den zeitabhängigen Anteil $\hat{F}_\mathrm{t}(t+\Delta t, t)$ ist es von Vorteil das antinormale Symbol zu benutzen – der Grund hierfür wird später bei der numerischen Umsetzung erläutert (Abschnitt 5.1.1). Die den Formulierungen (2.40c) und (2.40d) entsprechende zeitabhängige Funktionalintegralformulierung ist

$$\mathfrak{U}_\mathrm{t}(\alpha,\alpha';t,t') := \lim_{N\to\infty} \left(\prod_{\nu=1}^{N-1} \int_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha'_\nu}{\pi} \right) \cdot$$
$$\prod_{\nu=1}^{N} \int_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha_\nu}{\pi} U_{N'}(\alpha'_\nu, \alpha_\nu; (t_\nu - t_{\nu-1})/2)\, F_\mathrm{t}(\alpha_\nu; t_\nu, t_{\nu-1})\, U_{N'}(\alpha_\nu, \alpha'_{\nu-1}; (t_\nu - t_{\nu-1})/2)\,, \tag{5.5}$$

mit $U_N(\alpha, \alpha'; t)$ wird dabei eines der Produkte (ohne Limes) aus den Gleichungen (2.40) bezeichnet, $F_\mathrm{t}(\alpha; t, t')$ ist das antinormale Symbol von $\hat{F}_\mathrm{t}(t, t')$. Die Zeitpunkte t_ν können beispielsweise äquidistant gewählt werden und sind von N abhängig, d. h. für jedes N müssen $N+1$ Zeitpunkte im Intervall $[t'; t]$ gewählt werden.

5.1.1 Numerische Behandlung zeitabhängiger Probleme

Obwohl die formale Formulierung (5.5) etwas schwerfällig ist, ist die Erweiterung des Programms auf naheliegende Weise möglich:

1. Für den zeitunabhängigen Anteil $\hat{H}_0 + \hat{H}_\mathrm{I}$ wird für die halbe elementare Schrittweite ein Propagator $\boldsymbol{U} = \boldsymbol{U}(\Delta t/2)$ aufgestellt,
2. mit diesem wird der Zustandsvektor $\boldsymbol{v}(t)$ propagiert (multipliziert) $\to \boldsymbol{v}(t + \Delta t/2)$.
3. danach wird mit dem antinormalgeordneten, zeitabhängigen Anteil $F_\mathrm{t}(\alpha_\nu; t + \Delta t, t)$ komponentenweise der Vektor $\boldsymbol{v}(\Delta t/2)$ multipliziert,
4. danach folgt eine weitere Multiplikation mit $\boldsymbol{U} = \boldsymbol{U}(\Delta t/2)$, wodurch man den um einen Zeitschritt Δt propagierten Zustandsvektor $\boldsymbol{v}(t + \Delta t)$ erhält.

Für weitere Zeitschritte kann man entsprechend die Punkte 2.–4. mehrfach durchlaufen. In diesem Fall kann man die Schritte 2. und 4. zusammenfassen, indem man die Matrix $\boldsymbol{U} = \boldsymbol{U}(\Delta t/2)$ quadriert und mit dieser Matrix die Propagation bezüglich des zeitunabhängigen Anteils durchführt.

An dieser Stelle wird der Vorteil des antinormalgeordneten Symbols $F_\mathrm{t}(\alpha; t, t')$ gegenüber seinem normalgeordneten Pendant deutlich: Da $F_\mathrm{t}(\alpha; t, t')$ für jeden Zeitschritt neu berechnet werden muss, ist es vorteilhaft, dass es nur von einem Argument α abhängt und somit nur M^2 (Anzahl der Gitterpunkte) anstatt M^4 Funktionsauswertungen ausgeführt werden müssen.

Der unter 1.) erwähnte Propagator $U(\Delta/2)$ kann seinerseits aus einem Propagator mit kleinerer Schrittweite und wiederholten Quadrieren (vgl. Abschnitt 3.4) gebildet werden.

Auf eine beachtenswerte Eigenschaft der oben formulierten Propagationsmethode soll hier noch hingewiesen werden:

> Hängt der zeitabhängige Anteil $\hat{H}_\mathrm{t}(t)$ – und damit auch $\hat{F}_\mathrm{t}(t + \Delta t, t)$ – nur vom Ortsoperator $\hat{q}$ ab, so ist Berechnung von $F_\mathrm{t}(\alpha; t, t')$ nur für Gitterpunkte mit unterschiedlichen Realteilen nötig, d. h. bei einem Quadraturgitter mit M^2 Punkten, das parallel zur reellen und imaginären Achse ausgerichtet ist, sind M Funktionsauswertungen von $F_\mathrm{t}(\alpha; t, t')$ notwendig. Dies ist insbesondere bei zeitabhängigen Problemen ein Vorteil, da in diesem Fall für jeden Zeitschritt das Symbol neu berechnet werden muss.

5.2 Elementare Beispiele für zeitabhängige Potentiale

Als erstes (elementares) Beispiel für zeitabhängige Hamilton-Operatoren wird hier der harmonische Oszillator in einem räumlich konstanten, aber zeitlich variierenden Feld

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + f(t)\,\hat{q} \tag{5.6}$$

betrachtet. Wählt man einen kohärenten Anfangszustand, so ist das zeitliche Verhalten der Erwartungswerte gleich dem eines klassischen Teilchens im zugehörigen klassischen Potential (z. B. [67]).

In Abbildung 5.1 sind für verschiedene Funktionen $f(t)$ die zeitlichen Verläufe des Ortserwartungswertes wiedergegeben. Sowohl in der Abbildung (a) wie auch in Abbildung (b) ist

$$f(t) = S\sin(\omega\, t) \tag{5.7}$$

gewählt worden, jedoch ist im ersten Fall die Frequenz der treibenden Kraft gleich der des harmonischen Oszillators ($\omega = \omega_0$), im zweiten Fall sind die Frequenzen verschieden. Die resonante Anregung führt zu unbeschränkt zunehmenden Amplituden des Ortserwartungswertes – analog zur klassischen Mechanik. Bei der nicht-resonanten Anregung bleibt die Amplitude beschränkt.

In Abbildung (c) ist die zeitliche Entwicklung des Grundzustandes unter dem Einfluss eines äußeren Feldes mit gaußförmigen Verlauf

$$f(t) = S\,\mathrm{e}^{-\frac{(t-t_0)^2}{\sigma^2}} \tag{5.8}$$

gezeigt. Abbildung (d) zeigt die zugehörigen „Bahnen“ der Erwartungwerte $\langle x\rangle(t)$ und $\langle p\rangle(t)$ im Phasenraum – ein ebenfalls aus der klassischen Mechanik bekanntes Bild.

Abb.	Potential-Parameter				GG	EO	elem. ZS	eff. ZS	ges. Zeit
	S	ω	t_0	σ^2	M	n_0	Δt	$\Delta t'$	T_{ges}
5.1(a)	0.02	1.0	—	—	19	10	$3.0{\cdot}10^{-3}$	$3.0{\cdot}10^{-3}$	153
5.1(b)	0.02	1.1	—	—	19	10	$3.0{\cdot}10^{-3}$	$3.0{\cdot}10^{-3}$	153
5.1(c)	5.0	—	7.07	2.0	19	10	$3.0{\cdot}10^{-3}$	$3.0{\cdot}10^{-3}$	153
5.1(d)	5.0	—	7.07	2.0	19	10	$3.0{\cdot}10^{-3}$	$3.0{\cdot}10^{-3}$	153

Tabelle 5.1: Technische Parameter für die dargestellten Beispiele des zeitabhängigen harmonischen Oszillators (Gl. 5.6). S, ω, t_0 und σ sind die Parameter des zeitabhängigen Anteils (5.7 bzw. 5.8). GG: Gittergröße, EO: Entwicklungsordnung, elem. ZS: elementarer Zeitschritt, eff. ZS: effektiver Zeitschritt

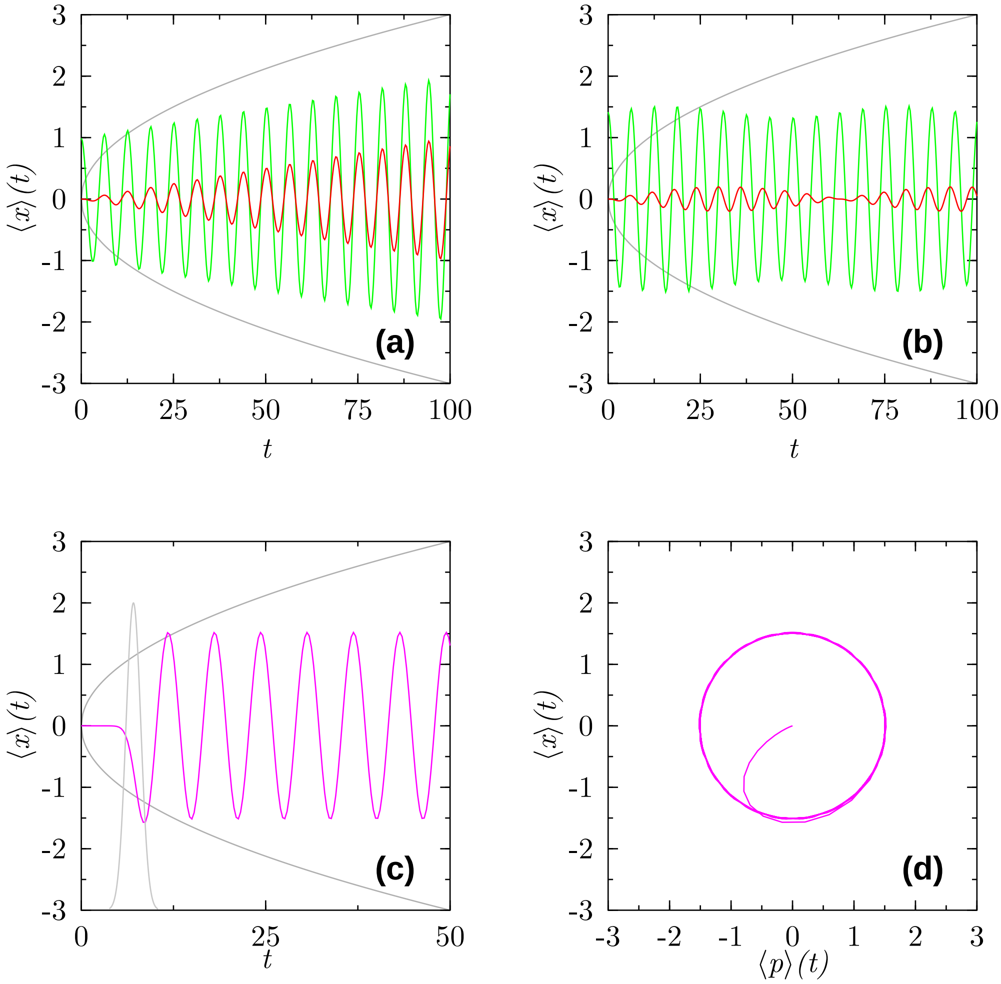


Abbildung 5.1: Zeitabhängiger harmonischer Oszillator mit verschiedenen äußeren Feldern. Alle Bilder stimmen mit den Bahnen des zugehörigen klassischen Teilchens überein.
Bild **(a)** stellt die zeitliche Entwicklung des Ortserwartungswertes $\langle x \rangle$ für die Anfangszustände $|\alpha = 0\rangle$ und $|\alpha = 0.7\rangle$ für ein zeitlich periodisches äußeres Feld ($f(t) = 0.02 \cdot \sin(\omega_0 t)$ in Gleichung 5.6) dar.
Bild **(b)** entspricht (a) mit dem Unterschied, dass die äußere Kraft die Frequenz $\omega = 1.1 \cdot \omega_0$ hat und somit keine resonante Anregung stattfindet, sondern Schwebungen auftreten.
Bild **(c)**: Der Grundzustand des harmonischen Oszillators wird durch ein zeitlich gaußartiges äußeres Feld ($f(t) = S \exp(-(t - t_0)^2/\sigma^2)$) (grau angedeutet) ausgelenkt. Dargestellt ist wieder der Ortserwartungswert.
Bild **(d)** gibt die „Bahn“ $(\langle x \rangle(t), \langle p \rangle(t))$ des Teilchens im Phasenraum wieder.
Technische Daten: siehe Tabelle 5.1.

5.3 Zeitlich periodische Hamilton-Operatoren

Nach den einfachen Testbeispielen des Abschnitts 5.2 sollen hier komplexere Systeme behandelt werden. Dazu folgt zunächst eine kurze Einführung in die Floquet-Theorie, anschließend wird die Doppelmulde in periodischen äußeren Feldern behandelt.

5.3.1 Periodische Potentiale und Floquet-Theorie

Als zeitabhängige Probleme betrachtet man häufig Potentiale, die zeitlich periodisch sind, d. h. für den Hamilton-Operator $\hat{H}(t)$ gilt

$$\exists\, T > 0\ \forall\, t \in \mathbb{R} : \hat{H}(t+T) = \hat{H}(t)\,. \tag{5.9}$$

Das *Floquet-Theorem* sagt, dass man für solche Hamilton-Operatoren Lösungen finden kann, die die Form

$$|\Psi(t)\rangle = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\epsilon t}|\Phi(t)\rangle \quad \text{mit } |\Phi(t+T)\rangle = |\Phi(t)\rangle \tag{5.10}$$

haben. Hierbei wird ϵ als *Quasi-Energie* bezeichnet, die Zustände $|\Phi(t)\rangle$ werden als *Floquet-Zustände* bezeichnet. Diese Energien sind jedoch nur bis auf Vielfache von $2\pi\hbar/T$ bestimmt. Im Gegensatz zum zeitunabhängigen Fall können bereits in eindimensionalen Systemen Entartungen der Quasi-Energien auftreten.

Für die numerische Behandlung von Hamilton-Operatoren mit periodischer Zeitabhängigkeit wird häufig der (t, t')-Formalismus [68] benutzt, der das d-dimensionale zeitabhängige Problem auf ein $d+1$-dimensionales zeitunabhängiges Problem abbildet. Hierbei wird insbesondere die Periodizität in der Zeit ausgenutzt. Interessant ist daher, ob auch mit der hier vorgestellten Methode effektiv Ergebnisse erzielt werden können.

5.3.2 Die periodisch getriebene Doppelmulde

Das bereits in Abschnitt 4.4 betrachtete Doppelmuldenpotential kann durch ein zeitabhängiges Potential ergänzt werden. Eine einfache aber dennoch interessante Möglichkeit

Abb.	Pot.-Param.				GG	EO	elem. ZS	eff. ZS	ges. Zeit
	g	x_0	S	ω	M	n_0	Δt	$\Delta t'$	T_{ges}
5.2	0.02	2.5	0.5	0.581	27	10	$2.704\cdot10^{-3}$	$2.704\cdot10^{-3}$	276
5.3	0.0078	4.0	0.0	—	31	10	$1.570\cdot10^{-3}$	$1.005\cdot10^{-1}$	30875
	0.0078	4.0	0.00317	0.01	31	10	$1.570\cdot10^{-3}$	$2.513\cdot10^{-2}$	30875
5.4	0.0078	4.0	0.00317	0.01	31	10	$1.534\cdot10^{-3}$	$2.454\cdot10^{-2}$	628

Tabelle 5.2: Technische Parameter für die dargestellten Beispiele des zeitabhängigen Doppelmulden-Potentials (Gl. 5.11). g, x_0, S und ω sind die Parameter des Potentials. GG: Gittergröße, EO: Entwicklungsordnung, elem. ZS: elementarer Zeitschritt, eff. ZS: effektiver Zeitschritt

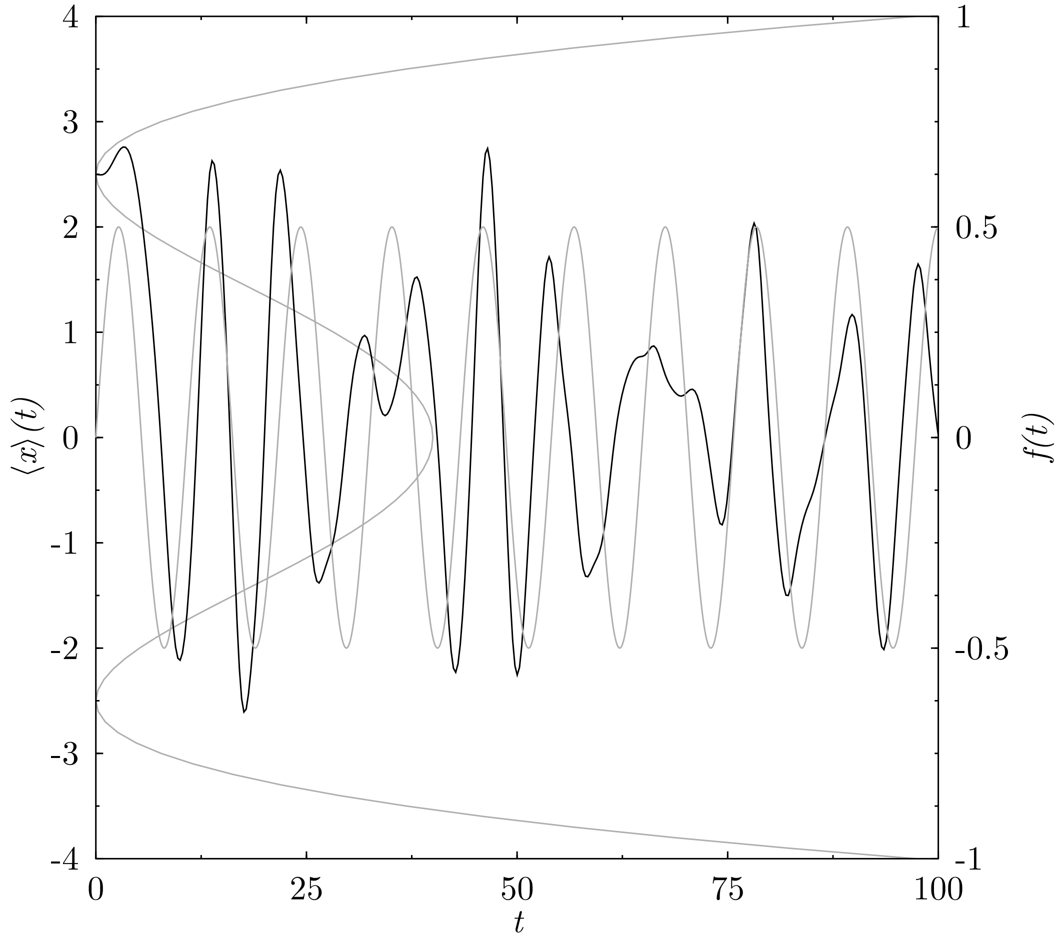


Abbildung 5.2: Die symmetrische Doppelmulde mit zusätzlichem starken äußeren Feld (grau eingezeichnet) hoher Frequenz ($\omega = 0.581, S = 0.5$). Das Teilchen folgt im Wesentlichen dem äußeren Feld. Technische Daten: siehe Tabelle 5.2.

für ein solches zeitabhängiges Potential $V_{\mathrm{t}}(x,t)$ ist ein räumlich konstantes und zeitlich periodisches Feld (d. h. $\hat{H}_{\mathrm{t}}(t) = S\sin(\omega\, t)\,\hat{q}$). Insgesamt ergibt sich damit das folgende Gesamtpotential

$$V(x,t) = g\,\left(x^2 - x_0^2\right)^2 + S\sin(\omega\, t)\, x\,. \tag{5.11}$$

Das zugehörige klassische System weist eine chaotische Dynamik auf [38, 53, 54], sodass eine Untersuchung von Quantenphänomenen vielversprechend scheint. Im Vergleich zum ungetriebenen System ist zu erwarten, dass sich in Abhängigkeit von der Frequenz ω und der Amplitude S die Tunneldauer ändert. Im Fall einer Frequenz ω, die vergleichbar mit ω_0 ist, und einer hohen Amplitude der treibenden Kraft wird die Dynamik nahezu ausschließlich durch das externe Feld bestimmt. Dies ist in Abbildung 5.2 deutlich zu erkennen: Der

x-Erwartungswert folgt der äußeren Kraft mit nur wenig Abweichung. Für noch größere Frequenzen ($\omega \gg \omega_0$) kann das Teilchen dem Feld nicht mehr folgen, aber es kommt zu einer effektiven Erniedrigung der Barrierenhöhe zwischen den Mulden und damit zu einer Reduktion der Tunnelzeit τ_t [38]. Auf der anderen Seite wird eine Kraft mit einer Frequenz, die deutlich kleiner als die Tunnelfrequenz der ungetriebenen Doppelmulde ist ($\omega \ll \pi/\tau_t$), lediglich adiabatisch zwischen der symmetrischen und der asymmetrischen Doppelmulde (siehe vorheriges Kapitel) hin und her schalten. Beide Fälle – hochfrequenter und adiabatischer – können semiklassisch behandelt werden [36]. Der interessante Parameterbereich für ω sollte also bei $\omega_0 \ll \omega \ll \pi/\tau_t$ liegen, d. h. die Tunneldauer τ_t sollte um mindestens zwei Größenordnungen über der Schwingungsdauer $2\pi/\omega_0$ in einem Minimum liegen, dies ist zum Beispiel für die Doppelmulde mit $x_0 = 4$ ($g = 1/128$) – die schon in Abbildung 4.12 betrachtet wurde – erfüllt. Diese getriebene Doppelmulde wurde bereits in [37, 38] behandelt. Die Autoren haben dabei herausgefunden, dass für bestimmte Parameterwerte (z. B. $S = 0.00317$, $\omega = \omega_0/100$) das Tunneln zwischen den beiden Mulden unterdrückt werden kann. In Abbildung 5.3 sind die mit der in Abschnitt 5.1 diskutierten, zeitabhängigen Propagatormethode ermittelten Ortserwartungswerte aufgetragen. Das von Großmann *et al.* beobachtete unterdrückte Tunneln zeigt sich hier sehr deutlich: Der Erwartungswert des Teilchens liegt mit kleinen Schwankungen im Minimum einer Mulde. Vergleicht man dies mit Abbildung 4.12, so ist die Ähnlichkeit offensichtlich: In beiden Fällen kann das Tunneln der ungetriebenen, symmetrischen Doppelmulde unterdrückt werden, jedoch ist die Ursache für das ausbleibende Tunneln verschieden. Bei der asymmetrischen Doppelmulde verlieren die Eigenfunktionen ihre Spiegelsymmetrie bezüglich des Ursprungs. Diese „Symmetriebrechung“ kann dazu benutzt werden, Wellenpakete aufzubauen, die für beliebige Zeiten in einer der Mulden lokalisiert bleiben. Bei der getriebenen Doppelmulde ist die Ursache für das Ausbleiben des Tunnelns die Entartung zweier Quasi-Energien – die Tunneldauer τ_t geht gegen unendlich. Genauer geht aus (5.10) hervor, dass falls ein Wellenpaket $|\Psi(t)\rangle$ aus zwei Floquet-Zuständen $|\Phi_1(t)\rangle$ und $|\Phi_2(t)\rangle$ mit den zugehörigen entarteten Quasi-Energien $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ aufgebaut ist, dieses dann – abgesehen von einem Phasenfaktor $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varepsilon_1 t}$ – die Periode T hat. Falls ein solches Wellenpaket anfangs in einer Mulde lokalisiert ist, ist es dies auch für alle Zeiten nT, $n = 1, 2, \ldots$ Wenn das Teilchen in die andere Mulde tunnelt, muss es noch innerhalb der Periode T in die ursprüngliche Mulde zurückkehren.

In Abbildung 5.4 ist das Wellenpaket im Phasenraum wiedergegeben, d. h. $\langle\alpha|\Psi(t)\rangle$ ist für verschiedene Zeiten t aufgezeichnet. Obwohl das Wellenpaket im Ortsraum in der rechten Mulde lokalisiert ist, ist das Wellenpaket im Phasenraum breiter verteilt. Man kann also das Gitter $\{\alpha_{kl}\}$ nicht für die numerische Propagation auf die rechte Mulde beschränken – die Numerik liefert in einem solchen Fall unsinnige Resultate.

Dieses Beispiel beinhaltet drei verschiedene Zeitskalen:

1. Die Schwingungsperiode ω_0 in einer der Potentialmulden in der harmonischen Näherung.

2. Die Frequenz ω der äußeren Kraft (hier: $\omega = \omega_0/100$).

3. Die Frequenz π/τ, mit der sich das Teilchen in der zeitunabhängigen Doppelmulde zwischen den Mulden hin und her bewegt (hier: $\pi/\tau \approx \omega_0/5000$).

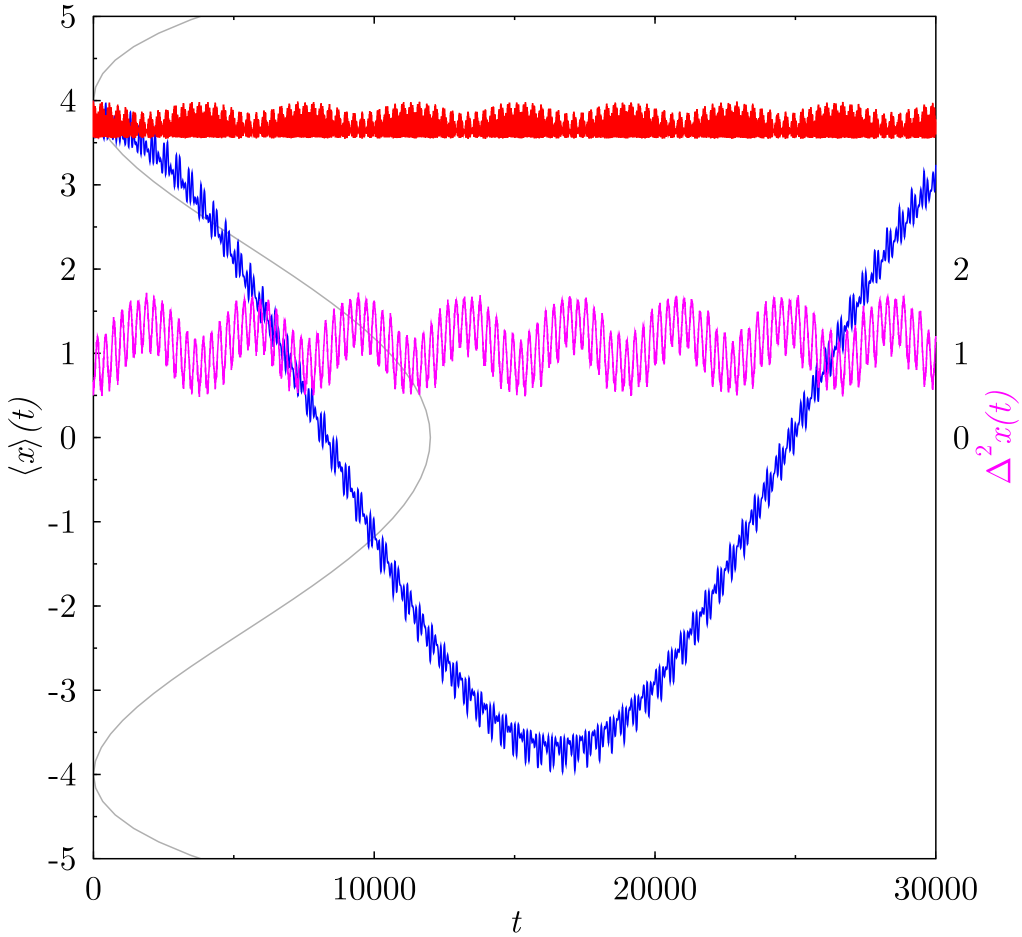


Abbildung 5.3: Das zeitliche Verhalten des Ortserwartungswertes $\langle x\rangle$ für den Anfangszustand $|\Psi(0)\rangle = |\alpha = 4/\sqrt{2}\rangle$, einmal mit zeitlich variierenden äußeren Feld, einmal in der zeitunabhängigen Doppelmulde. Zusätzlich ist die Varianz $\Delta^2 x(t)$ für den Fall mit äußerem Feld eingezeichnet. Ohne äußeres Feld tunnelt das Teilchen zwischen beiden Mulden hin und her. Mit einem zusätzlichen zeitabhängigen Potential $\hat{q}S\sin(\omega t)$ – und den passenden Parametern (S,ω) – wird das Tunneln unterdrückt: Das Teilchen bleibt in der ursprünglichen Mulde ($\langle x\rangle$) und es bleibt lokalisiert ($\Delta^2 x \ll x_0^2$). Technische Daten: siehe Tabelle 5.2.

Die größte Frequenz bestimmt die Größe des Zeitintervalls für einen Propagationschritt, die kleinste Frequenz gibt vor, wie lange das Wellenpaket propagiert werden muss, um den physikalischen Effekt sehen zu können.

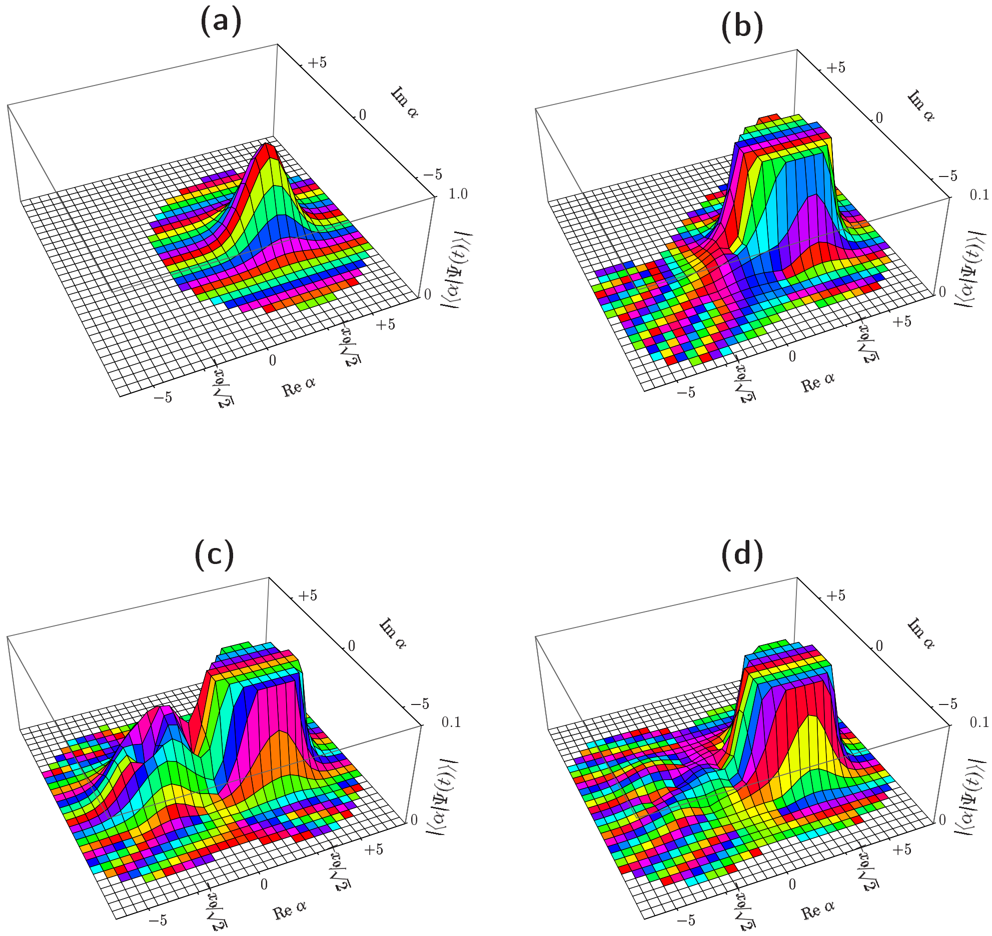


Abbildung 5.4: Für die Situation des unterdrückten Tunnelns (Abb. 5.3) ist die Funktion $\langle\alpha|\Psi(t)\rangle$ aufgezeichnet. Die Farben geben die Phase $\arg\langle\alpha|\Psi(t)\rangle$ wieder (vgl. Abb. 4.16). Das anfänglich maximal lokalisierte Wellenpaket (Abb. **a**) breitet sich über ein größeres Gebiet aus (Abb. **b**, **c** und **d** – entspricht den Zeiten $t = 2.454$, $t = 149.7$ und $t = 289.6$) und besetzt dabei auch Bereiche, die man anschaulich der anderen Mulde zuschreiben würde (d. h. Verteilungen im Phasenraum lassen sich nicht einfach in den Ortsraum übertragen). Man beachte die unterschiedlichen Skalen an der z-Achse; in den Abbildungen **(b)–(d)** wird die Funktion für große Werte abgeschnitten. Für eine Wahrscheinlichkeitsinterpretation müsste man das Betragsquadrat $|\langle\alpha|\Psi(t)\rangle|^2$ (die Husimi-Dichte) betrachten. Technische Daten: siehe Tabelle 5.2.

Resümee

In diesem Kapitel wurde die Propagationsmethode zur Behandlung von explizit zeitabhängigen Hamilton-Operatoren erweitert. Die vorangegangenen Beispiele zur Doppelmulde zeigen, dass es möglich ist für Probleme mit um Größenordnungen verschiedenen Zeitskalen stabile Ergebnisse zu erhalten. Ein wesentlicher Vorteil der hier vorgestellten Methode gegenüber anderen dürfte sein, dass die in jedem Zeitschritt notwendige Berechnung des zeitabhängigen Anteils nur M-mal durchgeführt werden muss (M^2 sei die Zahl der Gitterpunkte), während (z. B.) die Split-Operator-Methode (Abschnitt 3.7.1) für jeden ihrer g Gitterpunkte das Potential auswerten muss. Explizite Daten über Gittergröße und Rechenzeit sind der Literatur insbesondere für zeitabhängige Probleme nicht zu entnehmen, sodass ein Leistungsvergleich hier nicht gegeben werden kann. Für periodisch getriebene Systeme dürften Floquet-Methoden der hier vorgestellten Methode überlegen sein: Zwar ist der Aufwand für die Propagation für die erste Periode der Kraft in beiden Fällen vergleichbar, allerdings steht danach der Floquet-Methode ein Propagator mit einem Zeitschritt von dieser Periode zur Verfügung. Die hier entwickelte Methode sollte daher auf nicht-periodische Zeitabhängigkeiten angewandt werden. Ist die Zeitabhängigkeit des Potentials hinreichend komplex, so dürfte die geringe Zahl an notwendigen Funktionsauswertungen gegenüber anderen Verfahren signifikant sein.

Kapitel 6

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde eine numerische Methode zur Lösung der Schrödinger-Gleichung entwickelt. Diese Methode bedient sich der Funktionalintegralformulierung mittels kohärenter Zustände. Im Hinblick auf die Umsetzung in ein numerisches Verfahren wurden mehrere Varianten des Funktionalintegrals definiert. Alle Formulierungen gehen von einer verallgemeinerten Version der Trotter-Formel aus und unterscheiden sich zum einen in der Benutzung des Wick- bzw. des Anti-Wick-Symbols, zum anderen werden Spezialfälle der allgemeineren Formulierungen betrachtet, die die Umsetzung in ein numerisches Verfahren erleichtern.

Die approximative Auswertung der Funktionalintegrale wurde zunächst für den zeitunabhängigen Fall auf ein Matrix-Multiplikationsschema zurückgeführt. Hierzu wurden die einzelnen Integrationen durch ein Quadraturverfahren approximiert. Diese Formulierung erlaubt es verschiedene Quadraturformeln zu benutzen, z. B. ein äquidistantes Gitter oder ein Gauß-Quadraturverfahren. Es zeigte sich in den Ergebnissen jedoch kein Vorteil für eine dieser Quadraturformeln. Dieses Verfahren ist den bekannten Split-Operator-Methoden sehr ähnlich, benutzt aber erstmalig kohärente Zustände. Außerdem wurde ein Weg aufgezeigt, um über einen vollständigen Satz kohärenter Zustände zu dem entwickelten Propagationsverfahren zu gelangen. Diese Herleitung erlaubt Rückschlüsse auf die Art des zu verwendenden Quadraturgitters.

Als praktische Anwendungsbeispiele wurden das Morse-Potential und verschiedene Formen der Doppelmulde betrachtet. Hier wurde ein typisches dynamisches Phänomen – das Tunneln – genauer untersucht um die Brauchbarkeit des Verfahrens zu demonstrieren. Bemerkenswert an der hier entwickelten Methode ist, dass Propagatoren mit großen Schrittweiten benutzt werden können. Im Gegensatz zu einem analogen Verfahren im Ortsraum erwies sich das wiederholte Quadrieren der Propagationsmatrix als stabil.

Die Anwendung des Propagationsverfahrens zur Lösung der Liouville-von-Neumann-Gleichung ist zwar möglich, aber nicht mit dem ursprünglich erhofften Vorteil, nur die Diagonalelemente des Dichteoperators berücksichtigen zu müssen. Lediglich für die Berechnung von Erwartungswerten sind die Diagonalelemente ausreichend.

Die Ausdehnung der Methode auf zeitabhängige Probleme konnte erfolgreich durchgeführt werden. Als Demonstrationsbeispiel wurde das Unterdrücken des Tunnelns in einer Doppelmulde mit periodischen Antrieb gewählt. Anhand dieses Beispiels konnte die Fähigkeit der Propagationsmethode, genaue Ergebnisse für lange Zeiten zu liefern, demonstriert werden.

Ausblick

Für die hier vorgestellte Methode zur Lösung der Schrödinger-Gleichung können folgende Anwendungsmöglichkeiten ins Auge gefasst werden:

- Für zeitunabhängige Probleme hat sich das Verfahren, durch Quadrieren der elementaren Propagationsmatrix $\boldsymbol{U}(\Delta t)$ zu einem Propagator $\boldsymbol{U}' = \boldsymbol{U}^{2^n}$ mit großer effektiver Schrittweite $\Delta t' = 2^n\,\Delta t$ zu gelangen, als vorteilhaft herausgestellt. Anwendungen, die eine große Schrittweite zulassen und eine lange Gesamtpropagationszeit erfordern, sind daher geeignete Kandidaten für das Verfahren. Dies wird dann besonders deutlich, wenn viele verschiedene Anfangszustände propagiert werden sollen – da dann die Rechenzeit zum Aufstellen des effektiven Propagators $\boldsymbol{U}'$ immer weniger ins Gewicht fällt. Z. B. benutzt Saalfrank [71] ein stochastisches Verfahren zur Lösung der Liouville-von-Neumann-Gleichung, bei dem für eine zufällig bestimmte Zeit τ_{R} ein Wellenpaket in einem Potential und nach dieser Zeit in einem anderen Potential propagiert wird. Dabei muss über viele Läufe gemittelt werden.
- Für zeitabhängige Probleme kann nicht mehr durch Quadrieren ein Propagator mit großer effektiver Schrittweite gewonnen werden. Wenn der zeitabhängige Anteil des Hamilton-Operators jedoch nur vom Ort (oder Impuls) abhängt, sind nur wenige Funktionsauswertungen erforderlich. Ein Anwendungsgebiet liegt somit bei Problemen mit aufwendig zu berechnenden zeitabhängigen Anteil.
- Mit dem hier vorgestellten Verfahren erfordert es zwei weitere Integrationen um die Wellenfunktion im Ortsraum zu berechnen. Andererseits liefert das Verfahren fast direkt die Husimi-Dichte $|\langle\alpha|\psi\rangle|^2$. Diese Verteilungsfunktion wird häufig bei der Untersuchung von Systemen betrachtet, die sich klassisch chaotisch Verhalten [63]. Eine erste Anwendung in dieser Richtung wurde in Abbildung 5.4 gezeigt.

Anhang A

Nützliche Formeln

A.1 Erzeuger, Vernichter und kohärente Zustände

Die Operatoren $\hat{a}$, $\hat{a}^\dagger$ auf der einen Seite sowie $\hat{q}$, $\hat{p}$ auf der anderen Seite stehen im folgenden Zusammenhang:

$$\begin{aligned} \hat{a} &= \frac{\hat{q} + \mathrm{i}\,\hat{p}}{\sqrt{2}} & & \hat{q} = \sqrt{\frac{1}{2}}\,(\hat{a} + \hat{a}^\dagger) \\ & & \Longleftrightarrow & \\ \hat{a}^\dagger &= \frac{\hat{q} - \mathrm{i}\,\hat{p}}{\sqrt{2}} & & \hat{p} = \frac{1}{\mathrm{i}}\sqrt{\frac{1}{2}}\,(\hat{a} - \hat{a}^\dagger) \end{aligned} \tag{A.1}$$

Definition eines kohärenten Zustands $|\alpha\rangle$ über die Eigenvektoren $|n\rangle$ des harmonischen Oszillators

$$|\alpha\rangle := \mathrm{e}^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \tag{A.2}$$

Für das Skalarprodukt zweier kohärenter Zustände $|\alpha\rangle$ und $|\alpha'\rangle$ gilt

$$\begin{aligned} \langle\alpha|\alpha'\rangle &= \exp\left(\alpha^*\alpha' - \frac{|\alpha|^2}{2} - \frac{|\alpha'|^2}{2}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{1}{2}\,|\alpha - \alpha'|^2 + \mathrm{i}\,(\mathrm{Re}\,\alpha\ \mathrm{Im}\,\alpha' - \mathrm{Re}\,\alpha'\ \mathrm{Im}\,\alpha)\right) \end{aligned} \tag{A.3}$$

Für das Skalarprodukt eines kohärenten Zustandes $|\alpha\rangle$ mit einem Ortseigenvektor $|x\rangle$ gilt

$$\begin{aligned}\langle x|\alpha\rangle &= \pi^{-\frac{1}{4}} \exp\left[-\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\,x-\alpha\right)^2 - \mathrm{Im}^2\,\alpha + \mathrm{i}\,\mathrm{Re}\,\alpha\,\mathrm{Im}\,\alpha\right] \\ &= \pi^{-\frac{1}{4}} \exp\left[-\frac{1}{\sqrt{2}}\left(x^2+\alpha^2\right) + \sqrt{2}\,x\,\alpha - \frac{1}{2}|\alpha|^2\right] \qquad \text{(A.4)} \\ |\langle x|\alpha\rangle| &= \pi^{-\frac{1}{4}} \exp\left[-\frac{1}{2}(x-\sqrt{2}\,\mathrm{Re}\,\alpha)^2\right] \qquad \text{(A.5)}\end{aligned}$$

A.1.1 Symbole des Morse-Potentials

Die Wick- und Anti-Wick-Symbole für das Morse-Potential $V(x) = A\left(1-\mathrm{e}^{-\lambda x}\right)^2$ (aus Gl. 4.9) lauten

$$V_+(\alpha,\alpha') = A\left(1-\mathrm{e}^{-\lambda(\alpha+\alpha')+\lambda^2} - 2\mathrm{e}^{-\lambda/2\,(\alpha+\alpha')+\lambda^2/4} + 1\right) \qquad \text{(A.6)}$$

$$V_-(\alpha) = A\left(1-\mathrm{e}^{-2\lambda\,\mathrm{Re}\,\alpha-\lambda^2} - 2\mathrm{e}^{-\lambda\,\mathrm{Re}\,\alpha-\lambda^2/4} + 1\right) \qquad \text{(A.7)}$$

A.1.2 Symbole des Doppelmuldenpotentials

Die Wick- und Anti-Wick-Symbole für das Doppelmuldenpotential $V(x) = g\,(x^2-x_0^2)^2 + \frac{\varepsilon}{2x_0}\,x$ (aus Gl. 4.12) lauten

$$V_+(\alpha,\alpha') = g\,\left(\frac{(\alpha+\alpha')^4}{4} + (\frac{3}{2}-x_0^2)(\alpha+\alpha')^2 - x_0^2 + \frac{3}{4}\right) + \frac{\varepsilon}{2x_0}\frac{\alpha+\alpha'}{\sqrt{2}} \qquad \text{(A.8)}$$

$$V_-(\alpha) = g\,\left(4\,\mathrm{Re}^4\,\alpha - (2x_0^2+3)\,2\,\mathrm{Re}^2\,\alpha + x_0^2 + \frac{3}{4}\right) + \frac{\varepsilon}{2x_0}\sqrt{2}\,\mathrm{Re}\,\alpha\,. \qquad \text{(A.9)}$$

A.1.3 Zusammenhang zwischen den Antinormal- und Hermite-Polynomen

Die in Abschnitt 2.1.4 (Def. 2.3) definierten Antinormalpolynome $A_n(x)$ sind eng mit den Hermite-Polynomen $H_n(x)$ verwandt. Ihre Rekursionsbeziehung lautet [1, 22.7.14]

$$H_0(x) = 1 \qquad \text{(A.10a)}$$

$$H_1(x) = x \qquad \text{(A.10b)}$$

$$H_{n+1}(x) = x\,H_n(x) - n\,H_{n-1}(x)\,, \quad n = 1,2,3,\ldots\,. \qquad \text{(A.10c)}$$

Der Zusammenhang mit den Antinormalpolynomen ist

$$H_n(x) = 2^{\frac{n}{2}}\,A_n(x/\sqrt{2})\,; \qquad \text{(A.11)}$$

der zugehörige Induktionsbeweis ist leicht durchzuführen.

A.2 Integrale

Ein einfaches Gauß-Integral:

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \, \exp\left(-a^2x^2 + b\,x\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{a} \exp\left(\frac{b^2}{4a^2}\right) \tag{A.12}$$

Ein nützliches Zweifach-Gauß-Integral:

$$\int\limits_{\mathbb{C}} \frac{\mathrm{d}^2\alpha_\nu}{\pi} \exp\left[-\gamma\,|\alpha_\nu|^2 + \delta\alpha^*_{\nu-1}\alpha_\nu + \epsilon\alpha^*_\nu\alpha_{\nu+1}\right] = \gamma^{-1} \exp\left(\frac{\delta\epsilon}{\gamma}\alpha^*_{\nu-1}\alpha_{\nu+1}\right) \tag{A.13}$$

A.3 Baker-Campbell-Hausdorff-Formel

Für zwei Operatoren $\hat{A}$ und $\hat{B}$ gilt $\exp(\hat{A}+\hat{B}) = \exp\hat{A}\exp\hat{B}$ nur, falls die Operatoren vertauschen, andernfalls muss man den Kommutator (und höhere) mit einbeziehen [77, Gl. 4.18]

$$\mathrm{e}^{\,\hat{A}+\hat{B}} = \mathrm{e}^{\,\hat{A}}\,\mathrm{e}^{\,\hat{B}}\,\mathrm{e}^{\,-[\hat{A},\hat{B}]/2}\,\mathrm{e}^{\,\frac{1}{6}[\hat{A},[\hat{A},\hat{B}]]+\frac{1}{3}[\hat{B},[\hat{A},\hat{B}]]}\,\mathrm{e}^{\,\hat{C}_4}\cdots, \tag{A.14}$$

$\mathrm{e}^{\,\hat{C}_4}\cdots$ soll dabei Terme mit Kommutatoren von vier oder mehr Operatoren andeuten. Diese Formel wird manchmal als *Baker-Campbell-Hausdorff-Formel* und manchmal als *Zassenhaus-Formel* bezeichnet.

Beachtenswert ist die symmetrische Aufspaltung

$$\begin{aligned} \mathrm{e}^{\,\hat{A}+\hat{B}} = \mathrm{e}^{\,\frac{\hat{A}}{2}+\hat{B}+\frac{\hat{A}}{2}} &= \mathrm{e}^{\,\hat{A}/2}\,\mathrm{e}^{\,\hat{B}+\hat{A}/2}\mathrm{e}^{\,-[\hat{A}/2,B+\hat{A}/2]/2}\,\mathrm{e}^{\,\frac{1}{24}[\hat{A},[\hat{A},\hat{B}]]+\frac{1}{6}[\hat{B},[\hat{A},\hat{B}]]} \\ &= \mathrm{e}^{\,\hat{A}/2}\,\mathrm{e}^{\,\hat{B}}\,\mathrm{e}^{\,\hat{A}/2}\,\underbrace{\mathrm{e}^{\,-[B,\hat{A}/2]}\,\mathrm{e}^{\,-[\hat{A}/2,\hat{B}]}}_{\mathbb{1}}\,\mathrm{e}^{\,\frac{1}{12}[\hat{A},[\hat{A},\hat{B}]]+\frac{1}{3}[\hat{B},[\hat{A},\hat{B}]]}, \end{aligned} \tag{A.15}$$

d. h. die Beziehung

$$\mathrm{e}^{\,\tau\,(\hat{A}+\hat{B})} \approx \mathrm{e}^{\,\tau\,\hat{A}/2}\,\mathrm{e}^{\,\tau\,\hat{B}}\,\mathrm{e}^{\,\tau\,\hat{A}/2} \tag{A.16}$$

ist bis zur *dritten* Ordnung in τ erfüllt.

A.4 Konfluente hypergeometrische Funktionen

Die *konfluente hypergeometrische Funktion* ist für $\alpha, z \in \mathbb{C}$ und $\gamma \in \mathbb{C} \setminus \{\ldots, -2, -1, 0\}$ durch

$$F(\alpha,\gamma,z) := 1 + \frac{\alpha}{\gamma}\frac{z}{1!} + \frac{\alpha(\alpha+1)}{\gamma(\gamma+1)}\frac{z^2}{2!} + \cdots \tag{A.17}$$

definiert. Für ganzzahlige, negative α sind dies Polynome der Ordnung $-\alpha$.

Anhang B

Verallgemeinerte Trotter-Formeln

B.1 Chernoff-Formel für beschränkte Operatoren

Hier soll eine andere Variante der Chernoff-Formel [22] bewiesen werden. Sie gilt für beschränkte Operatoren $\hat{F}(t)$ und $\hat{A}$; im Gegensatz zur obigen Arbeit wird jedoch nicht gefordert, dass $\hat{F}(t)$ eine kontrahierende Abbildung ist.

Satz B.1. *Sei $\mathcal{H}$ ein Hilbert-Raum, $\hat{A} \in \mathcal{B}(\mathcal{H})$ ein beschränkter Operator, und $\hat{F}(t)$ eine stetige, operatorwertige Abbildung*

$$\hat{F} : \mathbb{R}_0^+ \to \mathcal{B}(\mathcal{H}), \quad t \mapsto \hat{F}(t) \tag{B.1}$$

mit den Eigenschaften

$$\hat{F}(t=0) = \mathbb{1} \tag{B.2a}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t^+}\hat{F}(t)\bigg|_{t=0} := \lim_{t\downarrow 0} \frac{1}{t}\left(\hat{F}(t) - \mathbb{1}\right) = \hat{A}. \tag{B.2b}$$

Dann gilt

$$\exp\left(t\hat{A}\right) = \lim_{n\to\infty}\left(\hat{F}(t/n)\right)^n. \tag{B.3}$$

Hilfssatz B.2. *Sei $\mathcal{H}$ ein Banach-Raum und $\hat{B} \in \mathcal{B}(\mathcal{H})$ ein beschränkter Operator. Dann gilt*

$$||\hat{B}|| \leq \exp ||\hat{B} - \mathbb{1}||. \tag{B.4}$$

Beweis. Für reelle x gilt $x \leq \exp(x-1)$, damit folgt

$$||\hat{B}|| \leq \exp\left(||\hat{B}|| - 1\right) \leq \exp\left(||\hat{B} - \mathbb{1}|| + ||\mathbb{1}|| - 1\right) = \exp ||\hat{B} - \mathbb{1}||.$$

q.e.d.

Beweis von Satz B.1. Im Folgenden sei $t > 0$ festgehalten. Zunächst definiere man für alle $n \in \mathbb{N}$ Operatoren $\hat{C}_n := \frac{n}{t}\left(\hat{F}(t/n) - \mathbb{1}\right)$. Da für alle $t \geq 0$ der Operator $\hat{F}(t)$ beschränkt ist und $\hat{C}_n \xrightarrow[n\to\infty]{} \hat{A}$ (wegen Gl. B.2b) gilt, ist auch die Operatorfolge $\left(\hat{C}_n\right)_{n\in\mathbb{N}}$ beschränkt durch eine Zahl $C_{\max}$ (d.h. $\forall n \in \mathbb{N} : \|\hat{C}_n\| \leq C_{\max}$).

1. Wegen der Stetigkeit der Exponentialabbildung gilt:
$$\mathrm{e}^{\,t\hat{C}_n} \xrightarrow[n\to\infty]{} \mathrm{e}^{\,t\hat{A}}\,.$$

2. Zur Abkürzung setzt man $\hat{F}_n := \hat{F}(t/n)$. Da $\hat{F}(t)$ stetig ist und $\hat{F}_n \xrightarrow[n\to\infty]{} \mathbb{1}$, ist auch die Folge $\left(\|\hat{F}_n\|\right)_{n\in\mathbb{N}}$ durch eine Zahl $F_{\max}$ beschränkt. Es wird weiterhin definiert $\hat{S}_n := \exp\left(\hat{F}_n - \mathbb{1}\right) \quad (n \in \mathbb{N})$. Mit $\hat{F}_n$ ist auch $\hat{S}_n$ beschränkt.

   Zu zeigen ist nun $\|\hat{S}_n^n - \hat{F}_n^n\| \xrightarrow[n\to\infty]{} 0$.

   Es gilt: $\hat{S}_n^n - \hat{F}_n^n = \sum_{m=0}^{n-1} \hat{S}_n^m (\hat{S}_n - \hat{F}_n)\hat{F}_n^{n-m-1}$. Hieraus folgt mit Hilfe der Dreiecksungleichung und der multiplikativen Ungleichung für Operatoren $\|\hat{X}\hat{Y}\| \leq \|\hat{X}\|\,\|\hat{Y}\|$:
$$\|\hat{S}_n^n - \hat{F}_n^n\| \leq \sum_{m=0}^{n-1} \|\hat{S}_n\|^m\,\|\hat{S}_n - \hat{F}_n\|\,\|\hat{F}_n\|^{n-m-1} \tag{B.5}$$

   Die drei Faktoren lassen sich wie folgt abschätzen:

   (a)
$$\|\hat{S}_n\|^m = \left\|\exp\left(\hat{F}_n - \mathbb{1}\right)\right\|^m \leq \left(\exp\|\hat{F}_n - \mathbb{1}\|\right)^m = \exp\left(m\,\|\hat{F}_n - \mathbb{1}\|\right)$$

   (b) Mit dem Hilfssatz B.2 folgt
$$\|\hat{F}_n\|^m \leq \exp\left(m\,\|\hat{F}_n - \mathbb{1}\|\right)$$

   (c) Für das Produkt folgt weiter $\|\hat{S}_n\|^m\,\|\hat{F}_n\|^{n-m-1} \leq \exp\left((n-1)\|\hat{F}_n - \mathbb{1}\|\right) \leq \exp\left(n\,\|\hat{F}_n - \mathbb{1}\|\right) = \exp\left(t\,\|\tfrac{n}{t}(\hat{F}_n - \mathbb{1})\|\right) = \exp\left(t\|C_n\|\right) \leq \exp\left(tC_{\max}\right)$

   (d) Der letzte Faktor lässt sich folgendermaßen abschätzen
$$\begin{aligned}\|\hat{S}_n - \hat{F}_n\| &= \left\|\sum_{k=0}^{\infty}\frac{\left(\hat{F}_n - \mathbb{1}\right)^k}{k!} - \hat{F}_n\right\| \\ &\leq \sum_{k=2}^{\infty}\frac{\|\hat{F}_n - \mathbb{1}\|^k}{k!} + \|\mathbb{1} + (\hat{F}_n - \mathbb{1}) - \hat{F}_n\| \\ &\leq \frac{t^2}{n^2}\left\|\frac{n}{t}(\hat{F}_n - \mathbb{1})\right\|^2 \sum_{k=0}^{\infty}\frac{t^k}{n^k}\frac{\left\|\frac{n}{t}(\hat{F}_n - \mathbb{1})\right\|^k}{k!} \leq \frac{C_{\max}^2 t^2}{n^2}\exp\left(\frac{t}{n}C_{\max}\right)\end{aligned}$$

Alles zusammen ergibt

$$\begin{aligned}\|\hat{S}_n^n - \hat{F}_n^n\| &\leq \exp\left(tC_{\max}\right) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{C_{\max}^2 t^2}{n^2} \exp\left(\frac{t}{n} C_{\max}\right) \\ &= n\,\frac{C_{\max}^2 t^2}{n^2} \exp\left(\left(t + t/n\right) C_{\max}\right) \xrightarrow[n\to\infty]{} 0\,.\end{aligned}$$

Der Beweis des Satzes folgt sodann mit Hilfe der Dreiecksungleichung

$$\|\exp(t\hat{A}) - \hat{F}_n^n\| \leq \|\exp(t\hat{A}) - \exp(t\hat{C}_n)\| + \|\exp(t\hat{C}_n) - \hat{F}_n^n\| \xrightarrow[n\to\infty]{} 0\,.$$

q.e.d.

B.2 Chernoff-Formel in Spektraldarstellung

Für Operatoren $\hat{A}$, die eine Spektraldarstellung besitzen, soll hier noch eine andere Variante der Chernoff-Formel bewiesen werden. Über die Spektraldarstellung kann für eine Funktion $f(x,\, t)$ ein Operator

$$\hat{F}(t) := f(\hat{A},\, t) := \int_{\mathbb{R}} f(\lambda, t)\, \mathrm{d}\hat{P}_\lambda,$$

definiert werden, dessen Potenzen dann durch

$$\hat{F}^n(t) = \int_{\mathbb{R}} f^n(\lambda, t)\, \mathrm{d}\hat{P}_\lambda\,. \tag{B.6}$$

gegeben sind.

Weiterhin bedeutet $\text{w-lim}_{n\to\infty} \hat{A}_n = \hat{A}$ die schwache Konvergenz einer Operatorfolge $\hat{A}_n$ gegen einen Operator $\hat{A}$, d. h. es gilt für alle $|\psi\rangle, |\phi\rangle$ aus dem Definitionsbereich der Operatoren

$$\lim_{n\to\infty} \langle\psi|\hat{A}_n|\phi\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\phi\rangle\,.$$

Damit lässt sich folgender Satz formulieren:

Satz B.3. *Sei $\mathcal{H}$ ein Hilbert-Raum, $\hat{A} : \mathcal{D}(\hat{A}) \to \mathcal{H}$ ein Operator mit einer Spektraldarstellung $\hat{A} = \int_{\mathbb{R}} \lambda\, \mathrm{d}\hat{P}_\lambda$ und $f : \mathbb{R} \times \mathbb{R}_0^+ \to \mathbb{R}$ eine Funktion mit den Eigenschaften*

$$f(x, t = 0) = 1 \tag{B.7a}$$

$$\left.\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t^+} f(x,t)\right|_{t=0} := \lim_{t\downarrow 0} \frac{f(x,t) - 1}{t} = x \tag{B.7b}$$

$$\forall\, t \in \mathbb{R}_0^+ : f(\cdot, t) \quad \textit{ist (Borel-)messbar.} \tag{B.7c}$$

Dann gilt für den Operator $\hat{F}(t) := \int_{\mathbb{R}} f(\lambda, t)\, \mathrm{d}\hat{P}_\lambda$:

$$\forall t > 0: \quad \operatorname*{w-lim}_{n\to\infty} \left(\hat{F}(t/n)\right)^n = \exp(t\hat{A})\,. \tag{B.8}$$

Beweis. Für den gemeinsamen Definitionsbereich $\mathcal{D}_\infty := \cap_{n=0}^{\infty}\mathcal{D}(\hat{F}_n(t/n))$ aller Operatoren $\hat{F}^n(t/n)$ ist

$$\forall |\psi\rangle,\, |\phi\rangle \in \mathcal{D}_\infty: \quad \langle\psi|\mathrm{e}^{\,t\hat{A}} - \hat{F}^n(t/n)|\phi\rangle \xrightarrow[n\to\infty]{} 0 \tag{B.9}$$

zu zeigen.

Für alle Vektoren $|\psi\rangle$, $|\phi\rangle \in \mathcal{D}_\infty$ und jedes $n \in \mathbb{N}$ gilt:

$$\langle\psi|\mathrm{e}^{\,t\hat{A}} - \hat{F}^n(t/n)|\phi\rangle = \int_{\mathbb{R}} \mathrm{e}^{\,t\lambda} - f^n(\lambda, t/n)\, \mathrm{d}\langle\psi|\hat{P}_\lambda|\phi\rangle.$$

Bleibt zu zeigen, dass der Integrand (fast überall) gegen die Nullfunktion konvergiert.

Sei von jetzt an $t \in \mathbb{R}_0^+$ fest gewählt.

Man definiere

$$f_n(x) := f(x, t/n).$$

Da diese Funktionenfolge für jedes x gegen 1 konvergiert, gibt es eine Funktion $m(x)$ mit der Eigenschaft $|f_n(x)| \leq m(x) < \infty$, z.B. $m(x) := \sup_n |f_n(x)| < \infty$.

Und für alle $n \in \mathbb{N}$ und $x \in \mathbb{R}$ wird definiert

$$C_n(x) := \frac{n}{t}\,(f_n(x) - 1)\,.$$

Dann gilt $C_n(x) \xrightarrow[n\to\infty]{} x$ und damit $\mathrm{e}^{\,t\,C_n(x)} \xrightarrow[n\to\infty]{} \mathrm{e}^{\,t\,x}$.

Weiterhin gilt

$$\begin{aligned}
|\mathrm{e}^{\,t\,C_n(x)} - f_n^n(x)| &= \left|\left(\mathrm{e}^{\,f_n(x)-1}\right)^n - f_n^n(x)\right| \\
&= \left|\sum_{k=0}^{n-1} \left(\mathrm{e}^{\,f_n(x)-1}\right)^k \left(\mathrm{e}^{\,f_n(x)-1} - f_n(x)\right) f_n^{n-k-1}(x)\right| \\
&\leq \sum_{k=0}^{\infty} \mathrm{e}^{\,k(m(x)-1)} \left|\mathrm{e}^{\,f_n(x)-1} - f_n(x)\right| (m(x))^{n-k-1}\,.
\end{aligned}$$

Der mittlere Faktor lässt sich wie folgt abschätzen:

$$\begin{aligned}
\left|\mathrm{e}^{\,f_n(x)-1} - f_n(x)\right| &= |1 + f_n(x) - 1 - f_n(x)| + \sum_{k=2}^{\infty} \frac{|f_n(x) - 1|^k}{k!} \\
&\leq \left(\frac{t}{n}\right)^2 |C_n(x)|^2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{|f_n(x) - 1|^k}{k!} \xrightarrow[n\to\infty]{} 0\,,
\end{aligned}$$

Letzteres weil sowohl $C_n(x)$ wie auch $f_n(x)$ für jedes x beschränkt sind.

Mit der oben angegebenen Funktion $m(x)$ lässt sich zeigen, dass $\mathcal{D}_\infty$ dicht in $\mathcal{H}$ ist:
Der durch die messbare Funktion $m(x)$ definierte Operator $\hat{M} := \int_{\mathbb{R}} m(\lambda) \mathrm{d}\hat{P}_\lambda$ hat den Definitionsbereich

$$\mathcal{D}(\hat{M}) = \left\{ |\psi\rangle \,\middle|\, \int_{\mathbb{R}} |m(x)|^2 \, \mathrm{d}\langle\psi|\hat{P}_\lambda|\psi\rangle < \infty \right\},$$

und liegt dicht in $\mathcal{H}$ [70, S. 263]. Für alle $|\psi\rangle \in \mathcal{D}(\hat{M})$ und $n \in \mathbb{N}$ gilt nun

$$\left\| \hat{F}_n(t/n)|\psi\rangle \right\|^2 = \int_{\mathbb{R}} |f_n(\lambda)|^2 \, \mathrm{d}\langle\psi|\hat{P}_\lambda|\psi\rangle \leq \int_{\mathbb{R}} |m(\lambda)|^2 \, \mathrm{d}\langle\psi|\hat{P}_\lambda|\psi\rangle < \infty.$$

Also gilt $\mathcal{D}(\hat{M}) \subset \mathcal{D}(\hat{F}_n(t/n))$ und somit $\mathcal{D}(\hat{M}) \subset \mathcal{D}_\infty$; mit $\mathcal{D}(\hat{M})$ ist somit auch $\mathcal{D}_\infty$ dicht in $\mathcal{H}$. q.e.d.

Bemerkung: Das Beispiel auf Seite 19 lehrt, dass im obigen Satz der schwache Limes nicht durch starke Konvergenz, d. h. Konvergenz im Sinne der Norm des Hilbert-Raumes, ersetzt werden kann.

Anhang C

Propagationsverfahren im Ortsraum

Benutzt man statt kohärenter Zustände Ortseigenvektoren $|x\rangle$, so kann man – analog zu dem Propagationsverfahren aus Abschnitt 3.2 – ein Propagationsverfahren im Ortsraum entwickeln. Ein Propagationsschritt ist dabei durch

$$\langle x|\Psi(\Delta t)\rangle = \int\limits_{\mathbb{R}} \mathrm{d}x' \, \langle x|\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\Delta t\;\hat{H}/\hbar}|x'\rangle\langle x'|\Psi(0)\rangle \tag{C.1}$$

gegeben. Der Hamilton-Operator setzt sich wieder aus kinetischer und potentieller Energie zusammen

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

Durch (symmetrisches) Aufspalten des Propagators, Einfügen eines Einsoperators in Impulsraumdarstellung

$$\mathbb{1} = \int\limits_{\mathbb{R}} \mathrm{d}p \, |p\rangle\langle p|$$

und Ausführen des p-Integrals erhält man als Näherung für Gleichung (C.1)

$$\langle x|\Psi(\Delta t)\rangle = \sqrt{\frac{m}{2\pi\mathrm{i}\,\hbar\,\Delta t}} \int\limits_{\mathbb{R}} \mathrm{d}x' \; \exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left(\frac{m}{2}\frac{(x-x')^2}{\Delta t} - \Delta t\frac{V(x)+V(x')}{2}\right)\right\} \langle x'|\Psi(0)\rangle \,. \tag{C.2}$$

Die diskretisierte Variante erhält man dann durch Ersetzen des Integrals $\int_{\mathbb{R}} \mathrm{d}x$ durch eine Summe $\sum_k w_k$; die zu Gleichung (3.17) analoge Propagationsmatrix ist dann

$$\boldsymbol{U}_{kl} = \sqrt{w_k}\sqrt{\frac{m}{2\pi\mathrm{i}\,\hbar\,\Delta t}} \; \exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left(\frac{m}{2}\frac{(x_k-x_l)^2}{\Delta t} - \Delta t\frac{V(x_k)+V(x_l)}{2}\right)\right\} \sqrt{w_l} \,. \tag{C.3}$$

Der zu propagierende Zustand $|\psi\rangle$ wird entsprechend diskretisiert $v_k = \psi(x_k) = \langle x_k|\psi\rangle$. Die „Vorteile“ dieser Methode sind, dass die Wellenfunktion direkt im Ortsraum gegeben ist und, viel wesentlicher, man muss zur Berechnung des Propagators keine Operatoren (anti-)normalordnen.

Literaturverzeichnis

[1] Abramowitz, M. und I. A. Stegun: *Pocketbook of Mathematical Functions.* Harri Deutsch, Frankfurt/Main, 1984.

[2] Adachi, S.: *A Numerical Evaluation of the Semiclassical Coherent State Path Integral.* Ann. of Phys., **195**:45–93, 1989.

[3] Anderson, E., Z. Bai, C. Bischof, J. Demmel, J. Dongarra, J. Du Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. McKenney, S. Ostrouchov und D. Sorensen: *LAPACK Users' Guide – Release 2.0.* Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, Pa., 1995.

[4] Averbukh, I. S. und N. F. Perel'man: *Fractional regenerations of wave packets in the course of long-term evolution of highly excited quantum systems.* Sov. Phys. JETP, **69**:464–469, 1989.

[5] Averbukh, I. S. und N. F. Perelman: *Fractional revivals: Universality in the long-term evolution of quantum wave packets beyond the correspondence principle dynamics.* Phys. Lett. A, **139**:449–453, 1989.

[6] Averbukh, I. S. und N. F. Perel'man: *The dynamics of wave packets of highly-excited states of atoms and molecules.* Sov. Phys. Usp., **34**:572–591, 1991.

[7] Bagrov, V. G. und B. F. Samsonov: *Coherent states for anharmonic oscillator Hamiltonians with equidistant and quasi-equidistant spectra.* J. Math. Phys., **29**:1011–1023, 1996.

[8] Bargmann, V.: *On the Hilbert space of analytic functions and an associated integral transform.* Comm. on Pure and Appl. Math., **14**:187–214, 1961.

[9] Bauer, H.: *Maß- und Integrationstheorie.* de Gruyter, Berlin, 1990.

[10] Beck, M. H. und H.-D. Meyer: *Extracting accurate bound-state spectra from approximate wave packet propagation using the filter-diagonalization method.* J. Chem. Phys., **109**:3730–3741, 1998.

[11] Berezin, F. A.: *Wick and anti-Wick operator symbols.* Math USSR Sbornik, **15**:577–606, 1971.

[12] Berezin, F. A.: *Feynman path integrals in a phase space.* Sov. Phys. Usp., **23**:763–788, 1980.

[13] Bodmann, B., H. Leschke und S. Warzel: *Wiener Integration for Quantum Systems: A Unified Approach to the Feynman-Kac formula.* In: Yarunin, V. S. und M. A. Smondyrev (Herausgeber): *Path Integrals: Dubna '96*, Seiten 95–106, Dubna, Russia, 1996. Joint Institute for Nuclear Research.

[14] Bodmann, B., H. Leschke und S. Warzel: *A rigorous path-integral formula for quantum-spin dynamics via planar Brownian motion.* In: Casalbuoni, R. et al. [21], Seiten 173–176.

[15] Braun, M., C. Meier und V. Engel: *Nanosecond wave-packet propagation with the Split-Operator Technique.* Comp. Phys. Commun., **93**:152–158, 1996.

[16] Breuer, H.-P., W. Huber und F. Petruccione: *Stochastic wave-function method versus density matrix: a numerical comparison.* Comp. Phys. Commun., **104**:46–58, 1997.

[17] Burghardt, B., J. Eicke und J. Stolze: *Evaluation of coherent-state path integrals in statistical mechanics by matrix multiplication.* J. Chem. Phys., **108**:1562–1569, 1998.

[18] Burghardt, B. und J. Stolze: *Numerical evaluation of coherent-state path integrals with applications to time-dependent problems.* In: Casalbuoni, R. et al. [21], Seiten 577–580.

[19] Burghardt, B. und J. Stolze: *Numerical evaluation of coherent-state path integrals in quantum dynamics.* J. Phys. A: Math. Gen., **32**:2075–2090, 1999.

[20] Caratzoulas, S. und P. Pechukas: *Phase space path integrals in Monte Carlo quantum dynamics.* J. Phys. Chem., **104**:6265–6277, 1996.

[21] Casalbuoni, R., R. Giachetti, V. Tognetti, R. Vaia und P. Verrucchi (Herausgeber): *Path Integrals from peV to TeV: 50 years after Feynman's paper*, Singapore, 1999. World Scientific.

[22] Chernoff, P. R.: *Note on product formulas for operator semigroups.* J. of Functional Analysis, **2**:238–242, 1968.

[23] Choi, S. E. und J. C. Light: *Use of the discrete variable representation in the quantum dynamics by a wave packet propagation: Predissociation of* $NaI(^1\Sigma_0^+)\rightarrow NaI(0^+)\rightarrow Na(^2S)+I(^2P)$. J. Chem. Phys., **90**:2593–2604, 1989.

[24] Combescure, M. und D. Robert: *Semiclassical sum rules and generalized coherent states.* J. Math. Phys., **36**:6596–6610, 1995.

[25] Daubechies, I., A. Grossmann und Y. Meyer: *Painless nonorthogonal expansions.* J. Math. Phys., **27**:1271–1283, 1986.

[26] Daubechies, I. und J. R. Klauder: *Constructing measures for path integrals.* J. Math. Phys., **23**:1806, 1982–1822.

[27] Dongarra, J. J., S. H. J. Du Croz und R. J. Hanson: *Algorithm 656: An extended set of FORTRAN Basic Linear Algebra Subprograms.* ACM Trans. Math. Soft., **14**:18–32, 1988.

[28] Engel, V. und H. Metiu: *A quantum mechanical study of predissociation dynamics of NaI excited by a femtosecond laser pulse.* J. Chem. Phys., **90**:6116–6128, 1989.

[29] Feit, M. D., J. A. Fleck, Jr. und A. Steiger: *Solution of the Schrödinger Equation by a Spectral Method.* J. Comput. Phys., **47**:412–433, 1982.

[30] Feynman, R. P.: *Space-Time Approach to Non-Relativistic Quantum Mechanics.* Rev. Mod. Phys., **20**:367–387, 1948.

[31] Feynman, R. P.: *Slow Electrons in a Polar Crystal.* Phys. Rev., **97**:660–665, 1955.

[32] Feynman, R. P.: *Statistical Mechanics*, Band 36 der Reihe *Frontiers in Physics.* Addison-Wesley Publishing Company, 1972.

[33] Fox, R. F.: *Generalized coherent states.* Phys. Rev. A, **59**:3241–3255, 1999.

[34] Glauber, R. J.: *The Quantum Theory of Optical Coherence.* Phys. Rev., **130**:2529–2539, 1963.

[35] Glück, M., H. J. Korsch und N. Moiseyev: *Selective quasienergies from short time cross-correlation probability amplitudes by the filter-diagonalization method.* Phys. Rev. E, **58**:376–381, 1998.

[36] Grifoni, M. und P. Hänggi: *Driven quantum tunneling.* Phys. Rep., **304**:229–354, 1998.

[37] Grossmann, F., T. Dittrich, P. Jung und P. Hänggi: *Coherent Destruction of Tunneling.* Phys. Rev. Lett., **67**:516–519, 1991.

[38] Großmann, F.: *Der Tunneleffekt in periodisch getriebenen Quantensystemen.* Doktorarbeit, Augsburg, 1992.

[39] Hatsuda, T., T. Kunihiro und T. Tanaka: *Optimized perturbation theory for wave functions of quantum systems.* Phys. Rev. Lett., **78**:3229–3232, 1997.

[40] Kashiwa, T., Y. Ohnuki und M. Suzuki: *Path Integral Methods.* Oxford Science Publications, Oxford, New York, 1997.

[41] Klauder, J. R.: *The action option and a Feynman quantization of spinor fields in terms of ordinary c-Numbers.* Ann. of Phys., **11**:123–168, 1960.

[42] Klauder, J. R.: *Coherent state path integrals at (nearly) 40.* In: Casalbuoni, R. et al. [21], Seiten 65–70.

[43] Kleinert, H.: *Pfadintegrale.* Bibliographisches Institut, Mannheim, 1993.

[44] Kosloff, D. und R. Kosloff: *A Fourier Method Solution for the Time Dependent Schrödinger Equation as a Tool in Molecular Dynamics.* J. Comput. Phys., **52**:35–53, 1983.

[45] Landau, L. D. und E. M. Lifschitz: *Quantenmechanik*, Band 3 der Reihe *Lehrbuch der Theoretischen Physik.* Akademie-Verlag, Berlin, 1979.

[46] Lee, H.-W.: *Theory and application of the quantum phase-space distribution functions.* Phys. Rep., **259**:147–211, 1995.

[47] Leforestier, C., R. H. Bisseling, C. Cerjan, M. D. Feit, R. Friesner, A. Guldberg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karrlein, H.-D. Meyer, N. Lipkin, O. Roncero und R. Kosloff: *A Comparison of Different Propagation Schemes for the Time Dependent Schrödinger Equation.* J. Comput. Phys., **94**:59–80, 1991.

[48] Leonhardt, U.: *State reconstruction of anharmonic molecular vibrations: Morse-oscillator model.* Phys. Rev. A, **55**:3164–3172, 1997.

[49] Leschke, H.: *Functional Integral representations and inequalities for Bose partition functions.* In: *Feynman Path Integrals*, Band 106 der Reihe *Lecture Notes in Physics*, Seiten 435–443. Springer, Berlin, 1979.

[50] Leschke, H.: *Path integral approach to fluctuations in dynamic processes.* In: Haken, H. (Herausgeber): *Chaos and order in nature*, Band 11 der Reihe *Springer Series in Synergetics*, Seiten 156–163, Berlin, 1981. Springer.

[51] Light, J. C., I. P. Hamilton und J. V. Lill: *Generalized discrete variable approximation in quantum mechanics.* J. Chem. Phys., **82**:1400–1409, 1985.

[52] Lill, J. V., G. A. Parker und J. C. Light: *Discrete variable representations and sudden models in quantum scattering theory.* Chem. Phys. Lett., **89**:483–489, 1982.

[53] Lin, W. A. und L. E. Ballentine: *Quantum tunneling and chaos in a driven anharmonic oscillator.* Phys. Rev. Lett., **65**:2927–2930, 1990.

[54] Lin, W. A. und L. E. Ballentine: *Quantum tunneling and regular and irregular quantum dynamics of a driven double-well oscillator.* Phys. Rev. A, **45**:3637–3645, 1992.

[55] Liu, L. und J. T. Muckerman: *Vibrational eigenvalues and eigenfunctions for planar acetylene by wave-packet propagation, and its mode-selective infrared excitation.* J. Chem. Phys., **107**:3402–3416, 1997.

[56] Louisell, W. H.: *Quantum statistical properties of radiation.* John Wiley & Sons, New York, 1973.

[57] Makri, N.: *Feynman path integration in quantum dynamics.* Comp. Phys. Commun., **63**:389–414, 1991.

[58] Makri, N.: *Effective non-oscillatory propagator for Feynman path integration in real time.* Chem. Phys. Lett., **159**:489–498, 1989.

[59] Manz, J.: *Molecular Wavepacket Dynamics: Theory for Experiments 1926 - 1996.* In: Sundström, V. (Herausgeber): *Femtochemistry and Femtobiology.* World Scientific, Singapore, 1997.

[60] Marchioro, II, T. L.: *Corrections to the coherent state path integral: Comments upon a speculation of L. S. Schulman.* J. Math. Phys., **31**:2935–2945, 1990.

[61] Marchioro, II, T. L. und T. L. Beck: *Monte Carlo evaluation of real time coherent state path integrals.* J. Chem. Phys., **96**:2966–2977, 1992.

[62] Meier, C. und V. Engel: *Pump-Probe Ionization Spectroscopy of a Diatomic Molecule: The Sodium Dimer as a Prototype Example.* In: Manz, J. und L. Wöste (Herausgeber): *Femtosecond Chemistry*, Band 1, Kapitel 11, Seiten 369–394. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995.

[63] Mirbach, B. und H. J. Korsch: *Phase space entropy and global phase space structures of (chaotic) quantum systems.* Phys. Rev. Lett., **75**:362–365, 1995.

[64] Morse, P. M. und E. C. G. Stueckelberg: *Diatomic molecules according to the wave mechanics I: Electronic levels of the hydrogen molecular ion.* Phys. Rev., **33**:932–947, 1929.

[65] Negele, J. W. und H. Orland: *Quantum Many-Particle Systems*, Band 68 der Reihe *Frontiers in Physics.* Addison-Wesley Publishing Company, Redwood City, California, 1988.

[66] Neumann, J. v.: *Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik.* Springer, Berlin, 1968.

[67] Perelomov, A.: *Generalized Coherent States and Their Applications.* Springer, Berlin, 1986.

[68] Peskin, U. und N. Moiseyev: *The solution of the time-dependent Schrödinger equation by the (t, t') method: Theory, computational algorithm and applications.* J. Chem. Phys., **99**:4590–4596, 1993.

[69] Press, W. H., S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling und B. P. Flannery: *Numerical Recipes in C.* Cambridge University Press, Cambridge, 1992.

[70] Reed, M. und B. Simon: *Functional Analysis*, Band 1 der Reihe *Methods of Modern Mathematical Physics.* Academic Press, New York, 1972.

[71] Saalfrank, P.: *Stochastic wave packet vs. direct density matrix solution of Liouville-von Neumann equation for photodesorption problems.* Chemical Physics, **211**:265–276, 1996.

[72] Schrödinger, E.: *Der stetige Übergang von der Mikro- zur Makromechanik.* Die Naturwissenschaften, **14**:664–666, 1926.

[73] Schulman, L. S.: *Techniques and Applications of Path Integration.* John Wiley & Sons, New York, 1981.

[74] Stolze, J.: *Convergence properties of coherent state path integrals from statistical mechanics.* J. Chem. Phys., **87**:3630–3633, 1987.

[75] Ting, J. J.-L.: *Driven Morse oscillator: Model for multiphoton dissociation of nitrogen oxide.* J. Phys. B, **27**:1249–1256, 1994.

[76] Wei, G. W., S. C. Althorpe, D. J. Kouri und D. K. Hoffman: *An application of distributed approximating functional-wavelets to reactive scattering.* J. Chem. Phys., **108**:7065–7069, 1998.

[77] Wilcox, R. M.: *Exponential Operators and Parameter Differentiation in Quantum Physics.* J. Math. Phys., **8**:962–982, 1967.

[78] Wolfram, S.: *Mathematica.* Addison-Wesley Publishing Company, Redwood City, California, 1991.

[79] Yukalov, V. I. und E. P. Yukalov: *Asymptotic properties of eigenvalues in variational calculations for double-well oscillators.* J. Phys. A: Math. Gen., **29**:6429–6442, 1996.

[80] Zak, J.: *Discrete Weyl–Heisenberg transforms.* J. Math. Phys., **37**:3815–3823, 1996.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Joachim Stolze danken, dessen Idee zu dieser Arbeit mich davon überzeugt hat meine Promotion in Dortmund anzustreben. Seine ständige Diskussionsbereitschaft war eine große Hilfe, sein Einsatz zur Beschaffung von Personalmitteln war eine große Unterstützung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Förderung des Forschungsvorhabens im Rahmen des Schwerpunktprogrammes „Zeitabhängige Phänomene und Methoden in Quantensystemen der Physik und Chemie". Ebenso danke ich den zahlreichen Mitgliedern des Schwerpunktprogrammes, mit denen ich Gelegenheit hatte zu diskutieren.

Mein besonderer Dank gilt allen Mitgliedern des Lehrstuhls für Theoretische Physik I, die eine ungewöhnlich angenehme Arbeitsatmosphäre ermöglicht haben.

ჰირმით დანქე იხ ჰერნ პროფესორ დოკთორ ჰელლმუთ ქეითერ.

Für kritische Bemerkungen zum Manuskript danke ich Herrn Dipl.-Phys. Klaus Baumgartner, Herrn Dr. Joachim Schmidt-Brauns und Herrn Dipl.-Phys. Gerhard Weinreich.

Я благодарен доктору Татьяне Киселёвой за исправление орфографических ошибок.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei dem Herrn, mit dem ich über drei Jahre das Arbeitszimmer teilen durfte, dafür bedanken, dass es einerseits möglich war konzentriert zu arbeiten, andererseits nicht nur Physikalisches Gesprächsstoff war ;-)